

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 824**

51 Int. Cl.:

C01B 33/035 (2006.01)

C23C 16/01 (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

C23C 16/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2015 PCT/EP2015/068362**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16026728**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2015 E 15756370 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3183212**

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

30 Prioridad:

18.08.2014 DE 102014216325

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

11.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POPP, FRIEDRICH y
HERTLEIN, HARALD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 680 824 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 La producción de silicio policristalino se efectúa habitualmente por medio del procedimiento de Siemens. En este caso se introduce un gas de reacción, que comprende uno o varios componentes que contienen silicio y, en caso dado, hidrógeno por medio de toberas en un reactor que comprende cuerpos soporte calentados mediante paso de corriente directa, precipitando silicio en forma sólida en los cuerpos soporte. Como componentes que contienen silicio se emplean preferentemente silano (SiH_4), monoclorosilano (SiH_3Cl), diclorosilano (SiH_2Cl_2), triclorosilano (SiHCl_3), tetraclorosilano (SiCl_4), o mezclas de las citadas sustancias.
- 10 El procedimiento de Siemens se lleva a cabo habitualmente en un reactor de precipitación (también llamado "reactor de Siemens"). En la forma de realización más común, el reactor comprende una placa de fondo metálica y una campana refrigerable, que está colocada sobre la placa de fondo, de modo que se produce un espacio de reacción en el interior de la campana. En el documento EP 2 077 252 A2 se describe la estructura típica de un tipo de reactor que se emplea en la producción de polisilicio.
- 15 La placa de fondo está provista de uno o varios orificios de entrada de gas y uno o varios orificios de gas de escape para gases de reacción, así como de soportes, con cuya ayuda los cuerpos soportes se mantienen en el espacio de reacción y se abastecen de corriente eléctrica mediante electrodos.
- Los cuerpos soporte se forman habitualmente por dos denominadas varas delgadas y un puente horizontal en cada caso. Mediante el acoplamiento del puente se genera la típica forma de U de los cuerpos soportes. Los
- 20 cuerpos soporte están constituidos habitualmente por silicio policristalino. La longitud de las varas delgadas, sobre las que precipita silicio policristalino, puede ascender a varios metros (son habituales aproximadamente 2 a 3 m).
- En el documento EP 2 077 252 A2 se considera ventajoso desde el punto de vista técnico de proceso conectar y desconectar toberas para el abastecimiento de gas de reacción durante el proceso de precipitación. A tal efecto se regula la proporción de toberas cerradas dependiendo del tiempo de proceso o del diámetro de vara. El
- 25 objetivo de esta medida es asegurar un abastecimiento de gas óptimo de todas las varas – en especial en la zona superior – en el caso de diámetro de vara creciente.
- En el documento EP 2 067 744 A2 se describe un procedimiento de producción para silicio policristalino, en el que la velocidad de circulación del gas de reacción, a través del cual precipita el silicio, se aumenta primero
- 30 fuertemente y después de manera más lenta tras un paso de estabilización para mejorar el abastecimiento de los cuerpos soporte con gas de reacción, y a continuación se reduce en el paso de crecimiento para asegurar una precipitación eficiente. Se pone de relieve que ahora se regula el abastecimiento con gas de reacción y, por consiguiente, no es necesario ningún tipo de modificación en los reactores.
- Sin embargo, los procedimientos descritos en el documento EP 2 077 252 A2 y en el documento EP 2 067 744
- 35 A2 muestran una caída intensificada de varas en el reactor. Esto depende presumiblemente de las abruptas modificaciones de las velocidades de circulación de gas de reacción.
- En la precipitación, las varas pueden arrastrar también otras varas adyacentes. Esto ocasiona un daño económico considerable, en especial en la precipitación de varas de silicio se producen deterioros de la pared del reactor. En este caso, las varas de silicio se impurifican por el contacto con la pared del reactor y se deben purificar en la
- 40 superficie. Adicionalmente, las cargas precipitadas se pueden desmontar del reactor solo con gasto elevado. En este caso se contamina ulteriormente la superficie de silicio.
- El documento US 20120048178 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de silicio policristalino, en el que un número de Arquímedes, que describe las condiciones de circulación en el reactor, se sitúa en dependencia del grado de llenado FG dentro de determinados intervalos. Frente al procedimiento según el documento EP 2 067
- 45 744 A2, esto conduce a un menor porcentaje de precipitación.
- En el estado de la técnica se presentan también menores porcentajes de precipitación si se emplean electrodos especiales.
- Los electrodos están constituidos habitualmente por un cuerpo básico cilíndrico en la parte inferior y por una punta de cono en la parte superior. En la punta de cono se aplica una perforación para el alojamiento de la vara delgada.
- 50 En este caso, el extremo inferior de los electrodos se coloca en un soporte de electrodo metálico, a través del cual

se alimenta la corriente.

