

24/6



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**METODOS QUIMICOS DE
PURIFICACION DE SILICIO**

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ALBERTO ALVAREZ ESPINDOLA

ASESOR: M. EN C. JESUS GRACIA FADRIQUE



MEXICO, D. F.,

1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	6
Características del Silicio	
Producción del Silicio grado metalúrgico	
CAPITULO I	
Proceso de Reducción del SiHCl_3 con H_2	
1.1. Generalidades	17
1.2. Formación del SiHCl_3	20
1.3. Purificación	36
1.4. Sistemas de Separación	43
1.5. Silicio ultrapuro por reducción térmica - de clorosilanos. Propuesta de mecanismo .	
1.5.1. Mecanismo	47
1.5.1. Dependencia de la concentración - del clorosilano con la velocidad - de depositación	55
1.5.3. Transferencia de masa, velocidad - de flujo del gas	58
1.5.4. Temperatura de depositación	62
1.5.5. Parte técnica	69

CAPITULO II

Otros Métodos

1) Proceso en descomposición térmica del SiH_4	
1.1. Generalidades y preparación del SiH_4	80
1.2. Purificación del SiH_4	84
1.3. Descomposición térmica	86
2) Proceso de reducción del SiCl_4 con Zn	94
3) Proceso de descomposición del SiI_4	97
4) Métodos alternantes	101
4.1. Descomposición de Bromosilanós	
4.2. Silicio vía reducción del SiF_4	
4.3. Otros métodos	

CAPITULO III

Análisis de Silicio policristalino ultrapuro
y métodos posteriores.

1) Resistividad y Conductividad	109
2) Análisis de activación de trazas	115
3) Espectroscopía de masas	122
4) Método de la gota	125
5) Proceso posterior una vez obtenido el silicio purificado	129
CONCLUSIONES	140
BIBLIOGRAFIA	146

I N T R O D U C C I O N

En el transcurso de las últimas décadas, la tecnología de los semiconductores y circuitos integrados ha experimentado, un desarrollo sin precedentes por el desenvolvimiento de la electrónica en todos los ámbitos del hacer humano, repercutiendo en los aspectos económicos-tecnológicos de un país; esta fase revolucionaria, parece estar continuando.

En el presente régimen y en la política del candidato a la presidencia, Carlos Salinas de Gortari, marca de una manera especial el desarrollo tecnológico y la modernización, de lo cual toma como áreas de alto nivel de desarrollo y prioritarias la electrónica y la biotecnología.(1)

Otro aspecto es el enmarcado en la referencia (2) donde de la investigación en electrónica, así como en otras áreas es prioridad industrial, mostrando el convenio UNAM-Cámara de la industria electrónica para el fortalecimiento de la investigación en el área.

En México la tecnología electrónica es incipiente debido a que es cada vez más grande la brecha a superar, sin embargo, se han comenzado a realizar algunos pasos para lograr dicho desarrollo tecnológico. López Quiroz (3) en 1969-desarrolló un trabajo sobre las posibilidades de producción y

refinación de monocristales de silicio en México, dando una -
visión del desarrollo obtenido en el Instituto Politécnico Na-
cional (I.P.N.-C.I.E.A.) en la obtención de monocristales de
silicio a partir de silicio utrapuro policristalino. Otro --
trabajo más reciente; Pedroza et. al. (4) de la Universidad -
Autónoma de Puebla (U.A.P) desarrollaron el proceso de sili -
cio monocristalino como material básico para la elaboración -
de dispositivos semiconductores. Pocos son los trabajos desa-
rrollados en México al respecto; en algunas partes de nuestro
país se trata de desarrollar la tecnología de los semiconduc-
tores; el silicio utrapuro, es necesario para este desarro-
llo, como materia prima y material básico.

El desarrollo de la tecnología del silicio de 1960 a-
1980 se muestra en la figura (1), en la figura (2) se muestra
el desenvolvimiento entre 1940 y 1960 de la preparación y pu-
rificación de los materiales, crecimiento del cristal y las -
técnicas de uso (5-6), en las referencias (18-22) da una vi-
sión global de los métodos de purificación.

