

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 109**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/035** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2015 PCT/EP2015/050769**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110358**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2015 E 15700394 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 3097053**

54 Título: **Procedimiento para la producción de silicio policristalino**

30 Prioridad:

**22.01.2014 DE 102014201096**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.02.2018**

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)  
Hanns-Seidel-Platz 4  
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**FAERBER, STEFAN;  
BERGMANN, ANDREAS;  
PECH, REINER y  
RIESS, SIEGFRIED**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 656 109 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de silicio policristalino

Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de silicio policristalino.

5 Silicio policristalino (abreviado: polisilicio) sirve como material de partida para la producción de silicio monocristalino por medio de extracción en crisol (procedimiento de Czochralski o CZ), o por medio de fusión de zonas (zona de flotación o procedimiento FZ). Este silicio monocristalino se separa en láminas (obleas), y se emplea en la industria de semiconductores para la fabricación de elementos constructivos electrónicos (chips), tras una pluralidad de elaboraciones mecánicas, químicas y quimiomecánicas.

10 No obstante, en especial se requiere silicio policristalino en medida acrecentada para la producción de silicio mono- o multicristalino por medio de procedimiento de estirado o colada, sirviendo este silicio mono- o multicristalino para la fabricación de pilas solares para la fotovoltaica.

15 El silicio policristalino se produce habitualmente por medio del proceso de Siemens. En este caso se calientan en un reactor en forma de campana (el denominado "reactor de Siemens") varas delgadas de silicio mediante paso de corriente directo a temperaturas de superficie de 900-1200°C, y se introduce a través de las toberas de entrada un gas de reacción que contiene un componente que comprende silicio, en especial un silano halogenado, e hidrógeno. En este caso, los silanos halogenados se descomponen en la superficie de las varas delgadas. En este caso precipita silicio elemental de la fase gaseosa sobre las varas delgadas.

20 En este caso, las varas de silicio se mantienen en el reactor por medio de electrodos especiales, que están constituidos generalmente por electrografito altamente puro. En cada caso, dos varas delgadas con diferente polaridad de tensión en los soportes de electrodo se unen con un puente en el otro extremo de la vara delgada para dar un circuito cerrado. A través de los electrodos y sus soportes de electrodo se alimenta energía eléctrica para el calentamiento de las varas delgadas.

Durante la precipitación aumenta el diámetro de las varas delgadas. Al mismo tiempo, el electrodo crece, comenzando en su vértice, en el pie de vara de las varas de silicio.

25 Como material para los electrodos se emplea principalmente grafito, ya que se dispone de grafito en pureza muy elevada, y éste es químicamente inerte en las condiciones de precipitación. Además, el grafito tiene una resistencia específica muy reducida.

Tras la consecución de un diámetro teórico deseado de las varas de silicio se concluye el proceso de precipitación, se enfrían y se desmontan las varas de silicio recocidas.

30 A continuación, los pares de varas de polisilicio obtenidas, en forma de U, se recortan habitualmente del lado del electrodo y del puente, y se desmenuzan en fragmentos. El desmenuzado se efectúa por medio de una trituradora, por ejemplo con una trituradora de mandíbulas. Tal trituradora se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP 1 338 682 A2. En caso dado, previamente se efectúa un desmenuzado previo por medio de un martillo.

35 Habitualmente, de manera previa se retira el electrodo de grafito. El documento EP 2 479 142 A1 da a conocer la extracción a al menos 70 mm del extremo del lado del electrodo de la vara. Esto debe conducir a una menor concentración de materiales ajenos, como cromo, hierro, níquel, cobre y cobalto, en el interior de los fragmentos de silicio generados. La extracción se efectúa mediante una herramienta de corte, por ejemplo por medio de una sierra de rotación. Sin embargo, en este procedimiento se pierde una cantidad considerable de silicio policristalino.

