



251194

251194

MEMORIA DESCRIPTIVA

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA), 1-bis, Place
des Saussaies,

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION DE SILI-
CIO MUY PURO".-



251194

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que permite obtener silicio de gran pureza por descomposición térmica del triclorosilano.

- 5.- El procedimiento según la invención consiste en llevar el triclorosilano con ayuda de una corriente de hidrógeno a un horno constituido por un tubo de cuarzo que, colocado en un recinto por el que circula hidrógeno, contiene longitudinalmente en su parte central un elemento calefactor a una temperatura del orden de 1100°C, de tal modo que la descomposición del triclorosilano tenga lugar en una zona de temperatura comprendida entre 300 y 1100°C.

- 10.- De todas maneras, la invención será comprendida enteramente con ayuda de la descripción que sigue, con referencia al dibujo esquemático adjunto que representa, a título de ejemplo no limitativo, una forma de ejecución de una instalación para la puesta en práctica de este procedimiento de preparación de silicio muy puro.

- 15.- En este dibujo, 2 designa un aparato de vidrio o cuarzo en el que son admitidos, por un lado el hidrógeno, en 3 y, por otro lado el triclorosilano, en 4.

- 20.- Este clorosilano proviene de una columna de destilación constituida preferentemente por un metal que no sea atacado por el triclorosilano, tal como por ejemplo plata, oro, platino, rodio, tántalo, titanio o una aleación tal como el acero inoxidable. Esta columna de destilación, que lleva al menos 60 platos, es alimentada con triclorosilano técnicamente impuro y suministra el aparato 2 triclorosilano puro. Este, mezclado íntimamente con el hidrógeno en este aparato 2, es arrastrado por la corriente de hidrógeno a un
- 25.-
- 30.- horno.



Este horno consiste en un tubo de cuarzo 5 colocado en el interior de un recinto tal como un cilindro 6 de hierro o aluminio, en el cual es admitido el hidrógeno en 7, para que el tubo de cuarzo 5 esté rodeado de hidrógeno.

5.- En el interior del tubo 5 es colocado un tubo central 8 constituido preferentemente por cuarzo o tántalo, y que contiene una resistencia eléctrica 9 que permite el calentamiento a una temperatura de 1100°C.

10.- El triclorosilano puro es llevado por la corriente de hidrógeno al espacio anular comprendido entre los dos tubos 5 y 8.

Al efectuarse la descomposición del triclorosilano en una atmósfera de hidrógeno bajo una temperatura que va de 300 a 1100°C es posible obtener un silicio de pureza muy elevada.

15.- Conviene destacar que, en el caso representado en los dibujos 10 y 12 designan respectivamente una entrada y una salida de hidrógeno en el tubo central 8, 13 designa un tornopar y 14 una toma de corriente sobre la que está empalmada la resistencia 9.

20.- El tubo central de calentamiento puede estar constituido de diferentes formas. En efecto, puede consistir en un tubo de cuarzo o de tántalo de pequeño diámetro y que contiene una resistencia eléctrica. Igualmente puede ser remplazado por un bastoncillo de silicio extra puro de bajo o alta resistividad, calentado eléctricamente.

25.- Se puede también utilizar un monocristal de silicio en lugar de dicho tubo, lo que permite obtener silicio bajo forma monocristalina, que tiene una pureza que puede producir hasta 1000 ohmios de resistividad y una duración que puede llegar hasta 300 micro-segundos.

30.-



Igualmente es posible reemplazar el tubo central calentado por una serie de tubos, encontrándose estos últimos suficientemente próximos para ofrecer una superficie de contacto importante al gas que llega por el eje del cilindro.

5.- Colocando en el eje del cilindro un cuerpo conductor como por ejemplo tántalo, carburo de silicio o mejor silicio puro, siendo las paredes del cilindro de sílice, la reacción se opera en buenas condiciones utilizando un calentamiento por inducción.

