

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 489**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/035** (2006.01)

**G01N 29/00** (2006.01)

**G01N 21/00** (2006.01)

**B02C 23/08** (2006.01)

**C23C 16/01** (2006.01)

**C23C 16/24** (2006.01)

**C23C 16/56** (2006.01)

**G01N 29/09** (2006.01)

**H01L 31/028** (2006.01)

**H01L 31/0368** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2014 PCT/EP2014/055837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173596**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2014 E 14714215 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2989052**

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

30 Prioridad:

**22.04.2013 DE 102013207251**

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

**02.08.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KERSCHER, MICHAEL;  
PECH, REINER y  
SANDNER, ARMIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 677 489 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

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de silicio policristalino.

5 Silicio policristalino (abreviado: polisilicio) sirve como material de partida para la producción de silicio monocristalino para semiconductores según el procedimiento de Czochralski (CZ) o de fusión de zonas (FZ), así como para la preparación de silicio mono- o multicristalino según diversos procedimientos de estirado o colada para la producción de pilas solares para la fotovoltaica.

10 El silicio policristalino se produce habitualmente por medio del procedimiento de Siemens. En este procedimiento se calientan cuerpos soporte en un reactor en forma de campana ("reactor de Siemens"), habitualmente varas filamentosas delgadas de silicio, mediante paso de corriente directa, y se introduce un gas de reacción que contiene hidrógeno y uno o varios componentes que contienen silicio.

Habitualmente se emplea como componente que contiene silicio triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ , TCS) o una mezcla de triclorosilano con diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , DCS) y/o con tetraclorosilano ( $\text{SiCl}_4$ , STC). También es conocido el empleo de monosilano ( $\text{SiH}_4$ ).

15 Las varas filamentosas se introducen verticalmente en electrodos que se encuentran en el fondo del reactor, a través de los cuales se efectúa la conexión al abastecimiento de corriente.

En las varas filamentosas calentadas y el puente horizontal precipita polisilicio altamente puro, mediante lo cual su diámetro crece con el tiempo.

20 Tras enfriamiento de las varas se abre la campana del reactor y se extraen las varas a mano o con ayuda de dispositivos especiales, los denominados auxiliares de desmontaje para la elaboración subsiguiente, o bien para el almacenaje intermedio.

Tanto el almacenaje como también la elaboración subsiguiente, sobre todo un desmenuzamiento de las varas, una clasificación y un envasado de fragmentos rotos, se efectúan generalmente bajo condiciones ambientales especiales en cámaras climatizadas, lo que impide una impurificación del producto.

25 Sin embargo, entre el momento de la apertura del reactor y hasta el almacenaje, o bien la elaboración subsiguiente, el material precipitado está expuesto a influencias ambientales, en especial partículas de polvo.

Morfología y microestructura de la vara creciente se determinan por medio de los parámetros del proceso de precipitación.

30 La morfología de las varas precipitadas puede variar de material compacto y liso (como se describe, por ejemplo, en el documento US 6,350,313 B2) a muy poroso y áspero (como se describe, a modo de ejemplo, en el documento US2010/219380 A1).

35 En la producción de varas de silicio policristalinas (con diámetro >100 mm) en los reactores de Siemens, según el estado de la técnica se puede observar con relativa frecuencia que las varas presenten zonas con superficie muy rugosa ("popcorn"). Estas zonas rugosas se deben separar del material restante, habitualmente mediante control visual tras la rotura, y adquirir a precios sensiblemente menores que la vara de silicio restante.

El aumento de los parámetros básicos en la precipitación (temperatura de las varas, flujo específico, concentración) conduce generalmente al aumento de la velocidad de precipitación, y de este modo a la mejora de la rentabilidad del proceso de precipitación.

40 Sin embargo, cada uno de estos parámetros están sujetos a límites naturales, en cuyo exceso se interfiere en el proceso de producción (según configuración del reactor empleado, los límites se presentan con cierta diferencia).

Por ejemplo, si la concentración del componente que contiene silicio se selecciona demasiado elevada, en caso dado se produce una precipitación en fase gaseosa homogénea.

45 Una temperatura de vara demasiado elevada puede conducir a que la morfología de las varas de silicio a precipitar no sea suficientemente compacta para poner a disposición del flujo de corriente, ascendente con el diámetro de vara creciente, un área de sección transversal suficiente.

En este caso, una densidad de corriente que aumenta demasiado puede ocasionar la fusión de silicio.

En el caso de varas con gran diámetro (a partir de 120 mm), la selección de temperaturas es aún más crítica, ya que, incluso de morfología compacta, el silicio se puede licuar en el interior de la vara (debido a las altas diferencias de temperatura entre la superficie y el centro de la vara).

