



257817

257817

MEMORIA DESCRIPTIVA

PARA SOLICITAR PATENTE DE INTRODUCCION EN ESPAÑA POR:

"MEJORAS EN O RELATIVAS A LA PURIFICACION DE GASES USA-

DOS EN LA PRODUCCION DE SILICIO", A NOMBRE DE STANDARD

ELECTRICA, S.A., DOMICILIADA EN MADRID, CALLE DE

RAMIREZ DE PRADO Nº.5

La presente invención se refiere a la purificación de los gases utilizados en la producción del silicio.

Es bien sabido que el silicio destinado a ser utilizado en los dispositivos semi-conductores puede producirse fácilmente por la descomposición térmica del silano (hidruro de silicio). Uno de los aspectos importantes de tal procedimiento reside en la pureza del silicio que se puede obtener con él, como resultado de la posibilidad de quitar fácilmente las impurezas procedentes de los reactivos utilizados en la preparación del silano.

Una de las impurezas más nocivas en el silicio destinado para ser utilizado en los dispositivos semi-donductores, es el boro. El boro com-

./..



257817

binado en forma de diborano (hidruro de boro), puede encontrarse en muy pequeñas cantidades mezclado con el silano..

En la patente belga N^o. 571.148, se ha propuesto reducir la cantidad de diborano presente en el silicio, introduciendo en el recipiente que contiene el silano, una pequeña cantidad de vapor de agua. El vapor de agua descompone el diborano, por electrolisis, en un producto no volátil.

Según un método descrito en la patente antes citada, se introduce una pequeña cantidad de vapor de agua en el recipiente que contiene gas de silano, presentando impurezas constituidas por diborano; el vapor de agua y el diborano pueden reaccionar durante un periodo de, por lo menos, 24 horas. Cuando la mezcla resultante se pasa a través de un depurador de carbón vegetal, mantenido a la temperatura de -80°C, para quitar o, por lo menos, reducir sustancialmente toda impureza de arsenitos o de fosfitos que pueda encontrarse en la mezcla, como ha sido propuesto en la patente belga N^o. 565.604, y que el silano ha sido descompuesto bajo presión reducida en silicio, el silicio obtenido tiene una resistividad de tipo p, superior a 3.000 ohmios/cm.

En consecuencia, la presente invención prevé un método de producir silicio prácticamente puro, comprendiendo la adición de vapor de agua al gas de silano prácticamente puro y el calentamiento de la mezcla a una temperatura, por lo menos, igual a la temperatura de descomposición del silano.

En el método de preparación del silicio, que antes se ha indicado, la mezcla de silano, conteniendo en volumen algunas partes de impurezas, en un billón, bajo la forma de hidruros, y llevado al estado de descomposición, es absolutamente seco, puesto que toda traza de vapor de agua ha sido quitada cuando ha atravesado el depurador de carbón vegetal, mantenido a -80°C. Se ha encontrado ahora que, si se agrega a esta mezcla una pequeña cantidad de vapor de agua, justamente antes que se produzca la descomposición del silano

./...



257317

3.

a presión reducida, el silicio producido tiene una resistividad de tipo p,
de 3.000 a 6.000 ohmios/cm.

Una explicación posible de este mejor resultado es que la pequeña cantidad de vapor de agua que penetra en la zona de descomposición con el silano puede reaccionar con el diborano presente, a una temperatura de 1200°C en una atmosfera de silano e hidrógeno, formándose el hidrógeno al descomponerse el silano. El diborano es oxidado por el vapor de agua para formar un óxido de boro, que a esa temperatura es volátil y se elimina así de la masa de silicio. Toda el agua que reacciona con el silano o el silicio, forma un monóxido de silicio volátil que, siempre que esté formado solamente por pequeñas cantidades, no contamina el silicio, y es aspirado juntamente con el hidrógeno y el óxido volátil de boro.

Se ha encontrado igualmente que, si la cantidad de agua presente, durante la descomposición del silano, es demasiado grande, se forma demasiado monóxido de silicio para ser evacuado de una manera eficaz y contamina el silicio. Este silicio contaminado emite vapores cuando está fundido.

Ahora se mostrarán ejemplos de realizaciones de la presente invención, descritos haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

Las Fig. 1 y 2 representan los diferentes pasos de los ejemplos de realización de dicho método.