10.- Por lo que concierne al recinto que contiene el elemento calefactor y por el que circulan el triclorosilano y el gas que el arrastra, es ventajoso que este recinto sea refrigerado. Particularmente, puede estar delimitado por una doble pared, por ejemplo, de acero inoxidable, por cuyo interior se hace circular un fluido refrigerante, tal como agua, que lleva la pared interna a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del triclorosilano.

15.- En estas condiciones, no se forma silicio pulverulento al contacto con la pared interna del recinto y no hay, por consiguiente, pérdida de silicio, por arrastre de silicio en polvo fuera del recinto del horno.

20.- EJEMPLO 1

El necesario disponer de una fuente de hidrógeno particularmente puro. Al sistema de purificación clásico se le añade una columna de absorción de sílice sólida calibrada, refrigerada por nitrógeno líquido.

25.- Una vez estabilizado el horno bajo hidrógeno hacia 9700 en el par C, el silicocloroformo es introducido en un hervidor que suministra la mezcla conveniente $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$.

30.- Esta mezcla es introducida en el horno por los tubos



251/13

de entrada.

- El silicio se deposita sobre el tubo de sílice.
- La mezcla que no ha reaccionado se escapa por los tubos de salida y los productos de descomposición son atrapados en un baño carbónico antes de la evacuación.

5.-

La temperatura del depósito de silicio se mantiene hacia 900°C (pirómetro óptico y visión) durante toda la reacción.

En el curso de una operación que ha durado 91 horas, se han utilizado :

10.-

- 14,3^l de silicocloroformo, o sea unos 20 Kgs.
- 17,6 m³ de hidrógeno,

lo que corresponde a caudales medios respectivos de :

- 145 cc/h. de silicocloroformo,
- 192 l/h. de hidrógeno.

15.-

Se han obtenido 300 grs. de silicio, lo que da un rendimiento de 7,3%.

Se recuperan en la trampa 14 Kgs. de producto que no ha reaccionado, con el 53% de silicocloroformo, o sea 7,5 Kgs a devolver al ciclo.

20.-

El silicocloroformo consumido es, pues, 12,7 Kgs.

El rendimiento es entonces de 11,5%.

EJEMPLO 2

El horno utilizado es semejante al empleado en el ejemplo precedente, el diámetro es mayor, la longitud es la

25.-

misma. El calentamiento es producido por 6 varillas de carburo de silicio, cada una en el eje de un tubo de sílice de 25 mm. de diámetro. Estos tubos de sílice están dispuestos regularmente sobre las generatrices de un cilindro de 120 mm. de diámetro. La temperatura es mantenida a 900°

30.-

sobre la superficie del depósito. Los gases que llegan al



eje del cilindro son mezclados anteriormente en un hervidor donde la mezcla conveniente $\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ se efectúa.

La operación se continúa durante 10 días con un caudal de 250 cc/h. de SiHCl_3 y 250 l/h. de H (209 76 cmH gr.).

- 5.- Para un peso total de 82.800 grs. de SiHCl_3 , se obtiene un peso aproximado de 2 Kgs. 600, o sea un rendimiento de 15%. Además en la trampa se recogen 15 Kgs.600 de SiHCl_3 que pueden ser devueltos al ciclo. Si este SiHCl_3 es sustraído de la cantidad inicial, el rendimiento es entonces del 18%.

10.-

En particular es posible reemplazar el hidrógeno como gas vehículo del triclorosilano, por un gas inerte, tal como el argón, el helio, etc..., de alta conductibilidad térmica y que no contenga ningún vestigio de oxígeno.

15.-

Como es consiguiente, la invención no se limita, por lo demás, a la única forma de ejecución de la instalación para la puesta en práctica de este procedimiento de preparación de silicio muy puro que ha sido citada a título de ejemplo; por el contrario comprende cualesquiera variantes de realización.