En el presente trabajo, se da una descripción de los-
diferentes procesos para la producción del silicio, análisis-
del silicio utrapuro y los pasos ulteriores del silicio puri-
ficado, dando principal énfasis a los métodos químicos de pu-
rificación, y de éstos, al método de reducción del triclorosi-
lano (SiHCl_3) con hidrógeno, por ser el más económicamente --

viable y el usado universalmente como proceso industrial de obtención de silicio ultrapuro grado semiconductor, del cual se plantea la cinética de depositación del SiHCl_3 sobre un sustrato de Si ultrapuro, con lo cual se analiza la dependencia de la concentración del clorosilano en la depositación, - la transferencia de masa, velocidad de flujo del gas etc.

Procesamiento Básico	Técnica meso/planar Difusión múltiple Homo-Hetero epitaxial.		Producción a Gran escala de Celdas solares
Usos	IC MOS Thyristors	LSi VIDICON CCD semiconductores alto poder	Celdas solares de Bajo costo
Crecimiento	<p data-bbox="326 662 844 720">Cristales sin dislocaciones. ----- Minimización de inhomogeneidades</p> <p data-bbox="326 742 844 837">Desarrollo ----- Producción ----- Superficie con pocos defectos-----</p> <p data-bbox="326 851 844 924">Tiras; continuas ----- Método EFG (Si de bajo costo)-----</p>		
	1960	1970	1980

Figura: 1 Desarrollo de la tecnología del silicio entre 1960 y - 1980, (5).

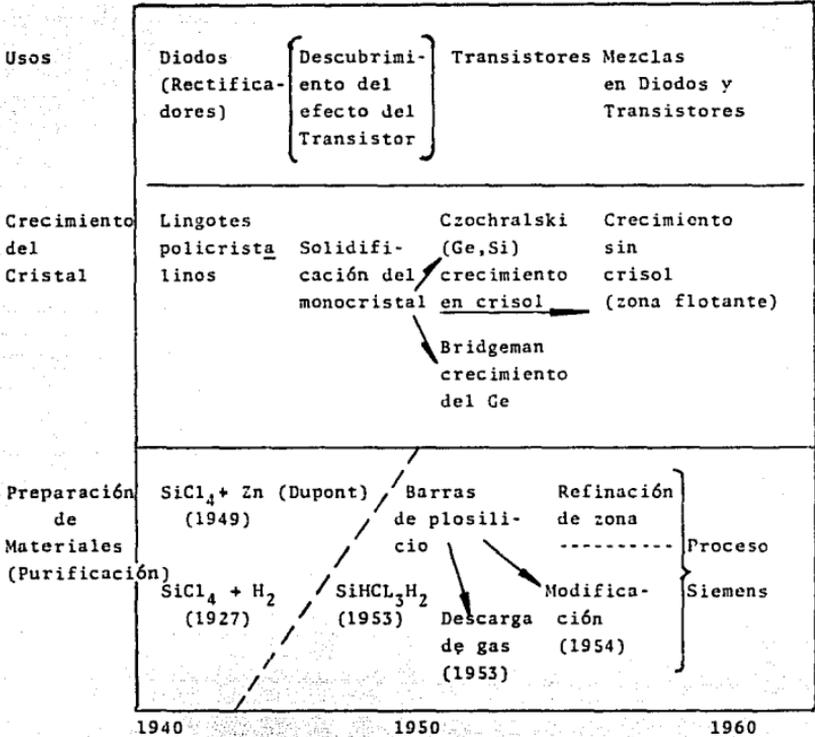


Figura: 2 Historia primitiva de la tecnología de silicio de alta pureza (1940-1960), (5).

GENERALIDADES

El germanio anteriormente usado como el material se micondutor por excelencia, fué reemplazado por el silicio- por ser este último un elemento abundante en la litósfera, - siempre en forma de óxido (SiO_2) ó como silicatos. En la fi gura (4) se muestra su abundancia en la litósfera, dicha a- bundancia se explica por la estabilidad de su óxido y su e- nergía estandar de formación, la cual es superada por pocos óxidos, por lo que la oxidación de silicio a silica, es exo térmica:



El silicio es el semiconductor mas ampliamente usa- do a la fecha, principalmente por su energía de huecos de - 1.1eV. El material llega ha ser intrínseco* a muy altas tem peraturas (mayores de 200°C), lo que no ocurre con el germa nio, por lo que los circuitos de silicio tienen mayor vida- util que la del germanio, operando a temperatura ambiente, - por su gran energía de huecos resultan bajas corrientes in- versas de la unión p-n (lo que no es el caso del germanio),

*Un cristal de silicio puro (cada átomo es un átomo de sili- cio) se denomina semiconductor intrínseco, ya que los uni- cos portadores de corriente que existen son los pares elec- trón-hueco, (para la mayor parte de las aplicaciones no hay suficiente número de ellos para producir una corriente util).
(7).