40 No obstante, también son conocidos procedimientos en los que el extremo separado de la vara, que contiene silicio y grafito, se trata químicamente corroyéndose el grafito o transformándose el mismo en una forma de polvo, que se puede separar fácilmente del polisilicio. En este caso se produce una pieza de vara que está exenta de grafito y se puede elaborar adicionalmente. Sin embargo, existe el peligro de contaminar el silicio policristalino en este caso. Tales procedimientos se describen en los documentos CN 101691222 B, CN 101974784 A, CN 102121106 A y CN 45 102211773 A.

En el documento CN202358922 U se intenta evitar un crecimiento del electrodo en el pie de vara mediante una construcción apropiada de electrodo y soporte de electrodo. Esto debe conducir a un rendimiento elevado de silicio policristalino.

Por lo tanto, también existe la tarea de extraer el electrodo completamente y obtener de este modo la menor

contaminación posible de silicio policristalino. Además, el procedimiento debe asegurar una productividad elevada y un rendimiento máximo en silicio policristalino.

La tarea se soluciona mediante un procedimiento para la producción de silicio policristalino, que comprende

- 5 a) precipitación de silicio policristalino por medio de CVD sobre al menos un cuerpo soporte en forma de U, que se calienta mediante paso de corriente directa a una temperatura a la que el silicio policristalino precipita sobre el cuerpo soporte, mediante lo cual se produce al menos un par de varas de silicio policristalinas en forma de U, estando unido el cuerpo soporte a un electrodo de grafito en sus extremos libres respectivamente, y abasteciéndose éste de corriente de este modo;
- 10 b) desmontaje de al menos un par de varas de silicio policristalinas del reactor,
- c) eliminación de restos de grafito de los extremos del lado del electrodo de al menos dos varas de silicio policristalinas de al menos un par de varas de silicio policristalinas;
- d) desmenuzado de al menos dos varas de silicio policristalinas para dar piezas de vara o para dar fragmentos;

caracterizado porque los restos de grafito de los extremos del lado del electrodo de al menos dos varas de silicio policristalinas se desprenden respectivamente por medio de al menos un impulso mecánico.

- 15 Las formas preferentes de realización del procedimiento se pueden extraer de las reivindicaciones dependientes.

La precipitación se efectúa como se explica en la descripción del estado de la técnica. El desmontaje de los pares de varas se puede efectuar por medio de una grua, unas pinzas, o similares.

Las varas de silicio se desmenuzan para dar piezas de vara o fragmentos.

- 20 En el desmenuzado para dar piezas de vara, tras eliminación de restos de grafito de los extremos de lado del electrodo de las varas se puede separar una o varias piezas de vara de uno o ambos extremos de las varas.

Es especialmente preferente desmenuzar las varas de silicio en fragmentos. El desmenuzado de las varas de silicio en fragmentos se efectúa preferentemente por medio de una trituradora de mandíbulas o cilindros. En caso dado se efectúa anteriormente un desmenuzado previo por medio de herramientas de corte apropiadas.

- 25 El desprendimiento de los restos de grafito se efectúa preferentemente con una herramienta de impacto, de modo especialmente preferente con un martillo. El área de impacto de la herramienta de impacto, por ejemplo de la cabeza del martillo, comprende un metal duro pobre en contaminación, o una cerámica pobre en abrasión, como carburo de wolframio, carburo de titanio, carburo de cromo, carburo de molibdeno, carburo de vanadio, carburo de níquel o carburo de silicio.

- 30 La energía de impacto aplicada en al menos un impulso mecánico asciende preferentemente a 20 J a lo sumo, de modo especialmente preferente a 10 J a lo sumo. Preferentemente, la energía de impacto se determina por medio de sensores de presión apropiados. Del mismo modo es posible calcular la energía de impacto a partir de la velocidad y la masa de la herramienta de impacto, determinándose la velocidad final de la herramienta de impacto, por ejemplo, por medio de una cámara.

