

WO 2014/173607 A1



Siliconelastomer-isolierte Elektrode im CVD Reaktor

Die Erfindung betrifft Siliconelastomer-isolierte Elektroden für den Einsatz im CVD (Chemical Vapor Deposition) Reaktor.

5

Hochreines polykristallines Silicium (Polysilicium) wird in der Regel mittels des Siemensprozesses hergestellt. Dabei wird ein Reaktionsgas enthaltend eine oder mehrere Silicium enthaltende Komponenten und gegebenenfalls Wasserstoff in einen Reaktor, 10 beinhaltend durch direkten Stromdurchgang erhitze Trägerkörper, eingeleitet, an denen sich Silicium in fester Form abscheidet.

Als Silicium enthaltende Verbindungen werden bevorzugt Silan (SiH_4), Monochlorsilan (SiH_3Cl), Dichlorsilan (SiH_2Cl_2), Trichlorsilan (SiHCl_3), Tetrachlorsilan (SiCl_4) bzw. deren Mischungen 15 eingesetzt.

Jeder Trägerkörper besteht meistens aus zwei dünnen Filamentstäben und einer Brücke, die in der Regel benachbarte Stäbe an 20 ihren freien Enden verbindet. Am häufigsten werden die Filamentstäbe aus ein- oder polykristallinem Silicium gefertigt, seltener kommen Metalle bzw. Legierungen oder Kohlenstoff zum Einsatz. Die Filamentstäbe stecken senkrecht in am Reaktorboden befindlichen Elektroden über die der Anschluss an die Elektrodenhalterung und Stromversorgung erfolgt. An den erhitzten 25 Filamentstäben und der waagrechten Brücke scheidet sich hochreines Polysilicium ab, wodurch deren Durchmesser mit der Zeit anwächst. Nachdem der gewünschte Durchmesser erreicht ist, wird der Prozess beendet.

30

Die Siliciumstäbe werden im CVD Reaktor von speziellen Elektroden gehalten, die in der Regel aus Graphit bestehen. Jeweils zwei Dünnstäbe mit unterschiedlicher Spannungspolung an den Elektrodenhalterungen sind am anderen Dünnstabende mit 35 einer Brücke zu einem geschlossenen Stromkreis verbunden. Über die Elektroden und deren Elektrodenhalterungen wird elektrische Energie zur Beheizung der Dünnstäbe zugeführt. Dabei wächst der Durchmesser der Dünnstäbe. Gleichzeitig wächst die Elektrode,

beginnend an ihrer Spitze, in den Stabfuß der Siliciumstäbe ein. Nach dem Erreichen eines gewünschten Solldurchmessers der Siliciumstäbe wird der Abscheideprozess beendet, die Siliciumstäbe abgekühlt und ausgebaut.

5

Eine besondere Bedeutung kommt hier der elektrischen Isolation der durch die Bodenplatte geführten Elektrodenhalterung zu.

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des oben beschriebenen Siemensprozesses ist die Standzeit. Der hier beschriebene Sie-

10 mensprozess ist dabei dadurch gekennzeichnet, dass man versucht

möglichst lange Standzeiten zu erreichen, um zu immer längeren und dickeren Stäben in kürzeren Abscheidungszyklen zu gelangen.

Für die thermische und elektrische Isolierung der Elektrodenhalterung zur Bodenplatte eines Reaktors werden Hülsen verwen-

15 det, daher haben diese sowie deren Material eine große Bedeu-

tung für den Abscheideprozess. Denn durch ein optimiertes Material können Störungen, die die Ausbeute und/oder die Qualität

beeinflussen, beim Prozess der Abscheidung von Polysilicium

vermieden werden. Zu solchen möglichen Störungen gehören unter

20 anderem auch elektrische Ausfälle durch Erdschlüsse während der

Abscheidung. Diese Störung reduziert die Ausbringung, weil der Prozess vorzeitig abgebrochen wird und somit eine verkürzte

Standzeit resultiert.

25 Im Stand der Technik wurden unterschiedlich Ansätze zur Abdich-

tung und Isolierung der durch die Bodenplatte geführten Elektrode beschrieben, um die Problematik von elektrischen Ausfällen

zu lösen.