- 5 También los requisitos en el producto por parte de clientes de semiconductores e industria solar limitan los intervalos de parámetros de proceso.

De este modo, por ejemplo para aplicaciones FZ se requieren varas de silicio que estén sensiblemente exentas de grietas, poros, fugas, brechas, etc, y sean de este modo densas y sólidas. Además, para un mayor rendimiento en el caso de estiramiento FZ, éstas presentarán preferentemente una microestructura especial. Tal material y el procedimiento para su producción se describen, a modo de ejemplo, en el documento US2008/286550 A1.

Para la producción de varas recargables y los denominados cutrods, que se emplean principalmente en el procedimiento CZ para el aumento del grado de llenado de crisol, se requieren igualmente varas crudas de silicio policristalinas exentas de grietas y pobres en tensión.

- 15 Sin embargo, para la mayor parte de aplicaciones, las varas de silicio policristalinas se rompen en pequeños fragmentos, que se clasifican habitualmente según tamaños a continuación.

A modo de ejemplo, en el documento US 2007/235574 A1 se describe un procedimiento y un dispositivo para el desmenuzado y la clasificación de polisilicio.

El documento EP 1895297 A1 da a conocer un control ultrasónico en cuerpos moldeados de polisilicio, con el que se pueden detectar defectos en el volumen del cuerpo moldeado. En el caso de los cuerpos moldeados se trata de varas o fragmentos de varas. Mediante el procedimiento se pueden analizar cuerpos moldeados cilíndricos y cónicos respecto a defectos materiales para un proceso de fusión FZ.

El documento US 2009081108 A1 da a conocer un banco de trabajo para la clasificación manual de silicio policristalino según tamaño y calidad. En este caso se implementa un sistema de ionización para neutralizar cargas electrostáticas mediante ionización activa del aire. Los ionizadores llenan de iones el aire de la cámara estéril, de manera que se eliminan cargas estáticas en aislantes y conductores sin toma de tierra.

El documento US 2007235574 A1 da a conocer un dispositivo para el desmenuzado y la clasificación de silicio policristalino, que comprende una instalación de alimentación para una fracción grosera de polisilicio en una instalación trituradora, la instalación trituradora y una instalación de separación para la clasificación de la fracción de polisilicio, caracterizado por que el dispositivo está provisto de un control, que posibilita un ajuste variable de al menos un parámetro de triturado en la instalación trituradora y/o al menos un parámetro de clasificación en la instalación de clasificación. Una vara de polisilicio se coloca en la mesa de triturado del desmenuzador previo. En la mesa de triturado se efectúa un control de calidad visual de la vara respecto a cuerpos ajenos, sedimentos y morfología de superficie. La vara se coloca en un tobogán de triturado, que transporta la vara automáticamente a la cámara de triturado.

- 35 En la elaboración a fragmentos se aceptan varas con grietas y otros defectos materiales como material de partida.

No obstante, la morfología de varas policristalinas, así como fragmentos producidos a partir de las mismas, tiene una fuerte influencia sobre el rendimiento del producto. Habitualmente, una morfología porosa y rugosa tiene un efecto negativo sobre el comportamiento de cristalización.

- 40 Se ve especialmente afectado el complejo procedimiento CZ, en el que no se pudieron emplear fragmentos porosos y rugosos debido a los rendimientos inaceptables desde el punto de vista económico.

Otros procedimientos de cristalización (por ejemplo la colada de bloques, empleada con la mayor frecuencia para la producción de pilas solares) son menos sensibles a la morfología. En este caso, la influencia negativa del material poroso y rugoso se puede compensar económicamente mediante sus menores costes de producción.

- 45 Es problemático que, en la producción de material compacto, también se formen a veces partes porosas en la zona de los lados superiores de la vara. No obstante, en el caso de aplicaciones de clientes complejas, no son deseables partes de vara porosas, de modo que las curvas operativas del reactor se deben planear "más conservadoras" de lo que realmente necesario, para evitar también las últimas partes porosas.

Por otra parte, en la producción de silicio poroso se producen también proporciones compactas en las partes

inferiores de las varas, así como en las partes de varas orientadas a la pared del reactor.

5 Determinadas partes de vara están parcialmente más contaminadas con impurezas que otras. El documento EP 2479142 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de un fragmento de silicio policristalino, que comprende precipitación de silicio policristalino sobre un cuerpo soporte en un reactor, extracción de la vara de silicio policristalino del reactor, así como desmenuzamiento de la vara de silicio en fragmentos de silicio, eliminándose al menos 70 mm del extremo de electrodo de la vara de silicio policristalina antes del desmenuzamiento. Por lo tanto, antes del desmenuzamiento de la vara en fragmentos se separa una parte de la vara. Los fragmentos obtenidos mediante desmenuzamiento de la vara restante presentan un bajo contenido en cromo, hierro, níquel, cobre y cobalto.