Refiriéndose a la Fig. 1, se ha representado en 1 un recipiente en el cual se coloca silano practicamente puro, preparado según un método conocido, por ejemplo, el descrito en la patente belga 532.054. Se agrega al silano en el recipiente 1 una pequeña cantidad de vapor de agua, (por ejemplo, de 0'1 % a 1 %, la cantidad no es crítica), puede reaccionar con la impureza de diborano, presente en el silano, durante un periodo de 24 horas, por lo menos. Cuando ha transcurrido este periodo de tiempo, el silano pasa del recipiente 1, a través de una válvula 2, al depurador de carbón vegetal 3,

./..



257817

4.

que está mantenido a -80°C y por una válvula 4 al borbotador 5 que está a la temperatura ambiente. Al pasar a través del borbotador 5, el silano adquiere una cantidad considerable de vapor de agua.

70

El silano mezclado con vapor de agua pasa del borbotador, a través de una válvula 9 y un separador en frío 6. El gas al salir del separador en frío 6, pasa al aparato de descomposición para que el silano sea descompuesto térmicamente para producir silicio. El aparato de descomposición no está representado, pero puede ser de cualquier tipo conveniente, por ejemplo, del tipo descrito en la patente belga 532.054. Según un procedimiento preferido de producción de silicio por descomposición térmica del silano, este último se descompone cuando se encuentra en una concentración molecular inferior a la normal, con este fin, el silano se introduce en la cámara de descomposición, bajo una presión reducida, por intermedio de la válvula 7.

75

80

Se prevé una bomba 10, según está representada, para quitar del separador en frío 6, el agua que él recoja durante el paso del silano. Está provista también, una válvula 8, de manera que la bomba 10 pueda quedar aislada durante el paso del silano.

85

90

La cantidad de vapor de agua que está presente en la mezcla de silano e impurezas, y que es suministrada al aparato de descomposición, puede variar, haciendo variar la temperatura del separador en frío 6. A -80°C , por ejemplo, la presión del vapor de agua es de 4×10^{-4} mm. y esta presión del vapor de agua presente en el silano, procedente del separador en frío 6, es igual a aproximadamente, 0'5 partes por millón, en volumen, del vapor de agua. Por otra parte, la presión del vapor de agua a 0°C es de 4'58 mm., de modo que, si un separador se mantiene a 0°C , se obtiene una mezcla de silano conteniendo 0'5 % de vapor de agua. Como se demostrará a continuación, esta es una cantidad demasiado grande de vapor de agua en la mezcla para obtener silicio puro por descomposición térmica.



95 La concentración del vapor de agua que debe ser agregada al silano, antes del paso de descomposición, debe ser determinada entre los límites establecidos, de una parte, por la cantidad necesaria para quitar el diborano presente en el silano, y de otra, por la cantidad que provocará la contaminación del silicio por el oxígeno.

100 Por la descomposición del silano tratado, siguiendo el método descrito antes, se ha obtenido masas de silicio que funden muy bien y tienen resistividades que llegan hasta 6.000 ohmios/cm.

Por ejemplo, en una serie de experiencias realizadas, utilizando una muestra particular de silano que había sido tratado según el método descrito en la patente belga. N^o. 571.148, antes citada, para reducir su impureza de boro, fueron obtenidos los resultados siguientes:

Cantidad de agua presente <u>durante la descomposición</u>	Resistividad de tipo p <u>en el silicio obtenido</u>
Ninguna	2.000 Ohmios/cm.
0'5 partes por millón, en volumen	3.000 a 6.000 ohmios/cm.
0'5 % en volumen	3.000 Ohmios/cm.
	Silicio humeante
1 % en volumen	100 ohmios/cm.
	Silicio humeante

115 Es evidente que, en este caso, se obtiene el mejor resultado con una concentración de vapor de agua de 0'5 partes, por millón en volumen, que es del orden de 500 veces la cantidad habitual de compuestos de boro presentes como impurezas. En consecuencia, siempre que no se espere otro mejoramiento con la utilización de cantidades de vapor de agua más grandes, que la que acaba de ser indicada, se ha encontrado que cantidades que llegan hasta 10 partes por millón, en volumen, (es decir, del orden de 10.000 veces la cantidad habitual de compuestos de boro, presente como impurezas), pueden ser

120



6.

utilizadas, sin que el silicio emita vapores.