30 In DE2328303A1 ist eine Vorrichtung beschrieben zum Herstellen

von Stäben und Rohren aus Silicium durch Abscheiden des betreffenden Halbleitermaterials aus der Gasphase an der Mantelfläche

eines erhitzten langgestreckten Trägers, insbesondere aus Silicium oder Graphit, bestehend aus einer Bodenplatte aus Me-

35 tall aufweisenden Reaktionsgefäß mit mindestens einer zur Hal-

terung eines Endes des langgestreckten Trägers und zur Beheizung des Trägers dienenden Elektrode versehen ist, die

elektrisch isoliert und dicht durch die Bodenplatte hindurchge-

führt ist, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster aus Metall bestehender Elektrodenteil unter Zwischenfügung einer abdichtenden Schicht aus inertem, elektrisch isolierendem Material, insbesondere aus Tetrafluorpolyäthylen (PTFE), in der Bodenplatte befestigt ist und einen in den Reaktionsraum ragenden Vorsprung aufweist, auf den ein weiterer aus Metall oder Kohlenstoff bestehender Elektrodenteil auswechselbar aufsitzt, der an seiner freien Oberfläche die zur Aufnahme und Halterung des Trägers bestimmte Passfläche besitzt.

JP2009221058A2 offenbart eine Abdichtung und Isolierung durch den Einsatz einer speziellen Zirkonium-Keramik, von flexiblem Graphit, und beschichteten O-Ringen als Dichtung. Zur elektrischen Isolation wird hier ebenfalls eine Hülse aus PTFE offenbart.

WO2010068849 A1 beschreibt eine verbesserte thermische Isolierung im Bereich der Durchführung der Elektroden durch die Bodenplatte durch Einsatz eines Metallkörpers, der mit einer isolierenden Oberflächenbeschichtung versehen ist. Zur elektrischen Isolation werden allerdings ebenfalls die im Stand der Technik bekannten Materialien wie Keramik, Quarz, Tetrafluorpolyäthylen (PTFE) und Perfluoralkoxy-Polymere (PFA) vorgeschlagen. Das in WO2010068849 A1 beschriebene Isolationskonzept löst mit einer besonderen Gestaltung der Prozessraumdichtung einen kritischen Bereich, in dem es oft zu Erdschlüssen durch Kriechströme kommt. Der Nachteil dieser sehr aufwändig zu fertigenden Dichtung liegt jedoch darin, dass damit das sehr teure Dichtungsmaterial aus dem Prozessraum in den nicht drucktragenden Bereich geführt werden muss. WO2010068849 A1 verschiebt damit das Problem der Schnittstelle von Prozessraumdichtung zum Isolationswerkstoff in einen anderen Bereich der Elektrode. Eine wirklich befriedigende Lösung des Überganges zwischen der Prozessraumdichtung und dem Isolator wurde jedoch nicht erreicht.

Der Siemensprozess ist ein Batchprozess. Er ist durch hohe Schwankungen der Temperatur gekennzeichnet. Wegen dieser großen Temperaturschwankungen werden vom Isolierstoff der Hülse idea-

ler Weise sowohl eine hohe thermische Formstabilität und gleichzeitig eine lang anhaltende Flexibilität selbst nach mehreren Prozesszyklen gefordert. Diese Forderungen können keramische Werkstoffe nicht erfüllen. PTFE hingegen besitzt aufgrund seiner Fließeigenschaften - speziell bei hohen Temperaturen - den Nachteil, dass der Isolator nach jedem Batch nicht mehr in seine Ursprungsform zurückgeht und sich dadurch Spalten zwischen Isolationswerkstoff und Dichtungsmaterial ausbilden, welche das elektrische Isoliervermögen herabsetzen.

Die bislang bekannten Vorrichtungen zeigen somit keinen ausreichenden Schutz der Dichtung der Elektrodenhalterungen. Zudem wurde bisher noch kein ausreichender Schutz der Dichtung vor Korrosion und damit Austrag von die Produktqualität beeinflussenden Stoffen (insbes. Dotierstoffe) gefunden. Des Weiteren haben die dem Stand der Technik entsprechenden Isolationsmaterialien den Nachteil leicht zu verschmutzen was ebenfalls die Kriechstromfestigkeit herabsetzt (z.B. Ablagerungen aus dem Prozessraum auf dem Isolator durch undichte Dichtungen). Alle diese Punkte haben zur Folge, dass die Ausfallwahrscheinlichkeit aufgrund von Erdschlüssen erhöht ist.

