

400010

1a

J.M. Wilson - 3

258618



MEMORIA DESCRIPTIVA

PARA SOLICITAR PATENTE DE INTRODUCCION EN ESPAÑA POR:
"MEJORAS EN O RELATIVAS A METODOS DE PRODUCIR SILICIO
DE ALTA CALIDAD", A NOMBRE DE STANDARD ELECTRICA, S.A.
DOMICILIADA EN MADRID, CALLE DE RAMIREZ DE PRADO. 5

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de silicio puro y particularmente para excluir la impureza de boro del silicio y es un perfeccionamiento de la patente española nº. 245.996.

El boro es eléctricamente una de las impurezas más importantes en el silicio y no puede extraerse del silicio sólido por los conocidos procedimientos de purificación tales como la refinación por zonas y la repetición de extracción cristalina. En la patente antes mencionada se ha descrito un método de producción de silicio muy puro que depende en la descomposición por el calor del Silano (SiH_4), generándose el Silano por la reacción química del tetracloruro de silicio e hidruro de litio aluminio. Si el tetracloruro de silicio (o el hidruro de litio

./..

5

10

258618



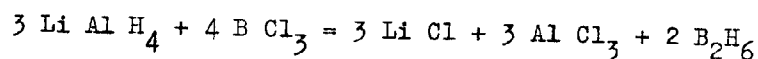
2.

15 aluminio o el solvente para cualquiera de éstos), contiene impurezas de com-
puestos de boro, lo cual es el caso frecuente, se produciría diborano. Sin
embargo, el diborano es un hidruro volátil de boro y se descompone térmica-
mente para formar boro e hidrógeno. Así, cuando el silano conteniendo dibora-
no es descompuesto térmicamente, también se descompone el diborano y aparece
20 el boro como impureza en el silicio. En el procedimiento descrito en la paten-
te mencionada la purificación por descomposición previa del silano se efectúa
a una temperatura inferior a su temperatura de "cracking", pero se ha encon-
trado que esto no es adecuado para extraer completamente el boro.

Es por lo tanto un fin del presente invento el eliminar por com-
pleto la presencia de diborano en el silano.

25 A fin de comprender claramente el principio del invento es ne-
cesario primeramente considerar el método de preparación del diborano con-
sistente en reaccionar tetracloruro de boro con hidruro de litio aluminio.

30 Ha sido demostrado por diferentes investigadores que el orden
de adición de los reactivos determina el curso de la reacción. Así cuando se
añade una solución fluida etérea de hidruro de litio aluminio a una solución
de tetracloruro de boro en éter, tiene lugar una evolución constante de dibo-
rano de acuerdo con la ecuación:



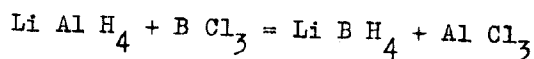
35 cuando se añaden los reactivos en el orden inverso y se añade tetracloruro
de boro al hidruro de litio aluminio, se genera una cantidad despreciable de
diborano hasta que el 50 % de la cantidad estequiométrica de tetracloruro
de boro ha sido añadida. La explicación es que en este caso hay una reacción
en forma de pasos, formándose hidruro de borolitio como producto intermedio.
No se forma diborano hasta que la totalidad del hidruro de litio aluminio ha
sido convertida en hidruro de boro.

./..

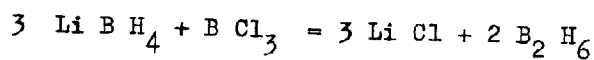
258618



3.



40



De acuerdo con el presente invento, en la fabricación de silicio por la reacción de una solución de tetracloruro de silicio con una suspensión líquida de hidruro de litio aluminio para producir silano y la subsiguiente descomposición térmica del silano, dicha reacción se efectúa añadiendo una solución de tetracloruro de silicio al hidruro de litio aluminio y manteniendo un exceso de hidruro de litio aluminio, con lo que la cantidad de diborano producida por las impurezas en los reactivos se reduce a un mínimo.

45

Se describirá ahora una forma del invento con referencia al adjunto dibujo que muestra diagramáticamente un aparato para efectuar el invento.

50

Una suspensión de hidruro de litio aluminio en tetrahidrofurano se prepara en un recipiente (1) y en el embudo (10), y de tetracloruro de silicio en tetrahidrofurano en la parte superior del embudo.(9)

55

Una corriente de gas inerte tal como el argón, nitrógeno o hidrógeno se pasa al recipiente (1) desde una tubería de entrada (2) a través de un grifo (3) y de la parte inferior del embudo (5). Esto elimina el aire del recipiente (1). Después de un intervalo una cantidad de solución de hidruro de litio aluminio contenida en el embudo (10), se añade a la ya contenida en el recipiente (1), abriendo el grifo (8), lo cual permite que el hidruro pase a través del tubo 12 que contiene material para proporcionar una gran exposición superficial.