De esta problemática resulta la tarea de la invención.

10 La tarea se soluciona mediante un procedimiento para la producción de silicio policristalino, que comprende precipitación de silicio policristalino en cuerpos soporte que se encuentran en al menos un reactor, mediante lo cual se obtienen varas de silicio policristalinas, desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor, al menos uno, desmenuzamiento de las varas de silicio policristalinas desmontadas en fragmentos, caracterizado por que, tras el desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor, al menos uno, 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 desmenuzamiento separados.

La invención prevé efectuar una clasificación en al menos dos clases de calidad en las varas de silicio desmontadas. Esta clasificación se efectúa antes del desmenuzamiento de las varas en fragmentos.

20 En el ámbito de la invención, se debe entender por desmenuzamiento en fragmentos el paso de desmenuzamiento inmediatamente antes del envasado de silicio policristalino o de un paso de purificación previo al envasado.

En el desmenuzamiento en fragmentos resultan tamaños de fragmento que se pueden asignar a las siguientes clases de tamaños, que están definidas en cada caso como máxima distancia entre dos puntos en la superficie de un fragmento de silicio (= longitud máxima):

25 Tamaño de rotura 0 [mm] 1 a 5;

Tamaño de rotura 1 [mm] 4 a 15;

Tamaño de rotura 2 [mm] 10 a 40;

Tamaño de rotura 3 [mm] 20 a 60;

Tamaño de rotura 4 [mm] 45 a 120;

30 Tamaño de rotura 5 [mm] 90 a 200

Tamaño de rotura 6 [mm] 130 a 400

35 Una rotura de las varas de silicio policristalinas en partes de vara o una eliminación de una superficie de una vara de silicio policristalina, o la extracción de una muestra de la vara de silicio con fines analíticos, en especial para la investigación respecto a una característica de clasificación, no se debe entender como desmenuzamiento de la vara de silicio policristalina en el ámbito de la invención.

La clasificación en al menos dos clases de calidad se puede efectuar respecto a las varas de silicio policristalinas extraídas solo de un reactor. No obstante, también es preferente observar varios reactores y clasificar las varas de silicio policristalinas de estos reactores.

40 Como diferentes clases de producto se pueden registrar también diferentes tamaños de rotura, de modo que, por ejemplo, un paso de desmenuzamiento significa "desmenuzamiento a tamaño de rotura 5", otro paso de desmenuzamiento diferente significa "desmenuzamiento a tamaño de rotura 3").

La clasificación puede prever que se asignen varas completas a determinadas clases de calidad.

También puede estar previsto asignar partes separadas de varas a determinadas clases de calidad.

Del mismo modo, un medio de transporte cargado con silicio se puede asignar a una determinada clase de calidad por medio de una muestra aleatoria extraída del medio de transporte.

5 Las características de clasificación indicadas a continuación se aplican preferentemente por separado o en todas las combinaciones posibles.

En el caso de la característica de clasificación se puede tratar de la característica "posición del silicio en la vara".

En el caso de la característica de clasificación se puede tratar de la característica "posición de la vara en el reactor".

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

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

10 En este caso se puede tratar de una característica mensurable mecánicamente, seleccionada a partir del grupo constituido por dureza de las varas, o bien partes de varas, resistencia a la flexión de las varas, o bien partes de varas, resistencia a la tracción de las varas, o bien partes de varas, estabilidad a presión de las varas, o bien partes de varas, estabilidad al cizallamiento de las varas, o bien partes de varas, sonido de las varas, o bien partes de varas tras excitación mecánica, frecuencia de oscilación propia de las varas, o bien partes de varas, comportamiento de rotura de las varas, o bien partes de varas, espontáneamente o en la rotura con diversos métodos (mecánico, 15 térmico, eléctrico), tensiones dentro de la vara, o bien partes de varas, y momento de inercia de las varas, o bien partes de varas, y combinaciones de las citadas características.