Aufgabe der Erfindung ist daher das Bereitstellen einer Vorrichtung, die diese negativen Effekte deutlich und kostengünstig reduziert.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch eine Vorrichtung mit einer elektrisch isolierenden Hülse 41 für eine Elektrodenhalterung 21 in CVD Reaktoren, umfassend eine zur Aufnahme eines Filamentstabes 81 geeigneten Elektrode 31 auf einer Elektrodenhalterung 21 aus einem elektrisch leitfähigen Material, die in einer Aussparung einer Bodenplatte 11 angebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch isolierende Hülse 41 aus einem Siliconelastomer besteht, welches einen spezifischen Durchgangswiderstand von mindestens $10^{12} \Omega \text{cm}$ gemessen nach IEC 60093 aufweist.

Die erfindungsgemäße elektrisch isolierende Hülse 41 aus Siliconelastomer kennzeichnet sich insbesondere durch seine vorteilhafte und anhaltende Elastizität. Die Hülse 41 bleibt trotz der Temperaturschwankungen flexibel und behält seine Form bei und bildet dadurch keine Spalten zur Prozessraumdichtung.

Die erfindungsgemäße Hülse 41 aus Siliconelastomer kann nach im Stand der bekannten Verfahren beispielsweise in Gussformen oder durch Extrusion in Endlossträngen kostengünstig hergestellt werden.

Die Hülse 41 aus Siliconelastomer erhält man durch Vernetzung von additions-, kondensations-, peroxidisch- oder strahleninduziert vernetzbaren Siliconzusammensetzungen. Zur Erhöhung des spezifischen Durchgangswiderstands und der Kriechstromfestigkeit können zudem Additive zugegeben werden, wie beispielsweise Aluminiumhydroxid. Zudem müssen solche Zusammensetzungen verstärkende Füllstoffe enthalten, damit das vernetzte Siliconelastomer die notwendigen mechanischen Eigenschaften für diese Anwendung als Hülse 41 aufweist. Geeignete verstärkende Füllstoffe sind seit langem im Stand der Technik bekannt, beispielsweise hochdisperse Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche, gemessen nach BET Methode, von üblicherweise 50 bis 400 m²/g. Solche Siliconzusammensetzungen sind im Stand der Technik seit langem bekannt und werden für Hochspannungsisolatoren eingesetzt. Geeignete Siliconzusammensetzungen werden beispielsweise in DE102004050128A1 und in DE102004050129A1 offenbart. Kommerzielle Siliconzusammensetzungen sind beispielsweise erhältlich unter dem Namen POWERSIL® der Firma Wacker Chemie AG, München.

Elektrisch isolierende Eigenschaften der Hülse 41 aus Siliconelastomer:

Die erfindungsgemäß eingesetzten Hülse 41 aus Siliconelastomer zeigen sehr gute elektrische Isolierung und Dichtung an der Elektrodenhalterung 21. Der spezifische Durchgangswiderstand ist mindestens 10¹² Ωcm gemessen nach IEC 60093, bevorzugt mindestens 10¹³ Ωcm, besonders bevorzugt mindestens 10¹⁴ Ωcm.

Die Kriechstromfestigkeit nach IEC 60587 ist mindestens Klasse 1A 3.5 nach IEC 60587, bevorzugt mindestens 1A 4.5.

Mechanische Eigenschaften der Hülse 41 aus Siliconelastomer:

5 Die Shore A Härte des Siliconelastomers der Hülse 41 gemessen nach ISO 868 beträgt mindestens 20 Shore A, bevorzugt mindestens 30 Shore A.

Die Reißdehnung des Siliconelastomers der Hülse 41 gemessen nach ISO 37 beträgt mindestens 300%, bevorzugt mindestens 400%.

