

PATENTE DE INVENCION

B.803.



254009

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de silicio  
"extra-puro".

=====

Solicitante: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electro-  
metallurgiques, entidad francesa, domiciliada en 23 Rue  
Balzac, PARIS, Francia.

====

El silicio destinado a la construcción de dispositivos electrónicos tales como diodos o transistores, debe ser perfectamente puro y presentarse en una forma a partir de la cual sea fácil preparar monocristales,

5. Se prepara, por lo general, este silicio extra-puro por descomposición térmica o reducción en fase gaseosa de un compuesto que contenga silicio. Este se deposita/<sup>entonces</sup> ya sea sobre las paredes mismas del recipiente en el que tiene lugar la descomposición, o ya sea sobre unos soportes
10. sólidos de materias diversas. Se pone así en contacto



íntimo con cuarzo, carburo de silicio, metales refractarios tales como el tántalo, el niobio, el tungsteno, el molibdeno, etc... o con silicio muy puro fabricado durante una operación precedente.

5. Cuando el silicio extra-puro se deposita sobre otra materia tal como las que se han citado anteriormente, es indispensable separarle de su soporte, lo cual es una operación difícil, porque el silicio es muy adherente al soporte y es prácticamente imposible evitar fraccionar el depósito durante esta separación. Por otra parte, las manipulaciones necesarias llevan consigo el riesgo de aportar impurezas que pueden ser perjudiciales a la calidad del silicio, aun en cantidades muy reducidas.

10. Los soportes que no sean el silicio pueden aportar de por sí impurezas; esto sucede particularmente con los soportes de cuarzo natural que son netamente menos puros que el silicio depositado en su superficie. Aun cuando el fenómeno sea lento, es necesario tener en cuenta la difusión hacia el silicio de las impurezas contenidas en este soporte.

15. La presente invención, que resulta de las investigaciones de Monsieur Paul MARCEL, permite evitar estos inconvenientes. Tiene por objeto la referida invención un procedimiento de ejecución de depósitos de silicio extra-puro sobre soporte, que consiste en proveer previamente al expresado soporte de un revestimiento continuo y regular de una materia de elevada pureza.

20. Según una forma preferente del presente invento, este revestimiento previo del soporte se realiza

- 5 - 254009



en sílice muy pura, pero la invención no se limita a este modo de revestimiento y se puede revestir previamente el soporte, por ejemplo, con óxido de tántalo muy puro o con cualquier otra materia de elevada pureza.

5. Cuando el revestimiento previo del soporte deba estar constituido por sílice pura, se puede adoptar, por ejemplo, como materia prima que suministre la sílice, tetracloruro de silicio, triclorosilano, diclorosilano, monoclorosilano o cualquier otro vapor de compuesto siliciado o hasta una mezcla de estos compuestos. Esta materia prima se purifica previamente con tanto cuidado como si estuviera destinada a la producción de silicio semiconductor.

15. Para realizar este revestimiento se vaporiza, por ejemplo, triclorosilano en una corriente de gases portadores, tales como argón, hidrógeno, helio, nitrógeno y se envía esta corriente gaseosa hacia la superficie a revestir. Simultáneamente se dirige hacia esta superficie otra corriente de gases inertes tales como los que se han enumerado anteriormente, pero saturados previamente de vapor de agua, de preferencia a una temperatura superior a 40° C. El agua utilizada es un agua desmineralizada muy pura, que tiene una resistividad elevada, por ejemplo superior a 10 megohmios.

25. Se continúa la operación hasta que la superficie del soporte se cubra con una película continua y regular de sílice. Cuando se ha terminado el revestimiento, la pieza revestida se seca lentamente, después se calienta a una temperatura comprendida entre 800 y 1000°. Se puede

254009



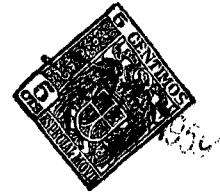
comenzar entonces el depósito de silicio sobre la superficie así preparada.

- La disposición de las llegadas de corrientes de gases que llevan los vapores <sup>pueden</sup> variar según la forma del soporte, por ejemplo, cuando se desea realizar el depósito de silicio en el interior de un tubo cilíndrico cuyo diámetro es relativamente reducido con relación a la longitud, se pueden conducir las corrientes de gases portadores por dos tubos paralelos de diámetro más reducido colocados en el eje del tubo; pudiendo desplazarse el conjunto por toda la longitud del mencionado tubo.
- 5.
- 10.

- Segun otra forma de ejecución del invento, se puede quemar una mezcla de hidrógeno y de vapores de compuestos siliciados tales como el triclorosilano y el tetracloruro de silicio, y dirigir la llama hacia la superficie a revestir.
- 15.

- Para efectuar sobre el soporte un revestimiento de óxido de tántalo, se pueden reemplazar los compuestos siliciados por vapores de pentacloruro de tántalo perfectamente puro que se transforma en óxido de tántalo en la superficie del soporte.
- 20.

- Los depósitos de silicio obtenidos sobre un soporte previamente provisto de un revestimiento según la presente invención, pueden desprenderse fácilmente de su soporte después de enfriamiento y permanecen intactos sin romperse. Cuando la forma del soporte lo permite, se pueden, pues, obtener bloques de silicio compacto y voluminoso cuyo peso unitario puede alcanzar varios
- 25.



kilogramos. A partir de estos bloques se pueden preparar mediante cortado con útiles diamantados, muestras de formas diversas según la demanda de los usuarios; por ejemplo, cilindros de 3 a 60 milímetros de diámetro que tengan longitudes que pueden exceder de 400 milímetros, prismas poligonales que tengan secciones rectas de 2 x 2 mm. y más, y longitudes que pueden exceder de 400 milímetros.