- 35 Tras el desprendimiento de restos de grafito, las varas de silicio presentan preferentemente una contaminación superficial con Fe, Cr, Ni, W, Ti y Co en suma de menos de 250 pptw.

La determinación de metales en la superficie se efectúa según ASTM F 1724-96 mediante desprendimiento químico de la superficie de silicio y subsiguiente análisis de la disolución desprendida por medio de ICPMS (inductively-coupled-plasma mass-spectrometry).

- 40 El impulso mecánico se efectúa preferentemente en una distancia de un máximo de 50 mm del extremo del lado del electrodo de la vara de silicio. Es especialmente preferente una distancia de un máximo de 20 mm, de modo muy especialmente preferente un máximo de 10 mm. La distancia debía ascender al menos a 5 mm.

El desprendimiento de restos de grafito se efectúa preferentemente en una cámara estéril.

- 45 Durante el desprendimiento de restos de grafito, la vara residual (distancia del extremo del lado del electrodo mayor que 50 mm si se efectúa impulso mecánico a menos de 50 mm de distancia) está cubierta con un saco de material sintético. En esta constelación se obtienen resultados especialmente buenos respecto a la contaminación de la vara. La contaminación de la vara de silicio con metales de superficie Fe, Cr y Ni asciende en suma a un máximo de 30 pptw, de modo especialmente preferente a un máximo de 10 pptw.

## ES 2 656 109 T3

El desprendimiento de restos de grafito se efectúa preferentemente por medio de dos impulsos mecánicos.

La energía de impacto aplicada en el primer impulso mecánico asciende preferentemente a 20 J como máximo, y se efectúa a una distancia de un máximo de 30 mm del extremo del lado del electrodo de la vara de silicio.

- 5 La energía de impacto aplicada en el segundo impulso mecánico asciende preferentemente a 10 J como máximo, y se efectúa a una distancia de un máximo de 30 mm del extremo del lado del electrodo de la vara de silicio.

Alternativamente, en lugar del primer impulso mecánico se pueden efectuar varios impactos con una energía de impacto de aproximadamente 2 J en cada caso.

Alternativamente, en lugar del segundo impulso mecánico se pueden efectuar varios impactos con una energía de impacto de aproximadamente 1 J en cada caso.

- 10 El desprendimiento de restos de grafito se efectúa preferentemente en separación física de los pasos de proceso subsiguientes, en especial del desmenuzado de las varas en fragmentos. Esto se puede realizar también aislándose el lugar de trabajo en el que se efectúa el desprendimiento de restos de grafito, a modo de ejemplo mediante elementos de pared o cortinas apropiadas.

- 15 Los impulsos mecánicos para el desprendimiento de restos de grafito se efectúan preferentemente en un ángulo de menos de 45° respecto al eje de la vara, estando dispuesto el eje de la vara horizontalmente. Se ha mostrado que de este modo se posibilita una separación más selectiva de restos de grafito con baja contaminación. Para el personal, esto significa una seguridad aumentada cuando la vara se rompe de manera definida.

- 20 De modo especialmente preferente, la vara se sitúa en un soporte apropiado, encontrándose un punto de apoyo a una distancia de menos de 500 mm, de modo especialmente preferente menos de 300 mm, de modo muy especialmente preferente menos de 100 mm del extremo del lado del electrodo de la vara.

El desprendimiento de restos de grafito se efectúa preferentemente mientras que el par de varas de silicio, al menos uno, se encuentra en un medio auxiliar de desmontaje. Un medio auxiliar de desmontaje comprende un cuerpo con una pared externa y una pared interna, que envuelve completamente al par de varas, retirándose el cuerpo del reactor, junto con el par de varas envuelto por éste, por medio de una grúa, una tracción de cable o unas pinzas.