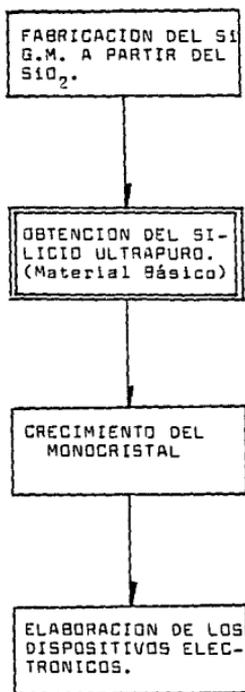


Figura: 3 Diagrama de bloques, para la elaboración de los dispositivos electrónicos.

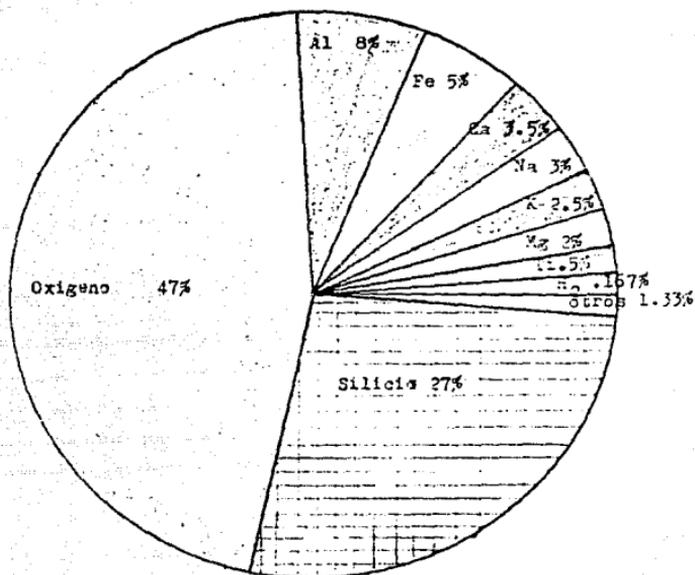


Figura: 4 Los elementos mas abundantes de la corteza terrestre, (4).

esta propiedad es de importancia en los circuitos electrónicos. La concentración de portadores intrínsecos del silicio a temperatura ambiente es menor de 10^{10} cm^{-3} , correspondiente a una resistividad intrínseca a 300°K de $230.000 \Omega \text{ cm}$, esto significa que la obtención del silicio debe ser lo mas pura posible y que sus impurezas, tienen que estar reducidas al orden de partes por millón (p.p.m.) ó partes por trillón (p.p.t.), lo cual es varias veces mas puro, que la pureza necesaria para el germanio, (8-12). En la bibliografía, se revisan las propiedades físicas, químicas y electrónicas del silicio puro y ultrapuro (13-15). En la tabla (I) se dan algunas de las propiedades del silicio ultrapuro y en la tabla (II) su abundancia natural de sus isótopos (16,17).

En la figura (3) se puede apreciar el diagrama de flujo de la producción de los semiconductores, en el cual se engloban, grosso modo, el proceso, destacando la fabricación del material básico.

En la obtención del silicio grado semiconductor, la sílica (SiO_2) es la fuente principal de materia prima dada su abundancia en la naturaleza. Al silicio metalúrgico (GM) se le obtiene con una pureza del orden del 98% por reducción de la sílica en un horno eléctrico con un agente reductor como el carbón, carburo de silicio ó de magnesio, el carbón es el material reductor por excelencia en la industria por su bajo

Tabla I

PROPIEDADES DEL SILICIO ULTRAPURO.