5 Sorprendentemente, según el documento US 2011226628 A1 se descubrió que un electrodo de carbono con una punta cónica o piramidal, que está rodeado por un borde elevado, presenta una descarga de calor mejorada y una distribución de densidad de corriente mejorada en relación con el grosor de vara en el crecimiento de la vara delgada fijada al mismo. En el comienzo de una precipitación de polisilicio sobre una vara delgada, es decir, en el caso de diámetro de vara aún más delgado, el pie de la vara en tal electrodo aumenta primeramente solo en la punta, como en el caso de un electrodo estándar. En el caso de empleo de un material para el electrodo con baja conducción térmica específica, la descarga de calor a través del electrodo es reducida en el caso de diámetro de vara delgada. Por lo tanto, la punta del electrodo crece convenientemente con el electrodo, y aumenta rápidamente en el pie de la vara. De este modo, ya al comienzo de la precipitación se asegura una estabilidad elevada y se minimiza el riesgo de varas que precipitan antes de alcanzar el diámetro final.

15 El documento US 2013011581 A2 da a conocer un dispositivo para la protección de soportes de electrodo en reactores CVD, que comprende un electrodo apropiado para el alojamiento de una vara delgada sobre un soporte de electrodo constituido por un material electroconductor, que está alojado en una escotadura de una placa de fondo, estando hermetizado con un material de sellado un espacio intermedio entre soporte de electrodo y placa de fondo, y protegiéndose el material de sellado mediante un cuerpo protector constituido por una o varias partes, dispuesto en forma de anillo alrededor de los electrodos, aumentando el cuerpo protector en su altura al menos por tramos en el sentido del soporte de electrodo. Esta disposición de cuerpo protector posibilita un crecimiento rápido y uniforme de silicio en el pie de la vara. Se ha mostrado que el crecimiento irregular de silicio, observado frecuentemente en el estado de la técnica, que puede conducir a una precipitación de la vara, se puede impedir en gran medida, es decir, se obtiene una reducción del porcentaje de precipitación. Por lo tanto, en el estado de la técnica es conocido reducir los porcentajes de precipitación seleccionándose las condiciones de circulación en el reactor de manera apropiada, o empleándose electrodos especiales. Por el documento US 7927571 B2 es conocido concluir la precipitación una vez alcanzado el diámetro deseado, enfriar a temperatura ambiente las varas de silicio policristalinas producidas, abrir la campana a continuación y extraer las varas de silicio policristalinas con auxiliares de desmontaje para la elaboración subsiguiente, y seguidamente limpiar campana y placa de fondo del reactor y dotar las mismas de nuevos electrodos y varas delgadas para la siguiente carga de precipitación.

30 El documento JP 2013 018675 A describe un procedimiento para la producción de silicio policristalino, en el que se precipita silicio policristalino sobre cuerpos soporte calentados mediante paso de corriente directa, con lo cual se generan varas de silicio policristalinas, limpiándose la placa de fondo del reactor tras un desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor y antes de un equipamiento del reactor con nuevos cuerpos soporte, caracterizado por que se efectúa una limpieza de la placa de fondo que comprende al menos dos pasos de limpieza, empleándose al menos dos medios de limpieza con diferente estado de agregación en los pasos de limpieza, al menos dos (agua, cepillo, paño, Ejemplo 1, como alternativas se citan: agua (chorro a presión), hielo seco, pellets, aspirador.

35 El documento EP 2 583 943 A1 describe la limpieza del reactor total, es decir, también de la placa de fondo, por medio de contacto con agua, vacío, gas inerte.

El documento US 6 296 716 B1 describe que la placa de fondo del reactor se limpia periódicamente según la presente solicitud. No se especifica el procedimiento de limpieza.

40 La tarea de la invención consistía en reducir ulteriormente los porcentajes de precipitación de varas de silicio policristalinas en la separación de silicio policristalino.

45 La tarea de la invención se soluciona mediante un procedimiento para la producción de silicio policristalino, en el que se precipita silicio policristalino sobre cuerpos soporte calentados mediante paso de corriente directa, mediante lo cual se generan varas de silicio policristalinas, manteniéndose los cuerpos soporte en una placa de fondo de un reactor y abasteciéndose éstos de corriente a través de electrodos, concluyéndose la precipitación de silicio policristalino cuando las varas de silicio policristalinas han alcanzado un diámetro final deseado, eliminándose a continuación las varas de silicio policristalinas del reactor y equipándose el reactor con nuevos cuerpos soporte para generar otras varas de silicio policristalinas, limpiándose la placa de fondo del reactor tras un desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor y antes de un equipamiento del reactor con nuevos cuerpos soporte, caracterizado por que la placa de fondo se succiona tras cada proceso de desmontaje de vara, y a continuación se limpia con un medio de limpieza líquido o que contiene producto sólido.