257817

125 La Fig. 2 representa otro método de introducción de una canti-
dad controlada de vapor de agua en el silano, inmediatamente antes del paso
de descomposición. Al igual que en el caso precedente, los pasos prelimina-
res comprenden: un recipiente 1, una válvula 2, una depurador de carbón ve-
getal 3 mantenido a -80°C y una válvula 4. No obstante, cuando el silano sa-
le de la válvula 4, el vapor de agua es introducido por medio de un tubo di-
130 fusor de agua 11, en lugar de un borbotador.

El difusor de agua está constituido por un tubo de cobre hueco
conectado entre la línea de alimentación principal de silano y un recipiente
de agua 12. Se ha previsto una válvula de control 13, para cerrar el resto
del aparato mientras que el recipiente de agua entra en servicio.

135 Durante el funcionamiento, el tubo 11 y el espacio encima del
agua en el recipiente de agua 12, contienen gas de silano. Sin embargo, mien-
tras que el silano en el recipiente 12 está completamente saturado de vapor
de agua, a no importa que grado, a lo largo del tubo 11, hay una cantidad
más débil de vapor de agua, según su distancia al recipiente de agua 12, y el
140 grado de difusión del vapor de agua a lo largo del tubo. Por consiguiente,
modificando la longitud del tubo o su diámetro y por ello el grado de difusión,
es posible hacer variar la concentración del vapor de agua en la extremidad
del tubo 11, que vuelve a unirse a la línea principal de alimentación de sila-
no, y en consecuencia, la cantidad recogida por la corriente de gas de silano
145 y transportada al aparato de descomposición.

Aunque los principios de la presente invención han sido descri-
tos antes en relación con ejemplos particulares de realizaciones, se compren-
derá que dicha descripción ha sido hecha solamente a título de ejemplo y no
limita el alcance de esta invención.

./..



257817

----- N O T A -----

150 Los puntos que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por diez años, son los siguientes:

1.- Mejoras en o relativas a la purificación de gases usados en la producción de silicio, principalmente del gas de silano que es descompuesto por el calor.

155 2.- Mejoras en o relativas a la purificación de gases usados en la producción de silicio reduciendo la cantidad de diborano presente en el gas de silano, caracterizadas por la manera de introducir en el recinto que contiene el gas de silano, una pequeña cantidad de vapor de agua que hidraliza el diborano en un producto no volátil.

160 3.- Mejoras en o relativas a la purificación de gases usados en la producción de silicio que permitan depurar la mezcla obtenida, según el punto 2, caracterizadas por un depurador de carbón vegetal a la temperatura de -80°C. que reduce las impurezas de arsenitos y fosfitos y los vestigios de vapor de agua pasando luego a través de un borbotador o frasco de Wolf, seguido de un aeparador en frío, de manera que la cantidad de vapor de agua que
165 entre con el silano en el aparato de descomposición térmica sea del orden de 0'5 partes por millón, en volumen.

4.- Mejoras en o relativas a la purificación de gases usados en la producción de silicio.

170 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y a los fines especificados.

Esta Memoria consta de siete hojas escritas por una sola cara.