20 Del mismo modo se puede tratar de una característica mensurable por vía electromagnética/nuclear, seleccionada a partir del grupo constituido por conductividad térmica de las varas, o bien partes de varas, resistencia eléctrica de las varas, o bien partes de varas, permeabilidad electromagnética de las varas, o bien partes de varas, índice de refracción de las varas, o bien partes de varas para ondas electromagnéticas, índice de refracción de las varas, o bien partes de varas para ondas acústicas, infrasonicas o ultrasónicas, color de las varas, o bien partes de varas, espectro de absorción de las varas, o bien partes de varas, espectro de emisión de las varas, o bien partes de varas tras excitación (por ejemplo térmica, eléctrica, óptica) o en "estado real", comportamiento de difracción de rayos X de 25 las varas, o bien partes de varas, comportamiento de absorción de rayos X de las varas, o bien partes de varas, comportamiento de difracción de neutrones de las varas, o bien partes de varas, comportamiento de absorción de neutrones de las varas, o bien partes de varas, comportamiento de resonancia de espín nuclear de las varas, o bien partes de varas, capacidad eléctrica de las varas, o bien partes de varas, inductividad electromagnética de las varas, o bien partes de varas, magnetización de las varas, o bien partes de varas, momento magnético de las varas, o bien partes de varas, susceptibilidad magnética de las varas, o bien partes de varas, radioactividad de las varas, o bien partes de varas, composición isotópica de las varas, o bien partes de varas, activabilidad de neutrones de las varas, o bien partes de varas, brillo de las varas, o bien partes de varas, reflectividad de la superficie de las varas, o bien partes de varas, para diferentes longitudes de onda de radiación electromagnética, reflectividad de superficies de 30 rotura de las varas, o bien partes de varas, para diferentes longitudes de onda de radiación electromagnética, coeficiente de transmisión térmica de la superficie, o bien superficie de rotura de las varas, o bien partes de varas, impedancia de las varas, o bien partes de varas, para ondas electromagnéticas o acústicas de diferentes frecuencias, y polarizabilidad eléctrica de las varas, o bien partes de varas, y permisividad eléctrica de las varas, o bien partes de varas, y combinaciones de las citadas características.

40 La característica mensurable se puede seleccionar además a partir del grupo constituido por manchas en la superficie de las varas, o bien partes de varas, deformaciones superficiales de las varas, o bien partes de varas, estructura superficial de las varas, o bien partes de varas, grosor de las varas, o bien partes de varas, forma de las varas, o bien partes de varas, longitud de las varas, peso de las varas, o bien partes de varas, porosidad de las varas, o bien partes de varas, densidad de las varas, o bien partes de varas, y apariencia de las varas, o bien partes de varas (impresión de calidad óptica personal), y combinaciones de las citadas características.

45 En el caso de la característica de clasificación se puede tratar, a modo de ejemplo, del diámetro de vara.

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

En este caso se puede clasificar según contaminación superficial de las varas, o bien partes de varas con metales, no metales o composiciones, según contaminación del volumen de las varas, o bien partes de varas con metales,

no metales o composiciones, así como según contaminación de la superficie de las varas, o bien partes de varas con polvo (por ejemplo polvo de silicio), o según contaminaciones de las citadas características.

5 Otras características de clasificación preferentes son temperatura del aire y composición (incluyendo impurezas) en el desmontaje de la vara y en el momento hasta la clasificación, estado del reactor de precipitación tras precipitación (hermeticidad, sedimentos con diversas sustancias), contacto eventual de las varas, o bien partes de varas con materiales ajenos.

10 También la estructura cristalina de las varas, o bien partes de varas, el tamaño, tipo, forma de cristalita y la disposición en zonas dentro o en la superficie de varas, o bien partes de varas, la capa límite de las varas filamentosas con el silicio precipitado (color, forma, grosor y composición de una capa intermedia existente eventualmente, fortaleza de la unión, etc), así como la presencia o ausencia de cavidades (por ejemplo rellenas de gas) dentro de las varas, o bien partes de varas, y combinaciones de las citadas características, son características de clasificación apropiadas.

15 Finalmente, también se puede clasificar según el comportamiento de reacción de las varas, o bien partes de varas con diferentes productos químicos, el olor de las varas, o bien partes de varas, así como la emisión de partículas de las varas, o bien partes de varas.

Preferentemente, la invención prevé también separar una parte de la vara de silicio para clasificar esta parte por medio de una característica de clasificación, por ejemplo mediante eliminación de la superficie o desmenuzado de la vara en fragmentos gruesos.

20 De modo especialmente preferente, tras el desmenuzado en fragmentos se efectúa adicionalmente una clasificación de los fragmentos por medio de al menos una característica de clasificación seleccionada a partir del grupo constituido por porosidad, grietas, orificios, manchas, diámetro y forma de vara.

También es preferente clasificar antes y durante la precipitación. Como ya se ha mencionado, es preferente considerar varios reactores y clasificar las varas de silicio policristalinas a partir de estos reactores.

25 Características de clasificación apropiadas antes de la precipitación son gases de reacción (impurezas con metales, no metales o gases ajenos) y las varas filamentosas empleadas (grosor, forma, longitud, impurezas en la superficie y en volumen).