20.-

N O T A

En resumen, esta patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones :

- 25.- 1ª.- Procedimiento y dispositivo para la fabricación de silicio muy puro, caracterizados porque el primero consiste en llevar el triclorosilano, mediante cuya descomposición se obtiene el silicio, con ayuda de una corriente de hidrógeno, a un horno en el que la reducción del triclorosilano tiene lugar en una zona de temperatura comprendida entre
- 30.- 300 y 1100 grados centígrados.



251194

5.- 2ª.- Procedimiento y dispositivo, según la anterior reivindicación caracterizados porque la corriente de que se ha hecho mérito, con ayuda de la cual es llevado el triclorosilano al horno indicado, está constituida por un gas inerte de alta conductibilidad técnica y que no contenga vestigios de oxígeno.

10.- 3ª.- Procedimiento y dispositivo, según las anteriores reivindicaciones, caracterizados porque dicho dispositivo está constituido por un horno formado por un tubo de cuarzo que, colocado en un recinto por el que circula el hidrógeno, contiene longitudinalmente en su parte central un elemento calefactor a una temperatura del orden de 1100 grados centígrados.

15.- 4ª.- Procedimiento y dispositivo, según las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque el citado elemento calefactor consiste en un tubo de cuarzo, eventualmente de tántalo, de pequeño diámetro, que contiene una resistencia eléctrica.

20.- 5ª.- Procedimiento y dispositivo, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el repetido elemento consiste en un bastoncillo de silicio extra puro, eventualmente en un monocristal de silicio, con calentamiento eléctrico.

25.- 6ª.- Procedimiento y dispositivo, según las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque el triclorosilano empleado en el procedimiento proviene de una columna de destilación constituida por un metal no atacado por el triclorosilano, y que lleva al menos 50 platos, siendo alimentada dicha columna con triclorosilano impuro.

30.- 7ª.- Procedimiento y dispositivo, según las anteriores

251194

31



reivindicaciones, caracterizado porque dicho tricolorosilano que proviene de la citada columna de destilación se mezcla íntimamente en un aparato de vidrio, eventualmente de cuarzo, con el hidrógeno que arrastra en el horno de reducción mencionado anteriormente.

5.-

3ª.- Procedimiento y dispositivo, según las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque el recinto descrito en la reivindicación 3ª presenta una doble pared con circulación de un fluido refrigerador.

10.-

9ª.- Procedimiento y dispositivo, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el horno anteriormente citado está constituido por una pluralidad de tubos calefactores suficientemente próximos para ofrecer una superficie de contacto importante a los gases que llegan al eje del conjunto.

15.-

10ª.- "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION DE SILICIO MUY PURO", según quedan descritos en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 3 páginas mecanografiadas y dibujo adjunto.

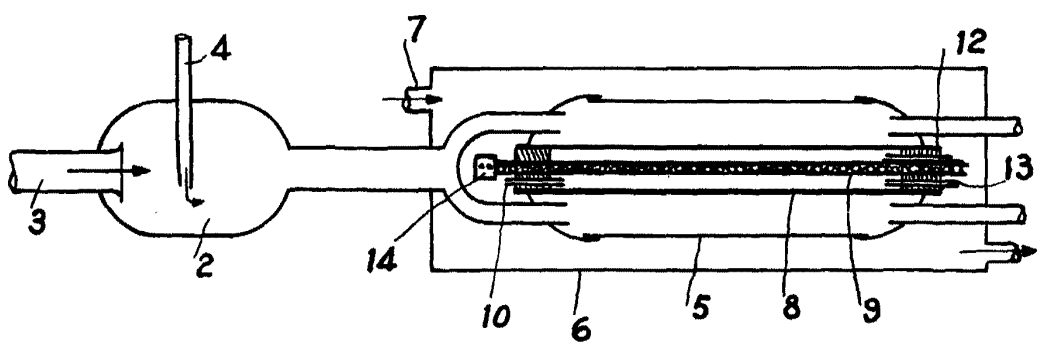
20.-

Madrid, 31 JUL 1959

COMPAGNIE DE MINES SOCIMIN,



251194



Escala variable