- 25 El cuerpo está dimensionado preferentemente de modo que su longitud corresponde al menos a la altura del par de varas vertical. Su anchura asciende preferentemente al menos a la anchura de un par de varas de silicio en forma de U (fragmentos de silicio + diámetro de vara). Su anchura asciende preferentemente al menos a 200 mm, de modo especialmente preferente al menos 300 mm.

- 30 El cuerpo presenta preferentemente una pared interna constituida por acero. La pared interna del cuerpo puede estar revestida con un polímero. El cuerpo está constituido preferentemente por acero, por lo tanto presenta una camisa de acero. Es especialmente preferente una realización que prevea un cuerpo con una pared interna de acero no revestida, estando revestido el par de varas de silicio con un saco de material sintético durante el desmontaje. Alternativamente a la pared de acero no revestida, en combinación con un saco de material sintético, también es preferente en especial una forma de realización del cuerpo a partir de un metal duro pobre en contaminación o una cerámica pobre en abrasión (por ejemplo carburo de wolframio, carburo de titanio, carburo de cromo, carburo de molibdeno, carburo de vanadio y carburo de níquel, carburo de silicio).

- 35 También es preferente el empleo de un cuerpo que contiene una pared interna de acero, estando parcial o completamente revestida la pared interna del cuerpo con tal metal duro pobre en contaminación o con una cerámica pobre en abrasión.

- 40 Del mismo modo es preferente que el cuerpo esté constituido por un material sintético flexible pero estable. En este caso, se ofrecen como posibles materiales material sintético compuesto de fibras, constituido por una poliamida aromática (fibras de aramida), o por un poliéster, como policarbonato y tereftalato de polietileno. Son igualmente posibles materiales de carbono o componentes de carbono, o materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio (GFK).

- 45 La extracción del propio par de varas de silicio se puede efectuar con ayuda de un dispositivo de grúa, una tracción de cable, o sistemas comparables.

Preferentemente, el cuerpo comprende en cada caso una compuerta cerrable a mano o por medio de un mecanismo mecánico o eléctrico, en uno o varios orificios del cuerpo. Tras la extracción de las varas del reactor, se puede efectuar el desprendimiento de los restos de grafito, mientras que el par de varas se encuentra aún en el cuerpo.

Con este fin, el par de varas se levanta del medio auxiliar de desmontaje, a modo de ejemplo, por medio de unas pinzas, de modo que cada pie de vara sobresalga menos de 500 mm, de modo especialmente preferente menos de 300 mm, y de modo muy especialmente preferente menos de 100 mm del orificio del medio auxiliar de desmontaje. En esta constelación se efectúa entonces el desprendimiento de restos de grafito de las varas, estando cubiertas por un saco de material sintético al menos las partes de las varas que no sobresalen del orificio del medio auxiliar de desmontaje.

En este caso se asegura preferentemente que no se produzca un contacto entre saco de material sintético y restos de grafito. Por lo tanto, el saco de material sintético termina preferentemente a una distancia de al menos 5 mm de los restos de grafito. De este modo se puede evitar que el saco de material sintético se contamine por los restos de grafito.

Preferentemente se emplea un carro, que se puede aproximar al medio auxiliar de desmontaje. El carro está configurado preferentemente de modo que se pueda colocar por debajo del extremo del lado del electrodo de las varas, mientras que las varas se encuentran aún en el medio auxiliar de desmontaje. El carro está revestido preferentemente con un material pobre en contaminación, como silicio o material sintético. El carro comprende preferentemente una caja de recogida para material desprendido. De modo muy especialmente preferente, el carro comprende una placa separadora, por ejemplo una rejilla o un tamiz, por debajo de los extremos del lado del electrodo de las varas de silicio. En este caso, los fragmentos más gruesos se recogen en la placa separadora, mientras que los fragmentos menores caen a través de la placa separadora y aterrizan en la caja de recogida. Esto posibilita clasificar visualmente los fragmentos mayores respecto a restos de grafito presentes.