30 Durante la precipitación se considera una característica de clasificación seleccionada a partir del grupo constituido por tipo de reactor elegido, equipo de reactor elegido (electrodos, toberas, juntas, etc.), temperatura de precipitación, así como su transcurso durante la precipitación, velocidad de circulación de los gases de reacción, así como su transcurso durante la precipitación, velocidad de circulación de los gases de reacción, así como su transcurso durante la precipitación y tipo de precipitación. También es preferente combinar dos o más características de clasificación del citado grupo.

35 En una forma de realización preferente se efectúa una clasificación según la posición en la vara. Esto está previsto, a modo de ejemplo, si en el reactor de Siemens se precipita material sensiblemente compacto, como se requiere para procesos de clientes complejos. Como se ha mencionado anteriormente, en determinadas posiciones de vara se producen también partes porosas. En especial las partes superiores de varas son fuertemente porosas con frecuencia. Está previsto clasificar las posiciones de varas según compacta y porosa. De este modo, las posiciones de vara se asignan a las dos clases de calidad compacta y porosa. Las partes de varas porosas se separan, de modo que resultan partes de varas que comprenden solo fracciones compactas y partes de varas que comprenden también fracciones porosas. Las partes de varas que comprenden también fracciones porosas se elaboran adicionalmente para la industria solar mediante desmenuzado en fragmentos (clase de producto solar). Las partes de varas compactas se asignan a la clase de producto semiconductores (FZ, CZ). En caso dado se efectúa un desmenuzado de las partes de varas compactas en fragmentos.

45 Las ventajas de esta forma de realización resultan de que las partes porosas ya no pueden influir sobre el rendimiento del proceso de cristalización en la precipitación, ya que se separaron previamente. Por el contrario, las partes de varas porosas se asignan solo a la clase de producto solar y se elaboran adicionalmente en ésta. En este caso, las partes porosas no solo cumplen los requisitos para silicio solar, sino que incluso conducen a una mejora del rendimiento. Esto posibilita precipitar éstas más rápidamente y, de este modo, de manera más económica en la producción de material compacto.

50 En otra forma de realización preferente se efectúa una clasificación según posición en el reactor.

El principio subyacente consiste en que las varas se seleccionan según su posición en el reactor durante la

precipitación.

5 La disposición de las varas en el reactor influye sobre la calidad de las varas precipitadas. Los modernos reactores comprenden al menos 20 varas filamentosas, que sirven como cuerpo soporte para la precipitación de silicio policristalino. Un reactor prevé también orificios de entrada de gas para gas de reacción en la cámara del reactor, en cuyo caso se trata de toberas, que están orientadas verticalmente hacia arriba respecto a una placa de fondo de la cámara del reactor. También puede estar prevista una tobera en el centro de la placa de fondo. Uno o varios orificios de gas de escape se colocan preferentemente en el centro del reactor alrededor de las toberas centrales o junto a las toberas centrales y/o entre pared del reactor y las varas de silicio externas.

10 La cámara del reactor presenta preferentemente una sección transversal redonda o adaptada al número de varas filamentosas, y un aprovechamiento óptimo del espacio, a modo de ejemplo una sección transversal hexagonal.

15 En este caso es ventajoso que cada una de las varas de silicio (exceptuando varas que están situadas junto a la pared del reactor) posea tres varas de silicio adicionales y una a tres toberas de gas de alimentación a una distancia de 150 a 450 mm. Estas tres varas de silicio adicionales se denominan varas adyacentes o varas vecinas. La distancia a las toberas y varas adyacentes se sitúa preferentemente entre 200 y 350 mm. Las distancias individuales entre las varas de silicio, o bien toberas adyacentes, se pueden diferenciar, pero preferentemente se sitúan entre 150 y 450 mm, de modo especialmente preferente entre 200 y 350 mm. Una diferencia en las distancias con las varas de silicio y toberas adyacentes individuales asciende preferentemente a menos de un 50 %, de modo especialmente preferente a menos de un 25 %, y de modo muy especialmente preferente a menos de un 10 %. Además de la pared del reactor, las varas de silicio tienen solo 1 a 3 varas de silicio adicionales y 1 a 3 orificios de entrada de gas. El ángulo entre las direcciones de vara de silicio respecto a las varas adyacentes y de la vara de silicio respecto a las toberas adyacentes se sitúan preferentemente entre 90 y 150°, de modo especialmente preferente entre 105 y 135°, de modo muy especialmente preferente en 115-125°.

Si se producen varas de silicio policristalinas en reactores con tal disposición de varas, éstas tienen significativamente menos popcorn.

25 Con calidad de vara constante (por ejemplo en base a la temperatura más elevada de las varas de silicio) se pueden llevar a cabo procesos de precipitación más rápidos, y de este modo más económicos.