60

El grifo (8) se cierra entonces y se abre el grifo (7) para permitir que una cantidad estequiométrica equivalente de tetracloruro de

./..

258618



4.

65 silicio pase al recipiente (1), desde la mitad superior del embudo (9). El procedimiento de abrir alternativamente los grifos (7) y (8) para permitir que cantidades estequiométricas equivalentes de hidruro de litio aluminio y tetracloruro de silicio pasen al recipiente (1) se continúa. La reacción del silano de este modo tiene lugar en un exceso de hidruro de litio aluminio y así se genera silano sustancialmente puro.

70
75
80
85
Cualquier tetracloruro de silicio que pueda contener tetracloruro de boro, que puede también ser arrastrado en la corriente de gas, se suprime pasando la corriente de gas a través del tubo (12), a través del cual pasa la solución de hidruro de litio aluminio. Este procedimiento suprime también cualquier cantidad de diborano que pueda haberse formado, en partes del aparato utilizado, entre el frasco generador y la columna de empaquetadura, por la reacción entre cualquier cantidad de hidruro de litio aluminio y el tetracloruro de silicio, que contengan compuestos de boro como impurezas, que hayan sido atrastradas en la corriente de gas. Este procedimiento podría también utilizarse si por cualquier razón no se efectuase la primera operación del procedimiento. Después de pasar a través de condensadores, etc. que eviten que cualquiera de los reactivos pasen conjuntamente con el gas, la corriente de gas, que consiste ahora solamente del gas inerte y del silano, se pasa entonces a través de la tubería (13) al aparato en el que se descompone el silano.

90
Ha de quedar entendido que el aparato está provisto de todas las juntas de captación entre las diferentes partes del mismo. Todas las paredes de inclusión y tuberías mostradas deben hacerse de sílice de alta pureza. La sílice de la cual está hecho en particular el recipiente (1), y preferiblemente también otros recipientes y tubos deberá estar libre de boro u otro material que pueda formar una impureza importante en el silicio.

./..

258618



5.

Preparando silano como se describe anteriormente, el silicio resultante tuvo un contenido de boro inferior al límite de detección del método analítico (esto es inferior a 0'2 p.p.m.)

95

Ha de quedar entendido que se puede interponer entre el tubo (13) y el recipiente en el que se descompone térmicamente el silano, un recipiente calentado a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del silano, pero lo bastante alta para descomponer completamente otros hidruros que puedan existir como impurezas en el silano y quizás pequeñas cantidades de boro que puedan permanecer.

100

Puede observarse que la utilización de tetrahidrofurano para formar soluciones o suspensiones de los reactivos, es preferible a la utilización del éter debido al punto de ignición más alto de las anteriores. Se ha encontrado que esto reduce las probabilidades de explosión en los aparatos utilizados. Se ha considerado que estos aparatos son extremadamente peligrosos cuando se ha utilizado el éter.

105

Si bien los principios del invento se han descrito con relación a formas específicas y modificaciones particulares del mismo, ha de quedar claramente entendido que esta descripción se hace sólo a modo de ejemplo y no como limitación del alcance del invento.

110

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

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

115

1º. Mejoras en o relativas a métodos de producir silicio de alta calidad caracterizadas por un procedimiento de fabricación de silicio sustancialmente puro por la reacción de una solución de tetracloruro de silicio con una suspensión líquida de hidruro de litio aluminio para producir silano y la subsiguiente descomposición térmica del silano, en el cual dicha

./..

258618



6.

reacción se efectúa añadiendo el tetracloruro de silicio al hidruro de litio aluminio en tal cantidad o a tal ritmo que un exceso de hidruro de litio es mantenido en la mezcla, por encima del requerido para la completa reacción química, con lo que la producción como impureza en el silano de diborano por cualesquiera compuestos de boro presentes en los reactivos, se mantiene al mínimo.

120 2º.- Mejoras en o relativas a métodos de producir silicio de alta calidad caracterizadas por un procedimiento de fabricación de silicio sustancialmente puro por la reacción de una solución de tetracloruro de silicio con una suspensión líquida de hidruro de litio aluminio para producir silano y la descomposición térmica subsiguiente del silano, y en el cual el silano producido por dicha reacción se pasa a través de una suspensión líquida de hidruro de litio aluminio con lo que se suprime cualquier cantidad de diborano presente en el silano.

130 3º.- Mejoras en o relativas a métodos de producir silicio de alta calidad caracterizadas por un procedimiento de fabricación de silicio sustancialmente puro por la reacción de una solución de tetracloruro de silicio con una suspensión líquida de hidruro de litio aluminio para producir silano y la subsiguiente descomposición térmica del silano incluyendo las operaciones reivindicadas en los puntos 1 y 2.