Preferentemente, tras el desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor, y antes del desmenuzamiento de las varas de silicio policristalinas desmontadas en fragmentos, el silicio policristalino presente en forma de vara se clasifica en al menos dos clases de calidad por medio de al menos una característica, alimentándose estas clases de calidad, al menos dos, a pasos de elaboración subsiguiente separados.

Por lo tanto, la invención prevé también efectuar una clasificación en al menos dos clases de calidad a partir de las varas de silicio desmontadas. Esta clasificación se efectúa antes del desmenuzamiento de las varas en fragmentos. Ésta se efectúa preferentemente tras el desprendimiento del electrodo de grafito. No obstante, también es preferente efectuar una clasificación tras el desmenuzamiento de las varas en fragmentos.

En el caso de la característica de clasificación se puede tratar de la característica "contaminación de la superficie o del volumen".

En este caso se puede clasificar según contaminación superficial de las varas o los fragmentos con metales, no metales o composiciones, según contaminación del volumen de las varas o los fragmentos con metales, no metales o composiciones, así como según contaminación de la superficie de las varas o fragmentos con polvo (por ejemplo polvo de silicio), o según contaminaciones de las citadas características.

En el caso de la característica de clasificación se puede tratar de una característica identificable ópticamente.

Preferentemente se efectúa una clasificación respecto a la presencia de restos de grafito en las varas. Las varas con restos de grafito se transportan preferentemente en una unidad de transporte diferente que las varas sin restos de grafito para la elaboración subsiguiente. Esto reduce el peligro de arrastre respecto a restos de grafito.

También es preferente efectuar una clasificación tras el desmenuzamiento de las varas en fragmentos. En especial es preferente clasificar según la característica "distancia del extremo del lado del electrodo de la vara". De modo especialmente preferente se clasifican fragmentos en al menos dos fracciones, que son diferenciables según tal característica. En la práctica, de este modo se puede lograr que a partir de una vara se generen al menos dos piezas de vara, presentando una pieza de vara la característica "distancia del electrodo < 1000 mm", y la otra pieza de vara la característica "distancia del electrodo > 1000 mm". Ambas piezas de vara se desmenuzan por separado, de modo que los fragmentos generados por separado están igualmente clasificados según esta característica. Las piezas de vara, al menos dos, y las fracciones de pedazos generadas a partir de las mismas, al menos dos, pueden presentar una diferente contaminación con materiales ajenos. Éstas se pueden alimentar a diferentes pasos de elaboración.

#### Ejemplo comparativo

En el efecto comparativo se efectuó el procedimiento descrito en el documento EP 2 479 142 A1. Se cortaron 70 mm del extremo del lado del electrodo de la vara. En este caso, respecto al par de varas completo resultaba un rendimiento de aproximadamente un 80 %. La contaminación de la superficie de corte con Fe, Cr, Ni, W y Co ascendía en suma a 1,3 ppm. Esto hace necesaria una purificación de la superficie de la vara, antes de poder desmenuzar la vara en fragmentos.

Ejemplo

En el ejemplo se efectuó un desprendimiento de restos de grafito por medio del procedimiento según la invención. Se efectuó respectivamente un impulso mecánico con un martillo, variándose la energía de impacto aplicada (10 J, 5 J, 3 J, 2 J, 1 J) y la distancia del extremo del lado del electrodo de la vara ascendía respectivamente a 50 mm.

- 5 La contaminación con Fe, Cr, Ni, W y Co en la superficie es claramente más reducida que en el ejemplo comparativo. Los rendimientos aumentan. No es necesaria una purificación de las varas.

La tabla 1 muestra una sinopsis de los resultados.