En principio, las varas en el centro del reactor pueden alcanzar temperaturas más elevadas, y de este modo crecer más rápidamente y con mayor porosidad que las varas externas, situadas cerca de la pared del reactor.

30 Mediante selección de las varas, dentro de una carga de reactor se pudo precipitar material de dos clases de calidad diferentes, esto es, material casi completamente compacto, que es útil para procesos como semiconductor tras purificación, así como silicio poroso conveniente, como se utiliza para procesos solares. En este caso, los costes totales eran menores que en el caso de producción separada de ambos materiales.

35 En otra forma de realización preferente se efectúa una clasificación según característica morfológica. En determinados casos no es posible predecir la morfología, y con ella la aptitud del material para determinados procesos de clientes, a partir de la posición del silicio en la vara o de la vara en el reactor.

En estos casos, tras el desmontaje de las varas se puede realizar una clasificación por medio de la morfología de las varas (orificios, grietas, etc.): en este caso se clasifican varas completas, o también partes de estas varas (por ejemplo también superficie descascarillada) en clases de calidad separadas.

40 A tal efecto entra en consideración, a modo de ejemplo, un procedimiento para el control exento de contaminación y no destructivo de un cuerpo moldeado de polisilicio respecto a un defecto material, en el que se irradia el cuerpo moldeado de polisilicio con ondas ultrasónicas, efectuándose el acoplamiento ultrasónico por medio de agua completamente desalinizada exenta de burbujas en técnica de chorro de agua, registrándose las ondas ultrasónicas por un receptor ultrasónico tras paso del cuerpo moldeado de polisilicio, y detectándose de este modo defectos materiales en el polisilicio. Se pueden extraer detalles de este procedimiento del documento US 20080053232 A1.

45 Mediante el procedimiento se puede clasificar según defectos con una superficie de proyección mayor que 0,03 mm<sup>2</sup>. La presencia, o bien ausencia de defectos de este tamaño constituye una posible característica de clasificación. Por consiguiente, se clasifica en dos clases de calidad. En el caso del cuerpo moldeado de polisilicio investigado se puede tratar de una vara de silicio policristalina o de una parte de vara separada.

50 La clase de calidad con defectos se alimenta a una elaboración subsiguiente, y de este modo, en caso dado, a una clase de producto diferente a la otra clase de calidad.

Además de las citadas características de clasificación, también se puede clasificar según otras anomalías.

En el caso de otras anomalías se puede tratar de sedimentos o manchas, que se pueden producir también solo sobre una vara o carga individual.

Si la anomalía se presenta solo en una vara, ésta se separa en caso dado. El resto de la carga se alimenta al empleo planeado. Esta vara separada se asigna a otra clase de calidad inferior.

- 5 También es preferente efectuar tales clasificaciones según características morfológicas, así como según otras anomalías tras el desmenuzamiento de varas de silicio, es decir, en los fragmentos.

10 En este caso, los fragmentos se clasifican por medio de al menos una característica en al menos dos clases de calidad, alimentándose estas dos clases de calidad, al menos dos, al menos a dos diferentes pasos de elaboración subsiguiente, conduciendo estos dos pasos de elaboración subsiguiente diferentes, al menos dos, al menos a dos clases de producto.

Esta clasificación de fragmentos se puede efectuar también tras un tratamiento químico en húmedo. Precisamente tras un tratamiento químico en húmedo se producen frecuentemente manchas en fragmentos individuales. Se describe un tratamiento químico en húmedo apropiado en el documento EP 0 905 796 B1.

- 15 Es especialmente preferente proporcionar al colaborador de la línea de purificación un catálogo de manchas, en el que se representan manchas que se presentan típicamente en fragmentos. El colaborador puede efectuar a continuación una clasificación de los fragmentos.

También es igualmente ventajoso poner a disposición del colaborador una matriz de empleo, que proporcionará información al mismo sobre el empleo al que se debe alimentar el fragmento anómalo producido por medio de la clasificación según catálogo de manchas.

- 20 Estas medidas, como puesta a disposición de un catálogo de manchas o de características generales y una matriz de empleo, son ventajosas en todas las clasificaciones que se basan en una valoración óptica por parte de una persona.

25 La clasificación de las varas de silicio policristalinas se puede efectuar antes o después de la eliminación del electrodo de carbono en todas las formas de realización. La eliminación del electrodo de carbono, así como de fragmentos de Si que contienen carbono, no se considera un paso de clasificación en el sentido de esta invención.

Otra característica de clasificación constituye el contenido en sustancias de dopaje. En este caso se puede efectuar la medida en diversos puntos de la vara, extrayéndose una muestra.