5.

Estas barretas de silicio poligonales o cilíndricas pueden utilizarse directamente para el

10.

refinado en zona flotante o para la fabricación de monocristales. Los pequeños diámetros pueden utilizarse igualmente para constituir un filamento que sirva para el depósito/a partir de una fase gaseosa.

15.

En una forma de ejecución del presente invento, el soporte puede ser un hilo de metal con punto de fusión elevado tal como tungsteno, molibdeno, tántalo, niobio, etc... que va revestido con una capa de sílice muy pura, por uno de los medios descritos anteriormente. El silicio depositado sobre este soporte se obtiene en forma de una barreta que se puede separar del hilo soporte sin romperla gracias a la fragilidad de la capa de sílice intermedia.

20.

Se obtiene así una barreta perforada con un agujero central que puede a su vez tratarse por el procedimiento de purificación por zona flotante después de haber eliminado la sílice por disolución con ácido fluorhídrico.

25.

La invención tiene igualmente por objeto la obtención de depósitos de silicio compactos excepcionalmente puros y perfectamente sanos fabricados con arreglo al procedimiento descrito anteriormente, así como las



barretas de silicio de todos los diámetros y de cualesquiera longitudes cortadas de estos depósitos.

Los ejemplos que vienen a continuación, que no son en modo alguno limitativos, permitirán comprender el invento con más facilidad.

5.

EJEMPLO I -

El tubo a revestir es de sílice opaca, su longitud es de 1 metro y su diámetro interior de 50 milímetros, El revestimiento de sílice muy pura se realiza a la temperatura ambiente.

10.

Se hace llegar al interior del tubo una primera corriente de hidrógeno de un caudal de 1500 litros hora cargado de 1000 gramos hora de tetracloruro de silicio.

15.

Una segunda corriente se compone de nitrógeno saturado de vapor de agua a la temperatura de 50° C. Su caudal es de 500 litros por hora. La duración de la operación es de 30 minutos.

20.

Después de interrupción de las dos corrientes gaseosas se procede al secado progresivo del revestimiento de sílice pura con elevación de 20° C. a 950° C. en cuatro horas.

25.

Se procede después al depósito de silicio sobre este revestimiento utilizando un procedimiento conocido, y se obtiene un bloque de silicio muy puro, perfectamente sano, de un peso de 1500 gramos que se separa fácilmente de su tubo soporte gracias a la fragilidad del revestimiento de sílice.

EJEMPLO II

La superficie a revestir es un tubo de 1.400

25 4009



mm. de longitud y de 50 mm. de diámetro interior.

Se prepara una mezcla gaseosa constituida esencialmente por hidrogeno y clorosilanos tales como  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{SiHCl}_3$ ; la proporción es de 1 mole. de silanos por 8 moles de hidrógeno.

5. Esta mezcla gaseosa circula por un tubo de sílice de 12 mm. de diámetro; a la salida del tubo, se inflama, la llama así producida desprende un abundante humo de sílice muy fina que se dirige hacia el tubo a
10. revestir. En 2 o 3 minutos se obtiene sobre la superficie interna del tubo un depósito de sílice adherente. Se procede después al depósito de silicio sobre este revestimiento por descomposición térmica de triclorosilano. Se obtiene un bloque de silicio compacto, muy sano, en el
15. que se corta, con ayuda de un taladro de corona diamantada, una barreta de silicio de 15 milímetros de diámetro y de 450 milímetros de longitud, que se somete al refinado por fusión de zona.

#### N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se
25. hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 9 de Diciembre de 1958 nº 781.176, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento



y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: " Procedimiento para la obtención de silicio extra-puro"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de silicio extra-puro, caracterizándose porque se efectúan sobre soporte depósitos de silicio extra-puro ,compactos y voluminosos, fácilmente separables del soporte, dotando previamente a este soporte de un revestimiento continuo y regular de un material de elevada pureza y descomponiendo después al contacto de este soporte un compuesto siliciado muy puro en fase de vapor.

10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el revestimiento del soporte está constituido por un depósito de sílice extra-pura.

15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el revestimiento del soporte se realiza enviando simultáneamente sobre la superficie del referido soporte una corriente de vapores de compuestos siliciados arrastrados por un gas inerte, y una segunda corriente de gas inerte saturado de vapor de agua.

20. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el depósito de sílice sobre el soporte se efectúa quemando una mezcla de hidrógeno y de vapores de compuestos siliciados y dirigiendo esta llama hacia la superficie a revestir.

25. 5ª.- Procedimiento según reivindicaciones 3ª ó 4ª, caracterizándose porque los compuestos siliciados utilizados para realizar el revestimiento continuo de sílice se han purificado previamente con tanto cuidado



7 DIC 1959

- 9 - 254009

como si estuvieran destinados a la producción de silicio semi-conductor.

5. 6º.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizándose porque para saturar de vapor de agua la segunda corriente de gas inerte, se utiliza un agua desmineralizada muy pura que tenga una resistividad de preferencia superior a 10 megohmios.

10. 7º.- Procedimiento para la obtención de silicio extra-puro; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de nueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

7 DIC 1959

Madrid,

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
P. P.