Tabla 1

	Rendimiento	Contaminación superficie en	Presencia de grafito en el desmenuzado	Purificación necesaria
Ejemplo comparativo	< 85%	1,3 ppm	Baja	Si
Impulso mecánico 10J	> 85%	200 pptw	Baja	Opcional
Impulso mecánico 5J	> 90%	105 pptw	Baja	No
Impulso mecánico 3J	> 95%	81 pptw	Baja; con placa separadora: muy baja	No
Impulso mecánico 2J	> 98%	56 pptw	Muy baja; con placa separadora: 0	No
Impulso mecánico 1J	> 99%	20 pptw	0	No

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la producción de silicio policristalino, que comprende

- 5 a) precipitación de silicio policristalino por medio de CVD sobre al menos un cuerpo soporte en forma de U, que se calienta mediante paso de corriente directa a una temperatura a la que el silicio policristalino precipita sobre el cuerpo soporte, mediante lo cual se produce al menos un par de varas de silicio policristalinas en forma de U, estando unido el cuerpo soporte a un electrodo de grafito en sus extremos libres respectivamente, y abasteciéndose éste de corriente de este modo;
- 10 b) desmontaje de al menos un par de varas de silicio policristalinas del reactor,
- c) eliminación de restos de grafito de los extremos del lado del electrodo de al menos dos varas de silicio policristalinas de al menos un par de varas de silicio policristalinas;
- d) desmenuzado de al menos dos varas de silicio policristalinas para dar piezas de vara o para dar fragmentos;

caracterizado porque los restos de grafito de los extremos del lado del electrodo de al menos dos varas de silicio policristalinas se desprenden respectivamente por medio de al menos un impulso mecánico.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ascendiendo una energía de impacto aplicada en al menos un impulso mecánico a lo sumo a 20 J.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según la reivindicación 2, efectuándose al menos un impulso mecánico en cada caso a una distancia de un máximo de 50 mm de cada uno de los extremos del lado del electrodo de las varas de silicio policristalinas.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, efectuándose el desprendimiento de restos de grafito por medio de dos impulsos mecánicos, ascendiendo una energía de impacto aplicada en el primer impulso mecánico a lo sumo a 20 J, y efectuándose a una distancia de un máximo de 30 mm de cada uno de los extremos del lado del electrodo de las varas de silicio policristalinas, y ascendiendo una energía de impacto aplicada en el segundo impulso mecánico a lo sumo a 10 J, y efectuándose a una distancia de un máximo de 30 mm de cada uno de los extremos del lado del electrodo de las varas de silicio policristalinas.

25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, efectuándose los impulsos mecánicos para el desprendimiento de los restos de grafito respectivamente en un ángulo menor que 45° respecto al eje de vara de las varas de silicio policristalinas, estando dispuesto horizontalmente el eje de vara.

30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, efectuándose el desmontaje de al menos un par de varas de silicio policristalinas del reactor por medio de un cuerpo con una pared externa y una pared interna, que envuelve completamente el par de varas de silicio policristalinas, retirándose el cuerpo del reactor junto con el par de varas de silicio policristalinas envuelto por el mismo por medio de una grúa, una tracción de cable o unas pinzas, no teniendo ningún contacto con la pared interna los extremos del lado del electrodo de las varas de silicio policristalinas.

35 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, presentando el cuerpo un orificio que sobresale o se eleva del cuerpo a través del par de varas de silicio policristalinas, al menos uno, tras la extracción del reactor, de modo que cada vara de silicio policristalina del par de varas de silicio policristalinas sobresale del orificio del cuerpo a lo sumo en 500 mm de su longitud, eliminándose a continuación los restos de grafito de los extremos del lado del electrodo de al menos dos varas de silicio policristalinas.

40 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, estando revestidas las varas de silicio policristalinas al menos parcialmente por un saco de material sintético durante la extracción de restos de grafito de los extremos del lado del electrodo de las varas de silicio policristalinas.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, estando revestidas las varas de silicio policristalinas con un saco de material sintético respectivamente hasta una distancia de al menos 5 mm de los extremos del lado del electrodo de las varas de silicio policristalinas.