- 30 A tal efecto se introducen pequeñas muestras, que se generaron a partir de una vara de silicio policristalino (por ejemplo mediante perforación), en un recipiente de silicio, y éstas se elaboran con el recipiente de silicio para dar un monocristal. Sin embargo, en este caso se deben deducir las concentraciones en la carga a granel y la contaminación del recipiente de silicio de las impurezas totales determinadas.

Las sustancias de dopaje (B, P, As, Al) se analizan entonces según SEMI MF 1398 en un monocristal FZ generado a partir del material policristalino (SEMI MF 1723) por medio de fotoluminiscencia.

- 35 De la vara monocristalina generada a partir de una vara de silicio policristalina o a partir de fragmentos de silicio policristalinos por medio de FZ se separa un disco (oblea), se corroe ésta con HF/HNO<sub>3</sub>, se lava con agua 18 MOHm, y se seca. En este disco se llevan a cabo las medidas de fotoluminiscencia.

Los pasos de elaboración subsiguiente diferentes, al menos dos, pueden consistir, a modo de ejemplo, en alimentar una clase de calidad con un contenido en sustancias de dopaje elevado en la superficie de un tratamiento químico en húmedo, mientras que la otra clase de calidad se elabora adicionalmente sin tal paso de purificación.

- 40 Respecto a las clases de productos, al menos dos, en primer lugar se debe diferenciar entre semiconductores y productos solares.

En el caso de semiconductores se diferencia además según FZ (producto: vara) o rotura CZ, que puede estar purificada o no purificada.

En el caso de productos solares se diferencia según tipo de proceso de precipitación.

- 45 Una clase de productos prevé una vara de silicio policristalina con un diámetro de menos de 150 mm, que contiene un núcleo (A) con una porosidad de 0 a menos de 0,01 y una vara delgada (cuerpo soporte, filamento), y al menos

5 dos zonas B y C subsiguientes, que se diferencian en su porosidad en un factor de 1,7 a 23, siendo la zona externa C menos porosa que la zona B. Una zona de la vara de silicio con una porosidad de menos de 0,01 se considera compacta en el ámbito de la invención. Por lo tanto, el núcleo de la vara de silicio es compacto en esta clase de productos. Una zona con una porosidad de 0,01 a 0,1 se clasifica como "material denso" o "capa densa". En el caso de la zona C se trata de un material denso.

10 El núcleo A se extiende preferentemente en rango de diámetros de hasta 60 mm. La vara delgada, sobre la que ha precipitado el núcleo A, tiene típicamente una dilatación de pocos mm hasta 12 mm. Por consiguiente, el núcleo A comienza típicamente, por ejemplo, con un diámetro de 9 mm, y se extiende hasta un diámetro de un máximo de 60 mm. El núcleo A se extiende preferentemente hasta un diámetro de un máximo de 50 mm, de modo especialmente preferente un máximo de 40 mm.

La zona B que sigue al núcleo A presenta preferentemente la máxima porosidad, de 0,06 a 0,23, y se extiende en un rango de diámetros de un 15 % a un 90 % del diámetro de la vara de silicio. La zona B se extiende preferentemente en una zona de diámetro de un 20-80 %.

15 La zona C subsiguiente presenta preferentemente una porosidad menor, de 0,01 a 0,1, y se extiende en un rango de diámetros de un 50 % a un 100 % del diámetro total de la vara de silicio. La zona C se extiende preferentemente en un rango de diámetros de un 60-100 %, de modo especialmente preferente en una zona de un 70-100 %.

La porosidad en la zona C es preferentemente constante. Es especialmente preferente que la porosidad en la zona C descienda con diámetro creciente.

20 Además es preferente que se aplique una capa Z final sobre las zonas B y C porosas, con una porosidad de 0 a menos de 0,01 (compacta) en un rango de diámetros de un 90 % a un 100 % del diámetro total. Un rango de diámetros especialmente preferente asciende a un 95-100 %. La capa Z tiene preferentemente un grosor de al menos 7,5 mm.

Mediante desmenuzando de tal vara de silicio policristalina se pueden producir fragmentos de silicio policristalinos.

25 El desmenuzando de las varas se efectúa de modo preferente análogamente al documento EP 2 423 163 A1 con desempolvado subsiguiente de los fragmentos por medio de aire comprimido o hielo seco. Es igualmente preferente romper las varas en fragmentos análogamente al documento US 8074905, clasificar, o bien separar en fragmentos de clases de tamaño de aproximadamente 0,5 mm a 200 mm, y someter las mismas a continuación a una purificación química en húmedo - como se describe en el documento EP 0 905 796 B1 beschrieben -.

30 La cantidad de fragmentos de silicio policristalinos obtenida en este caso se distingue por que contiene fragmentos con diferentes porosidades, o bien fragmentos que comprenden zonas con diferentes porosidades.