10

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Figur 1 weiter erläutert. Figur 1 stellt eine schematische Darstellung der Erfindung dar und ist daher nicht als beschränkend bezüglich Form oder Ausgestaltung der Erfindung zu verstehen. Die

15 Bezeichnungen haben folgende Bedeutung:

- 11 Bodenplatte eines Reaktors
- 21 Elektrodenhalterung
- 31 Elektrode
- 20 41 Hülse
- 51 Dichtung Innenraum
- 61 Ringführung
- 71 Dichtung Außenraum
- 81 Filamentstab

25

Die Bodenplatte 11 eines CVD-Reaktors ist mit einer Durchbohrung versehen, die mit einer erfindungsgemäßen, elektrisch isolierenden Hülse 41 aus Siliconelastomer ausgekleidet ist und durch die eine Elektrodenhalterung 21 in den Innenraum hindurchgeführt und eingepasst ist. Zur Stabilisierung, und somit

30 Schutz vor Umkippen der Elektrodenhalterung 21 nach Wachstum des Filamentstabes 81 auf der Elektrode 31, ist eine Ringführung 61 im Außenbereich des CVD-Reaktors angebracht. Die Abdichtung erfolgt über eine Dichtung des Innenraums 51 sowie

35 über eine Dichtung des Außenraums 71. Für die Dichtungen 51 und 71 werden spezielle Materialien eingesetzt, die den hohen Temperaturen, chemischen und mechanischen (Flächenpressung) Anforderungen gerecht werden und im Stand der Technik bekannt sind.

Beispielsweise Glimmer-Dichtungen mit PTFE-Auflage und PTFE-Dichtungen mit einem Anteil von 30-40% Siliziumdioxid. Als Materialien der Elektrodenhalterung 21 und der Elektrode 31 können alle im Stand der Technik bekannten Materialien eingesetzt werden, beispielsweise Messing, Edelstahl, andere Edelmetalle.

Beispiele:

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die prinzipielle Ausführbarkeit der vorliegenden Erfindung, ohne jedoch diese auf die darin offenbarten Inhalte zu beschränken.

Es wurde eine CVD-Reaktor mit Elektroden analog zu Figur 1 bestückt. Die Hülsen 41 wurden aus POWERSIL® 600 A/B der Firma Wacker Chemie AG, München im Formgussverfahren für die entsprechenden Elektrodendimensionen hergestellt und anschließend getestet.

Die Tabelle 1 zeigt Eigenschaften des vernetzten Siliconelastomers der Hülse 41.

Tabelle 1

Eigenschaft	Testmethode	Wert
Härte Shore A	ISO 868	30
Reißdehnung	ISO 37	500 %
spezifischer Durchgangswiderstand	IEC 60093	$10^{15} \Omega\text{cm}$
Kriechstromfestigkeit	IEC 60587	Klasse 1A 3.5

Es wurden durch Versuche über 4000 Batches mit den erfindungsgemässen Hülsen 41 gefahren. Dabei konnte eine um 35% verringerte Ausfallrate durch Erdschlüsse im Vergleich zu herkömmlichen PTFE-Hülsen nachgewiesen werden. Die Hülsen zeigten keine Spaltbildung selbst nach einem Jahr Betriebszeit.