Densidad a 25° C	2.3828 g/cm ³
Atomos por cm ³ (25°C)	4.92 x 10 ²²
Punto de fusión	1410°C
Punto de ebullición	2680°C
Presión de vapor en el punto de fusión	1.1 x 10 ⁻³ atm.
Coefficiente de expansión térmica	2.3 cm/ °C
Calor Especifico	0.19 cal/g°C
Calor de fusión	12 100 cal/g °C
Calor de evaporación al punto de ebullición	99 100 cal/g
PROPIEDADES ELECTRICAS	
Energía de huecos	1.106 eV
Resistividad (300K)	2.3 x 10 ³ ohms-cm
Estructura cristalina	cúbica diamante
Distancia Interatómica	(5.4307 Å°)

Tabla II

ABUNDANCIA DE LOS ISOTOPOS DEL SILICIO

Isotopos del silicio	Abundancia	Vida media
Si ²⁵		0.23 s
Si ²⁶		2.1 s
Si ²⁷		4.2 s
Si ²⁸	92.23 %	
Si ²⁹	4.67 %	
Si ³⁰	3.1 %	

precio y su rendimiento.

El proceso toma lugar en un horno de arco, produciéndose las siguientes reacciones generales.

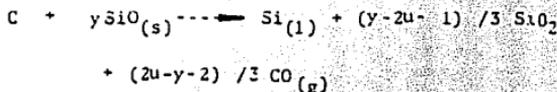


Así como las reacciones con Mg y CaC_2 como agentes reductores:

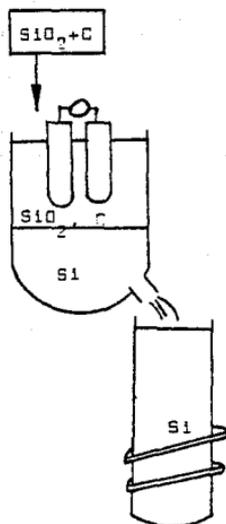


Aunque estas dos últimas resultan inoperantes por razones económicas, las etapas de obtención del silicio metálico (GM) se pueden resumir en la figura (5). Las reacciones que toman lugar en el horno están basadas en observaciones experimentales y en simuladores de proceso.

En la parte superior del horno toma lugar la reacción exotérmica del tipo:



Donde la variables "y" depende de la cantidad de ener

Etapas de la purificación.

A) Materiales puros.

B) Introducción de los materiales en el arco eléctrico, operación de reducción.

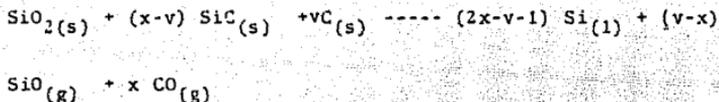
C) Solidificación unidireccional.

Figura: 5 Diagrama con las etapas en la producción del silicio grado metalúrgico, (28).

gía, incrementándose cuando decrece la temperatura de reacción; la variable "u" es una medida de la cantidad de silicio formado por la descomposición del SiO_2 (s). Esto se debe a la baja temperatura en la superficie de la sílica amontonada, por lo cual el carbón suministrado no toma lugar en ninguna de las reacciones. Sin embargo, se puede impedir por razones cinéticas, la reacción de los condensados $\text{Si}_{(1)}$, SiO_2 , $\text{C}_{(s)}$.

Los productos gaseosos, predominantemente CO y SiO que no reaccionaron se escapan del horno, de donde las fases condensadas descienden para reaccionar en las partes inferiores, en donde se suministran una parte de la energía.

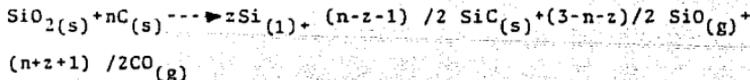
La reacción global se puede escribir como:



Donde la variable "x" está determinada por la reacción entre la carga consumida y la energía suministrada, incrementándose cuando se incrementa la temperatura de reacción. La variable "v" representa la cantidad de carbón que reaccionó, la economía de un horno de silicio es independiente de la realización de la última reacción; un incremento en la variable "x" el cual corresponde a un aumento en la temperatura de equilibrio y un mayor consumo de energía por mol de sílica, implicando para

esto la eficiencia del silicio metálico, un bajo contenido de SiO y el potencial térmico de los gases de desecho de las regiones bajas del horno. Esto tiene su efecto en la cantidad de SiO perdido cuando se desprenden los gases de desecho.