Por consiguiente, también se puede efectuar una clasificación de los fragmentos según porosidad.

Las porosidades de fragmentos aislados varían de 0 a 0,25.

Resultan dos clases de calidad: los fragmentos individuales presentan una porosidad de 0 a menos de 0,01, y proceden del núcleo compacto de la vara de silicio o de la capa Z, presente opcionalmente.

35 Otros fragmentos son más o menos porosos, y presentan porosidades de 0,01 a 0,25.

La porosidad total de una muestra se compone de la suma de cavidades que están unidas entre sí y con el entorno, y cavidades que no están unidas entre sí. La porosidad total, es decir, la proporción de volumen de poros total (poros abiertos y cerrados) en el volumen total de polisilicio se determina según la norma DIN-EN 1936 a partir del cálculo de densidad aparente y neta, es decir, porosidad total =  $1 - (\text{densidad aparente} / 2,329[\text{g/cm}^3])$ .

40 La densidad aparente se define como la densidad de polisilicio, incluyendo el espacio poroso en estado seco según la norma DIN-EN 1936 (pesada de cuerpos moldeados definidos volumétricamente o medida de la flotación de la muestra saturada en mercurio con una balanza hidrostática).

45 El núcleo compacto A de la vara de silicio policristalina presenta preferentemente una densidad aparente de 2,329 (porosidad 0). La zona B presenta preferente una densidad aparente de 1,8 a 2,2. La zona C presenta preferentemente una densidad aparente de 2,1 a 2,3. La capa Z presenta preferentemente una densidad aparente de 2,25 a 2,329.

Otra clase de productos prevé una vara de silicio policristalina, que comprende una capa externa constituida por

silicio policristalino con un grosor de 0,01 a 20 mm, conteniendo esta capa externa cristalitas con un tamaño medio de más de 20  $\mu\text{m}$ .

5 El tamaño medio de las cristalitas de la capa externa asciende como máximo a 80  $\mu\text{m}$ . El tamaño medio de las cristalitas de la capa externa asciende preferentemente a 25-60  $\mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente a 30-60  $\mu\text{m}$ , de modo muy especialmente preferente a 35-55  $\mu\text{m}$ .

La vara de silicio policristalina presenta preferentemente una estructura porosa o áspera por debajo de la capa externa.

10 La estructura en el interior de la vara de silicio policristalina es preferentemente similar (es decir, presenta la misma estructura cristalina, el mismo tamaño de cristalita, etc, en el interior), comprendiendo poros, fugas, ranuras, grietas y brechas.

La capa externa está constituida preferentemente por cristalitas con un tamaño medio que es mayor que el tamaño medio de las cristalitas por debajo de la capa externa.

15 Por lo tanto, la invención posibilita clasificar según proporciones compactas y porosas de silicio policristalino. Los procesos de precipitación, que significan un gran bloque de gastos en la producción de polisilicio, se pueden controlar de manera claramente más flexible. El material de valor elevado se alimenta también a un empleo de valor elevado. El material compacto, que se forma en la producción de productos solares, se puede emplear también para productos de valor más elevado (CZ).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la producción de silicio policristalino, que comprende precipitación de silicio policristalino en cuerpos soporte que se encuentran en al menos un reactor, mediante lo cual se obtienen varas de silicio policristalinas, desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor, al menos uno, desmenuzado de las varas de silicio policristalinas desmontadas en fragmentos, caracterizado por que, tras el desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor, al menos uno, y antes del desmenuzado 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 éstas clases de calidad, al menos dos, a pasos de desmenuzado separados.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual, en el caso de al menos una característica de clasificación, se trata de la característica "posición del silicio en la vara".
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según la reivindicación 2, tratándose, en el caso de al menos una característica de clasificación, de la característica "posición de la vara en el reactor".
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, tratándose, en el caso de al menos una característica de clasificación, de una característica identificable ópticamente.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, tratándose, en el caso de al menos una característica de clasificación, de una característica mensurable.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, tratándose, en el caso de al menos una característica de clasificación, del diámetro de vara.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, tratándose, en el caso de al menos una característica de clasificación, de la característica "contaminación de la superficie o del volumen".
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, asignándose varas de silicio policristalinas completas al menos a dos clases de calidad.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, asignándose partes separadas de una vara de silicio policristalina al menos a dos clases de calidad.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, efectuándose, tras el desmenuzado en fragmentos, una clasificación de los fragmentos por medio de al menos una característica de clasificación seleccionada a partir del grupo constituido por porosidad, grietas, orificios, manchas, diámetro de vara y forma de vara, efectuándose una clasificación en al menos dos clases de calidad.