50 De modo sorprendente, mediante tal limpieza especial de la placa de fondo del reactor se reduce claramente el porcentaje de precipitación.

Un medio de limpieza líquido empleado en el ámbito del procedimiento comprende preferentemente agua. Éste contiene preferentemente agua completamente desalinizada (agua VE).

Es igualmente preferente emplear un medio de limpieza líquido que contiene un alcohol.

Si se emplea un medio de limpieza que contiene producto sólido, es preferente que el medio de limpieza contenga un óxido. En este caso se trata preferentemente de dióxido de silicio, óxido de aluminio, carbonatos, silicatos, talco o piedra pómez.

- 5 Preferentemente se efectúa una limpieza de la placa de fondo, al menos después de seis procesos de desmontaje de vara en cada caso y antes del sexto proceso de equipamiento. Tras cada proceso de precipitación, las varas de silicio policristalinas empleadas se extraen del reactor (desmontaje de vara). Se debe entender por un proceso de equipamiento que el reactor se dota de nuevos cuerpos soporte introduciéndose nuevos cuerpos soporte en el reactor, conectándose a los electrodos y fijándose a la placa de fondo. De modo especialmente preferente se efectúa una limpieza de la placa de fondo después de tres o después de dos procesos de desmontaje de polvo. Es muy especialmente preferente que la limpieza de la placa de fondo se efectúe tras cada proceso de precipitación y el siguiente desmontaje de vara. En una forma de realización, tras cada proceso de desmontaje de vara se efectúa una limpieza de la placa de fondo con un medio de limpieza gaseoso. En este caso se succiona la placa de fondo (aire como medio de limpieza que se succiona). Después de cada sexto proceso de desmontaje de vara se efectúa una limpieza de la placa de fondo, que comprende dos pasos. En el primer paso se succiona. En el segundo paso se efectúa una limpieza de la placa de fondo con un medio de limpieza líquido o sólido, o que contiene producto sólido. En otra forma de realización preferente, después de cada proceso de desmontaje de vara se efectúa una limpieza de la placa de fondo con un medio de limpieza gaseoso. En este caso se succiona la placa de fondo. Adicionalmente, tras la limpieza con el medio de limpieza gaseoso se efectúa siempre una limpieza de la placa de fondo con un medio de limpieza líquido o sólido, o que contiene producto sólido. De modo especialmente preferente se efectúa una succión de la placa de fondo con una limpieza en húmedo subsiguiente.

La placa de fondo se seca preferentemente tras una limpieza eventual con un medio de limpieza líquido.

Esto se puede efectuar haciéndose circular un gas que contiene nitrógeno, en el más sencillo de los casos aire, preferentemente aire de cámara estéril, en la placa de fondo.

- 25 Es igualmente posible emplear un líquido, que favorece la evaporación de agua, para el secado de la placa de fondo. La placa de fondo se seca preferentemente mediante alimentación de un alcohol.

Mediante el secado de la placa de fondo se pueden evitar coloraciones en las varas de silicio policristalinas, que se pueden observar si quedan residuos de humedad en la placa de fondo tras una limpieza en húmedo de la placa de fondo.

- 30 La limpieza se puede efectuar manualmente. Asimismo se pueden emplear máquinas de limpieza para la limpieza del fondo, como máquinas de cepillado, aspiradores de agua y polvo, barredoras, fregadoras-aspiradoras, máquinas monodisco.

- 35 La limpieza de la placa de fondo se efectúa preferentemente bajo empleo de un medio auxiliar de limpieza seleccionado a partir del grupo constituido por máquinas de pulido, esponjas, paños de pulido, paños de limpieza, cepillos, aspiradores, palas recogedoras y escobas.

Es especialmente preferente el empleo de un paño de pulido o de una máquina de pulido.

Antes de la limpieza se cierran preferentemente los orificios de la placa de fondo. Es especialmente preferente que los orificios estén cerrados herméticamente a gases y agua. A tal efecto son apropiados, por ejemplo, tapones o capuchas.

- 40 Bajo aplicación de la invención aumentan ciertos porcentajes de circulación, en especial el porcentaje de precipitación, con la misma receta de precipitación. Además, el material no se impurifica debido a decoloraciones en el manejo de las placas de fondo según la invención.

Respecto a la precipitación de silicio policristalino se aplica preferentemente el procedimiento descrito en el documento US 20120048178 A1.

- 45 Ejemplos

Ejemplo 1

En una muestra al azar 1 se efectuó una succión de la placa de fondo tras cada desmontaje de vara (medio de limpieza gaseoso/aire), así como, a continuación, una limpieza en húmedo de la placa de fondo.

ES 2 680 824 T3

En una muestra al azar 2 se efectuó una succión de la placa de fondo tras cada desmontaje de vara, pero una limpieza en húmedo adicional solo después de cada sexto desmontaje de vara.