El potencial térmico usado aquí, denota la energía, la cual puede ser emitida por los gases de enfriamiento ó por reacción química durante su paso a través de la carga; la influencia relativa de x, sobre el metal recuperado es mas pronunciada que su influencia sobre la energía requerida o consumida. Suponiendo que la presión parcial del SiO es constante en la zona de calentamiento del horno; un incremento sobre la variable "v" resulta en una disminución en la calidad de SiC reaccionado y del Si producido. el factor "u" puede ser tambien de importancia si el silicio metálico formado en la parte superior del horno es inaccesible a la reacción en las regiones bajas ricas en esta. Las reacciones anteriores pueden combinarse, dando una reacción total formulada para el horno como:



Definiendo a "z" como la cantidad de Silicio obtenido de donde z esta dada por la relación:

$$z = \frac{3u(n-v)(2x-v-1)(2ny-nu-n+j)}{(2vy-vu-v+3)}$$

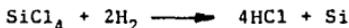
La variable "z" tiene que ser tan grande como sea posible, así como "u", pero la producción de SiC (controlable) - debe ser limitada. Valores altos de "y" producen eficiencias impredecibles de la sílica, así como un consumo de energía -- constante que reditúa en mayores eficiencias; sin embargo, aparecen problemas técnicos con la condensación de los productos. Para los altos valores de "u", se obtiene una mejoría en las eficiencias de la sílica pero se incrementan las cantidades de los productos condensados dando problemas mecánicos; - "x" debe ser tan grande como sea posible, pero es imposible su control, "v" debe ser tan baja como sea posible pero se limita su control. el control del proceso depende de mantener - en equilibrio la formación del intermediario carburo de silicio (SiC) y su descomposición a silicio (23-29).

Johansson y Erickson (30) realizaron estudios del proceso en base a un modelo computarizado de simulador, el cual - trata el horno de arco convencional y el trabajo a elevadas - presiones. Sus resultados indicaron que el proceso a altas -- presiones no puede competir con el proceso convencional. Wo-- lang (31), propuso la utilización de alquilcelulosa ó metilcelulo-- sa y carbón para la reducción del SiO₂ para obtener una mayor - pureza del silicio metalúrgico.

C A P I T U L O I

PROCESO DE REDUCCION DEL TRICLOROSILANO CON HIDROGENO

Este es uno de los procesos industrialmente más utilizados en la actualidad. Al triclorosilano se le descompone térmicamente para dar silicio ultrapuro. El tetracloruro de silicio (SiCl_4) es aparentemente estable a los 1200°C , sin embargo con hidrógeno se reduce y produce silicio con una eficiencia razonable, de donde se prefiere al triclorosilano, SiHCl_3 , por efectuarse a menores temperatura con las siguientes reacciones globales:



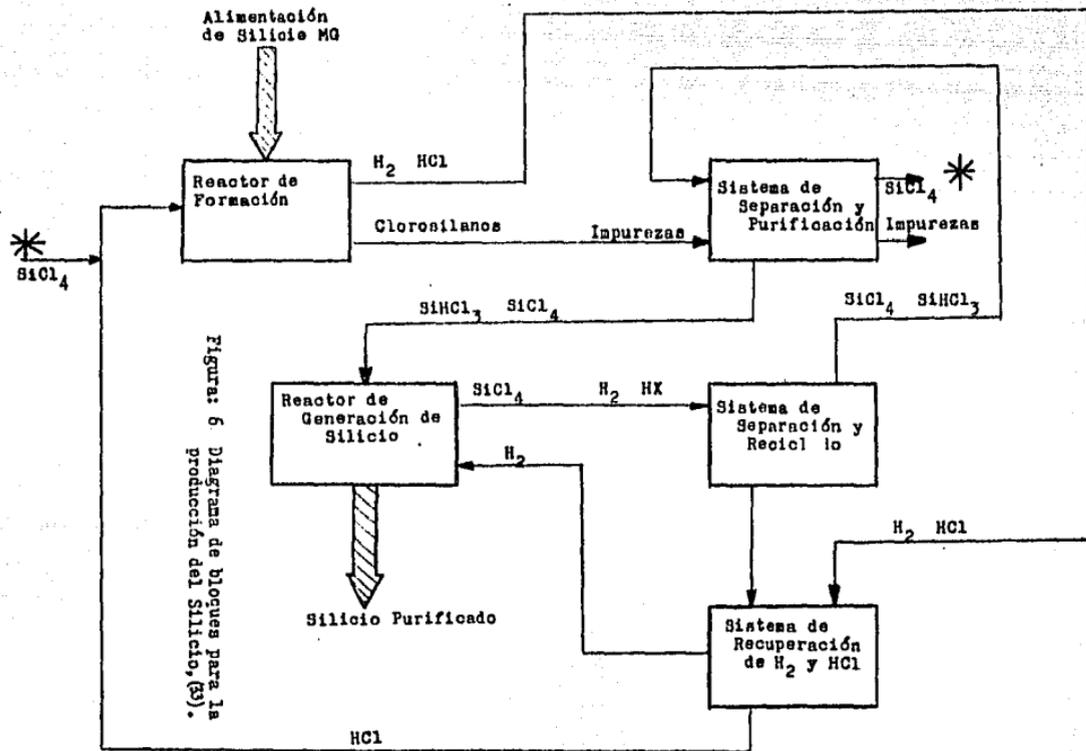
Produciéndose además SiHCl_3 y SiCl_2 con largas cadenas de polímeros por una reacción del HCl con el Si obtenido. En la reacción de reducción del SiCl_4 lo más probable es que proceda de la siguiente manera:



A bajas temperaturas se favorece la producción de silicio amorfo, en formas de partículas cafés, a mayor temperatura

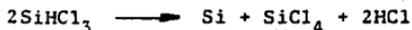
tura (800°C) se produce polvo de la mayor parte del SiCl_4 . En la descomposición del SiHCl_3 a 830°C el silicio comienza a tener una apariencia tuberosa, alrededor de 1000°C se deposita el silicio con diferentes aspectos cristalinos (21-101). El uso del SiHCl_3 se ve favorecido sobre el SiCl_4 por su mayor velocidad de depositación y su fácil remoción de los compuestos de fósforo y boro.

En general el proceso se desarrolla como se muestra en el diagrama de flujo de la figura (6), primordialmente constituido por las etapas de: a) formación de los clorosilano por la reacción del GMSi pulverizado con ácido clorhídrico (HCl); b) purificación de los clorosilanos por destilación y procesos adicionales para la eliminación de impurezas; c) generación del silicio ultrapuro por reducción térmica de los clorosilanos con hidrógeno, teniendo también las subsecuentes etapas para hacer al proceso más viable económicamente; d) sistema de separación de los clorosilano no reaccionados con hidrógeno y ácido clorhídrico para su recirculación y aprovechamiento; e) separación ulterior de H_2 y HCl como una consecuencia de la etapa "b" y la etapa "d" para su recirculación y aprovechamiento, por lo que en general el proceso consta de 5 etapas industrialmente viables. Se desarrollarán por separado dándose mayor énfasis a las etapas a, b, c, para obtener una mayor conceptualización de las mismas, tomándose en consideración la teoría y algunos aspectos técnicos.



FORMACION DE LOS CLOROSILANOS.

La purificación de silicio está determinada por la reacción:



El ratio molar del SiCl_4 y HCl es aproximadamente 1:2 típicamente para los efluentes en los reactores de filamento caliente (32).

El ácido clorhídrico reacciona con el silicio grado metalúrgico (SiGM) para generar el triclorosilano, (el cual se purifica posteriormente);

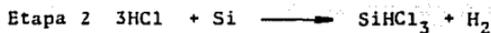


En la reacción anterior, el ácido clorhídrico anhidro es inyectado dentro de un lecho de partículas en un reactor de lecho fluidizado, la reacción es altamente exotérmica, de aquí que se requiera un gran intercambio de calor para minimizar el sobrecalentamiento en el reactor que podría provocar la conversión del SiHCl_3 a silicio y degradar al reactor.

La recirculación de productos como el SiCl_4 es de con-

sideración en los aspectos económicos de la producción del silicio. Un proceso usado normalmente es la hidrolización de los productos con O_2/H_2 para recuperar el HCl y como producto SiO_2 .

La hidrogenación del $SiCl_4$ en la presencia SiGM ocurre con las siguientes etapas:



Normalmente el $SiCl_4$ obtenido en la etapa de separación por destilación en la purificación del triclorosilano, así como el obtenido en la reacción de depositación del silicio ultrapuro, es recirculado mezclándose con una corriente de HCl y H_2 que se hace fluir a través de un reactor vertical, en el cual se encuentra el silicio pulverizado y partículas de catalizador (Cu). La temperatura de reacción, presión y tiempo de residencia determinan la eficiencia de conversión para la formación del $SiHCl_3$. En la tabla III se consignan algunos efectos de las variables en la producción del $SiHCl_3$.