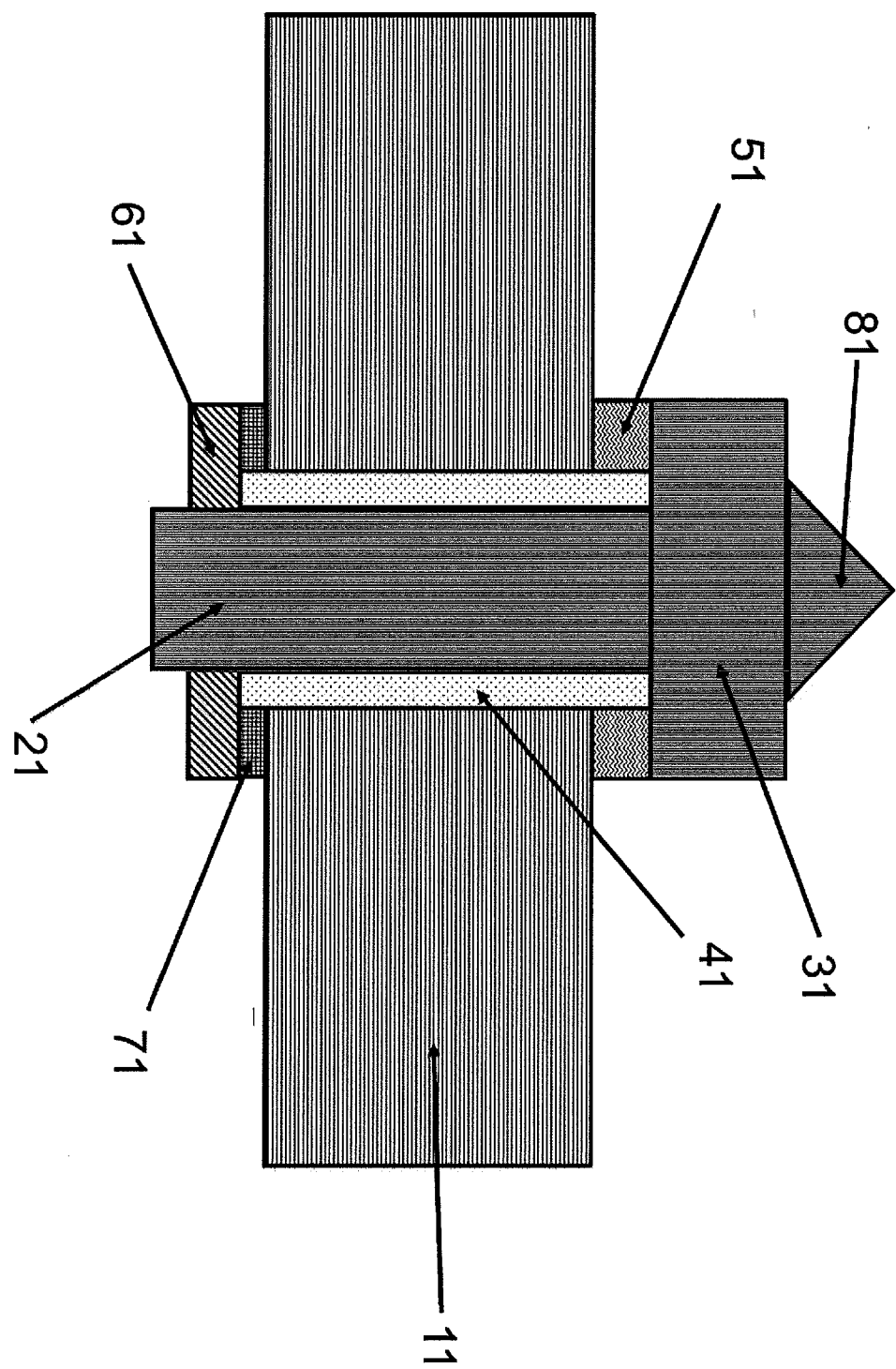
Patentansprüche

1. Vorrichtung mit einer elektrisch isolierenden Hülse 41 für eine Elektrodenhalterung 21 in CVD Reaktoren, umfassend eine zur Aufnahme eines Filamentstabes 81 geeigneten Elektrode 31 auf einer Elektrodenhalterung 21 aus einem elektrisch leitfähigen Material, die in einer Aussparung einer Bodenplatte 11 angebracht ist,

dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch isolierende Hülse 41 aus einem Siliconelastomer besteht, welches einen spezifischen Durchgangswiderstand von mindestens $10^{12} \Omega\text{cm}$ gemessen nach IEC 60093 aufweist.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliconelastomer der elektrisch isolierenden Hülse 41 einer Kriechstromfestigkeit nach IEC 60587 von mindestens der Klasse 1A 3.5 entspricht.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/056101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/035 C23C16/44 C23C16/24 H05B3/03
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C23C H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 537 802 A2 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 26 December 2012 (2012-12-26) paragraph [[0088]]; figure 1 -----	1,2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2014

Date of mailing of the international search report

05/06/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Martinez Miró, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/056101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2537802	A2	26-12-2012	CA 2778082 A1 22-12-2012
			CN 102842884 A 26-12-2012
			DE 102011077967 A1 27-12-2012
			EP 2537802 A2 26-12-2012
			JP 5442808 B2 12-03-2014
			JP 2013006175 A 10-01-2013
			KR 20130000336 A 02-01-2013
			US 2012327543 A1 27-12-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B33/035 C23C16/44 C23C16/24 H05B3/03
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B C23C H05B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 537 802 A2 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 26. Dezember 2012 (2012-12-26) Absatz [[0088]]; Abbildung 1 -----	1,2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Martinez Miró, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/056101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2537802	A2	26-12-2012	CA 2778082 A1 22-12-2012
			CN 102842884 A 26-12-2012
			DE 102011077967 A1 27-12-2012
			EP 2537802 A2 26-12-2012
			JP 5442808 B2 12-03-2014
			JP 2013006175 A 10-01-2013
			KR 20130000336 A 02-01-2013
			US 2012327543 A1 27-12-2012