Para ambas muestras al azar se determinaron los porcentajes de precipitación U1 para varas delgadas (diámetro menor que 100 mm) y los porcentajes de precipitación U2 para varas gruesas (diámetro mayor que 100 mm).

5 Los resultados se representan en la tabla 1.

La muestra al azar 2 muestra un porcentaje de precipitación elevado en un 100 % frente a la muestra al azar 1. Para varas gruesas, el porcentaje de precipitación en el caso de la muestra 2 se sitúa en un 70 % por encima del valor de referencia de la muestra al azar 1.

10 El proceso de precipitación y los electrodos de grafito empleados (receta de precipitación A) eran idénticos en ambas muestras al azar.

Tabla 1

Muestra al azar	Receta de precipitación	Ciclo de limpieza (limpiezas en húmedo/ciclos de operación)	U1	U2
1	A	1/1	x	y
2	A	1/6	2x	1,7y

15 Este ejemplo ilustrará que el tipo de limpieza tiene una influencia considerable sobre el porcentaje de precipitación. Sin la limpieza de la placa de fondo según la invención, los porcentajes de precipitación serían mucho más elevados frente a la muestra al azar 2.

Como muestran los resultados de la muestra en blanco 1, idealmente se debía efectuar tanto una succión de la placa de fondo como también una subsiguiente limpieza en húmedo de la placa de fondo tras cada desmontaje de vara. Esto conduce a porcentajes de precipitación mínimos.

20 En el caso de una placa de fondo no sometida a limpieza en húmedo, el grado de reflexión de la placa de fondo es menor que en una placa de fondo sometida a limpieza en húmedo. Ya que a través de la placa de fondo no sometida a limpieza en húmedo se refleja menos calor de retorno a los pies de vara, los pies de vara en la superficie están más fríos que en el caso de una placa de fondo sometida a limpieza en húmedo. Una placa de fondo sometida a limpieza en húmedo puede reflejar más calor de retorno. Ya que las temperaturas en el interior de los pies de vara son idénticas en el caso de la misma receta de precipitación, se producen gradientes de temperatura diferentes. El
25 gradiente de temperaturas más elevado en el caso de la placa de fondo no sometida a limpieza en húmedo debía ser responsable de un porcentaje de precipitación más elevado.

Ejemplo 2

30 Además se analizaron muestras al azar 3 y 4. En ambas muestras al azar se efectuó una succión de la placa de fondo, así como una limpieza en húmedo de la placa de fondo con agua, y subsiguiente secado de la placa de fondo.

En el caso de la muestra al azar 3, los orificios de gas de escape y de gas de alimentación de la placa de fondo se cierran de manera impermeable al agua antes de la limpieza en húmedo. En el caso de la muestra al azar 4 se prescindió de esto.

35 El proceso de precipitación y los electrodos de grafito empleados (receta de precipitación A) eran idénticos en ambas muestras al azar en el caso del ejemplo 1.

Se mostró que el porcentaje de cargas con decoloraciones provocadas por agua en el caso de la muestra al azar 4 eran 10 veces más elevadas que en el caso de la muestra al azar 3. Esto se representa también en la tabla 2.

Tabla 2

Muestra al azar	Receta de precipitación	Porcentaje de decoloración
3	A	X
4	A	10x

5 Se parte de que, incluso pequeñas cantidades de humedad que penetran en los orificios de la placa de fondo durante la purificación y no se pueden eliminar completamente en el paso de secado, pueden provocar tales decoloraciones en las varas de silicio policristalinas.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de silicio policristalino, en el que se precipita silicio policristalino sobre cuerpos soporte calentados mediante paso de corriente directa, con lo cual se generan varas de silicio policristalinas, manteniéndose los cuerpos soporte en una placa de fondo de un reactor y abasteciéndose éstos de corriente a través de electrodos, concluyéndose la precipitación de silicio policristalino cuando las varas de silicio policristalinas han alcanzado un diámetro final deseado, eliminándose a continuación las varas de silicio policristalinas del reactor y equipándose el reactor con nuevos cuerpos soporte para generar otras varas de silicio policristalinas, limpiándose la placa de fondo del reactor tras un desmontaje de las varas de silicio policristalinas del reactor y antes de un equipamiento del reactor con nuevos cuerpos soporte, caracterizado por que la placa de fondo se succiona tras cada proceso de desmontaje de vara, y a continuación se limpia con un medio de limpieza líquido o que contiene producto sólido.
- 10
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo la limpieza de la placa de fondo un paso de limpieza con un medio de limpieza líquido, y secándose la placa de fondo tras este paso de limpieza.
- 15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, cerrándose orificios de la placa de fondo herméticamente a gases y agua antes de la limpieza de la placa de fondo.