Se ha propuesto (33) una ecuación relativamente simple para una cinética de pseudoprimer orden para la reacción en estudio la cual involucra la concentración inicial del $SiCl_4$ para la conversión:

TABLA III

PARAMETROS DE PROCESO SOBRE LA EFICIENCIA DE CONVERSION DEL----
 SiHCl_3

PARAMETROS DE PROCESO	EFICIENCIA DE CONVERSION	SALIDA DEL SiHCl_3	RAPIDEZ DE REACCION	ENERGIA DE ACTIVACION
Incremento en temperatura	incrementa	incrementa	incrementa	efecto no medible
Reducción en la presión	decrece	efectos <u>com</u> <u>pensatorios</u>	incrementa	efecto no medible
Catalizado con CuCl	incrementa	incrementa	incrementa	decrece
Incremento del radio H_2/SiCl_4	incrementa	efectos <u>com</u> <u>penatorios</u>	efectos no medibles	-----
Tamaño de par tícula	efectos no me- dibles	efectos no medibles	efectos no medibles	-----
Incremento en tiempo de re- sidencia	incrementa	decrece	-----	-----
Adición de HCl Etapa 1 Etapa 2	menor incrementa	incrementa incrementa	efectos <u>com</u> <u>pensatorios</u>	datos <u>insu</u> <u>ficientes</u>

$$x_e \ln \frac{x_e}{x_e - x} = k_1 a t$$

donde, x , es la concentración del SiHCl_3 ; a , es la concentración inicial del SiCl_4 :

En la tabla (IV) se muestran las constantes de velocidad calculadas de las gráficas de las figuras (7), (8), (9), - en las cuales se tienen representados los % de SiHCl_3 como -- productos en función del tiempo de residencia para varias tem peraturas y diversas presiones.

La constante reacción k es inversamente proporcional a la presión en el reactor. Cuando la reacción se efectúa -- con una reducción en la presión de 35, 5.1 y 2-7 atms., las -- constantes de velocidad se incrementan de 0.007, 1.0 a 5.0 -- (600°C, con CuCl como catalizador).

La energía de activación E , determinada en relación - con la ley arhenius al graficar $\log k$ contra $1/T$:

$$k_1 = C \exp (-E/RT)$$

$$\log_e k_1 = \log_e C - E/RT$$

Donde R es la constante de los gases (1.987 cal/mol°C) y, C , una constante.

TABLA IV

COMPARACION DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD Y LAS ENERGIAS DE ACTIVACION BAJO DIVERSAS CONDICIONES DE PROCESO.

PARAMETROS DE REACCION	CONSTANTES DE VELOCIDAD	ENERGIAS DE ACTIVACION (KCal/mol)
	35 atmosferas / silicio GM	
CuCl 5%, 600°C	0.07 s ⁻¹	10-15
CuCl 5%, 500°C	0.007 s ⁻¹	13.2
	5.1 atmosferas / silicio GM	
CuCl 5%, 600°C	1.0 s ⁻¹	15-20
sin catalizador, 600°C	0.26 s ⁻¹	25-30
	2.7 atmosferas / silicio GM	
CuCl 5%, 600°C	5.0 s ⁻¹	10
Sin catalizador, 600°C	1.6 s ⁻¹	15

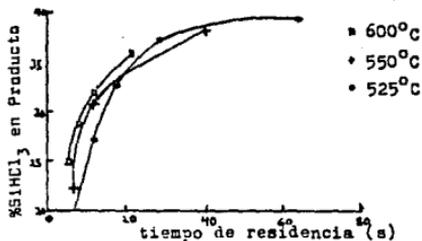


Figura: 7, % de SiHCl_3 a una relación H_2/SiCl_4 de 2:1 a 2.7 atm., (33).
 Si MG con 5% de CuCl como catalizador.

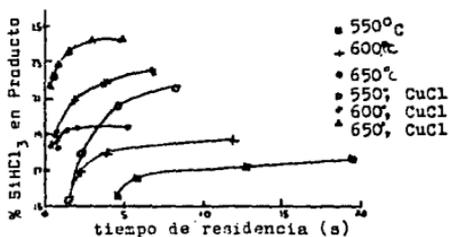


Figura: 9, % de SiHCl_3 a una relación H_2/SiCl_4 de 2:1 a 35 atm., (33).