140 4º.- Mejoras en o relativas a métodos de producir silicio de alta calidad caracterizadas por un procedimiento según los puntos 1 ó 2 ó 3 en el que la solución de tetracloruro de silicio comprende tetracloruro de silicio en tetrahidrofurano y en el que el hidruro de litio aluminio está suspendido en tetrahidrofurano.

5º.- Mejoras en o relativas a métodos de producir silicio de

./..

258618

7.

145 alta calidad caracterizadas por un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4 en el que se pasa silano a través de un recipiente calentado a una temperatura inferior a la de descomposición del silano, pero suficientemente alta para descomponer otros hidruros que puedan existir en el silano.

150 6º.- Mejoras en o relativas a métodos de producir silicio de alta calidad caracterizadas por un procedimiento según los puntos 1 ó 2 ó 3 ó 4 esencialmente como se ha descrito y se ha representado en el adjunto dibujo.

7º.- Mejoras en o relativas a métodos de producir silicio de alta calidad.

155 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y a los fines especificados.

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

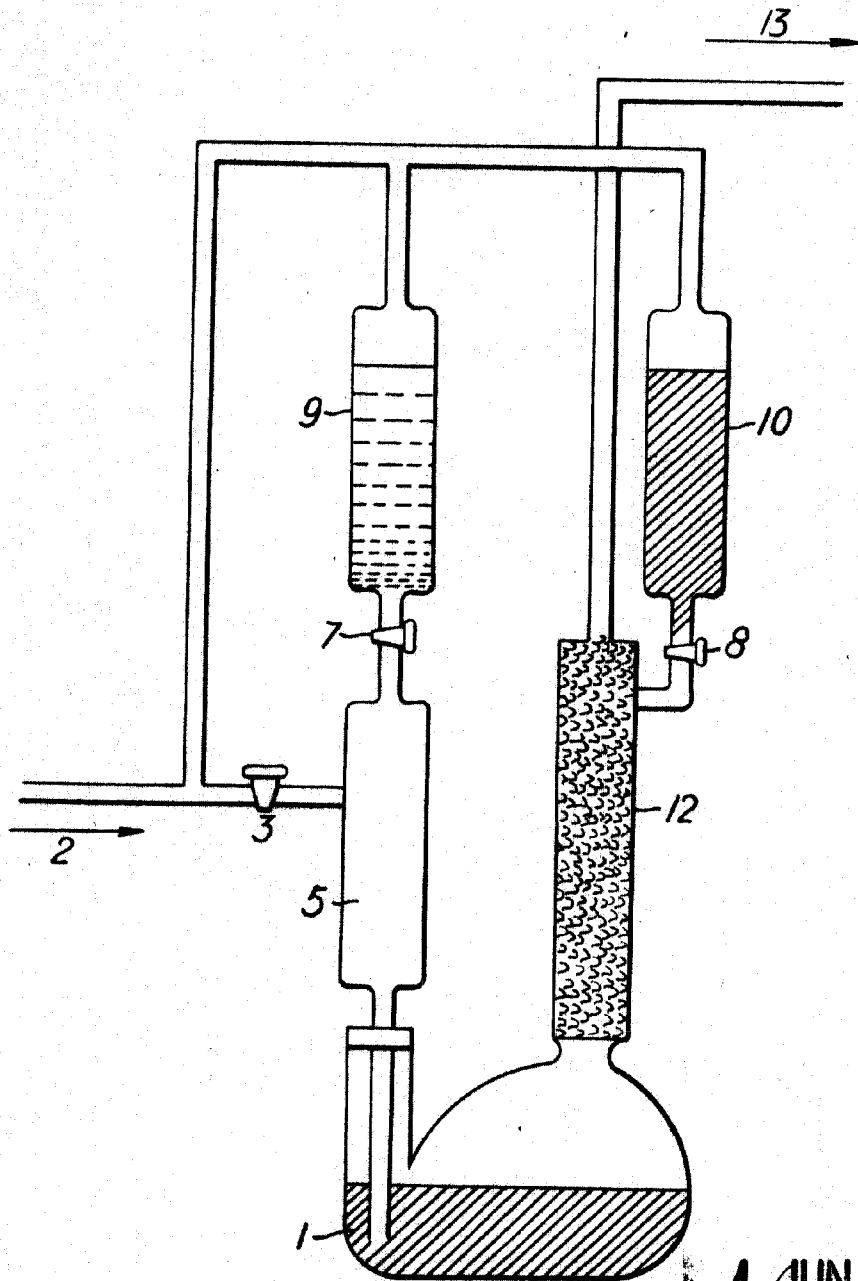


MADRID, 4 JUN. 1960

STANDARD ELECTRICA, S. A.

Secretario General

258618



4 JUN. 1960

STANDARD ELÉCTRICA, S. A.



[Signature]
Secretario General