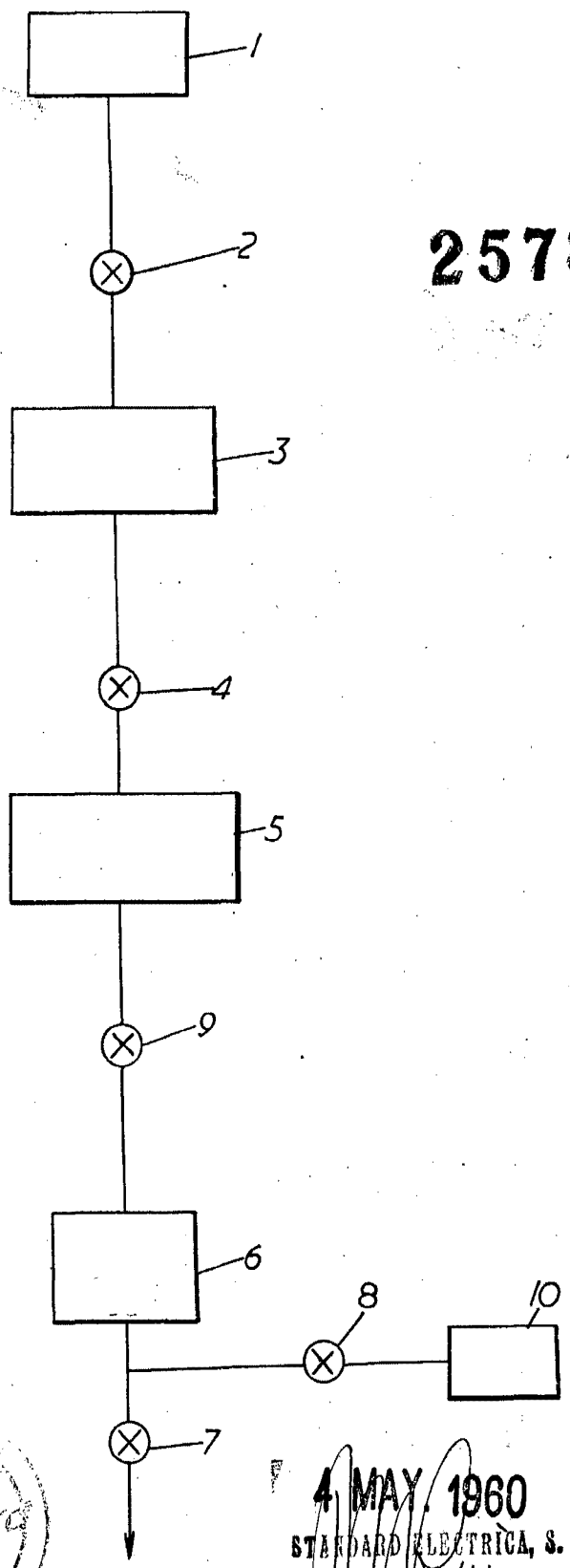


MAY. 1960
MADRID STANDARD ELECTRICA, S. I

[Handwritten Signature]
Secretario General

FIG. 1

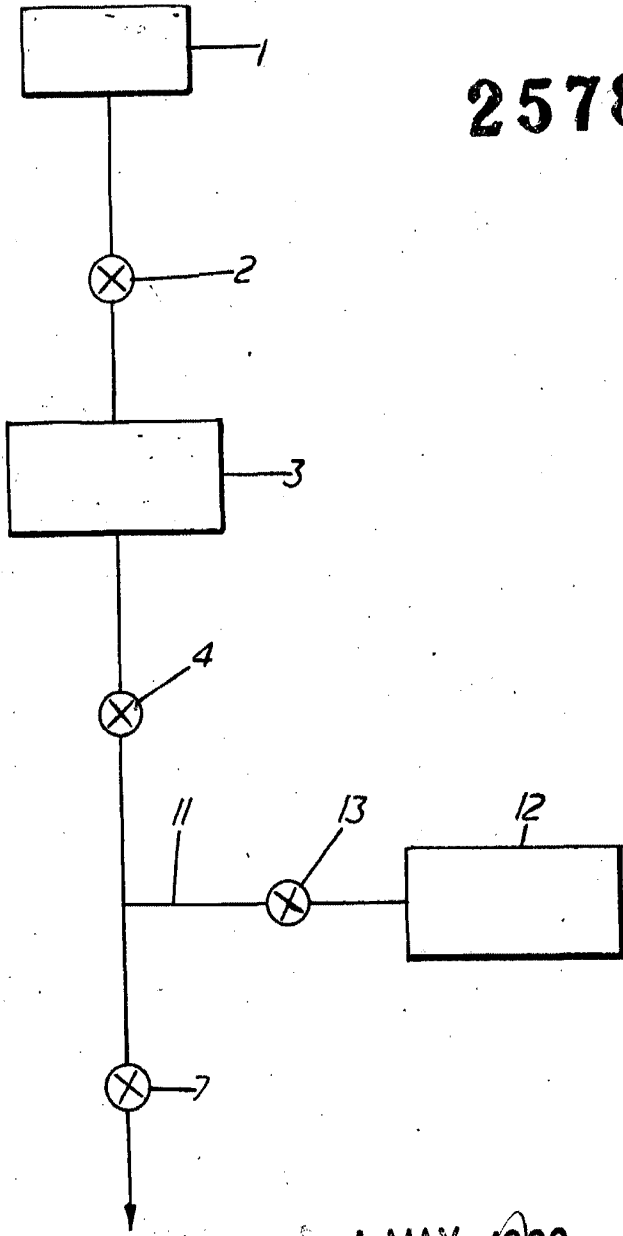
257817



4 MAY 1960
STANDARD ELÉCTRICA, S. A.

[Signature]
Secretario General

FIG. 2.



257817



4 MAY. 1960
STANDARD ELÉCTRICA, S. A.

[Signature]
Secretario General