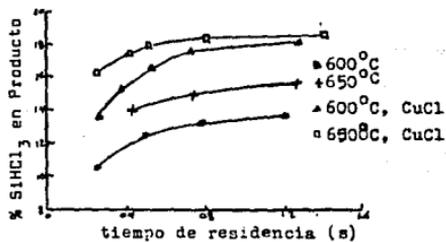
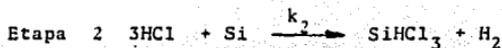
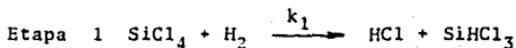


Figura: 8, % SiCl_3H a una relación H_2/SiCl_4 de 2:1 a 5.1 atm., (33).

Las fluctuaciones que se observan de la tabla IV en las energías de activación se deben a las condiciones de operación, que ocurren cuando se incrementan las velocidades de flujo y en parte a la simplicidad del tratamiento como pseudo-primer orden. A velocidades bajas de flujo (tiempos de residencia mayores de 10 segs), las partículas se encuentran en el lecho empacadas, a flujos intermedios (1 a 10 segs.) se encuentran como partículas fluidizadas y a mayores flujos (tiempos de residencia menores de 1 seg) el lecho de encuentra en flujo turbulento (34). Esto cambia drásticamente las condiciones sobre el volumen libre, la distribución del catalizador, la caída de presión y la interacción gas sólido dentro del reactor. En la tabla Va, se muestra el efecto, sobre la fracción mol de SiHCl_3 en el efluente, con adición del HCl a la alimentación. La tabla (V) muestra el efecto de la adición del catalizador, tiempo de residencia y presión con lo cual se deduce que con el catalizador se incrementa notablemente la velocidad de producción del SiHCl_3 . Por lo anterior se puede plantear que la reacción probablemente ocurra con las siguientes etapas:



Aquí se supone que la etapa 1 es lenta y la etapa 2 rápida, de donde $k_2 > k_1$ y el paso que controla la reacción es --

TABLA V_a

EFFECTO SOBRE LA FRACCION MOL DEL SiHCl_3 EN EL EFLUENTE, CON LA ADICION DE HCL A LA ALIMENTACION (H_2/SiCl_4)

HCl	% SiCl_3 en el producto	tiempo de residencia
No catalizado		
0	13.3	1.1
6-7	13.4	1.0
20-21	13.9	0.8
33-34	14.0	0.7
(CuCl) catalizado (5%)		
0	17.4	1.1
2-3	17.4	1.1
5-6	17.4	1.1
11-12	17.4	0.9
16-17	16.8	0.85
20-21	16.7	0.8
32-33	16.4	0.7

TABLA V_b

VELOCIDADES DE PRODUCCION CALCULADAS.

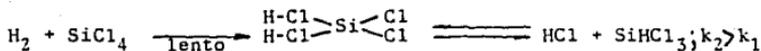
PRESION (atms)	TIEMPO DE RESI- DENCIA	CATALIZADOR	% SiHCl ₃ EN EL PRODUCTO	RAPIDEZ DE PRODUCCION DEL SiHCl ₃ - (Kg/m ³ -h)
5.1	1.4	-----	15.3	785
2.7	0.25	-----	10.4	15.24
35	5.6	CuCl	25.0	1695 ^a
5.1	0.51	CuCl	18.5	2578
2.7	0.25	CuCl	13.5	1730

Condiciones experimentales: temperatura 600°C; H₂ : SiCl₄ 2:1, silicio MG, con y sin catalizador.

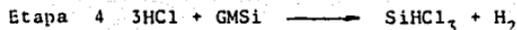
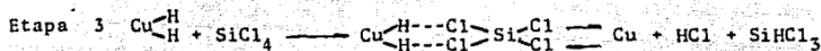
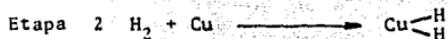
^a A 35 atmósferas la velocidad de producción del SiHCl₃ esta limitada por la capacidad en el intercambio de calor.

la etapa 1.

Con catalizador, el Hidrógeno reaccionará a baja velocidad con el SiCl_4 posiblemente en la forma:



Sin embargo, en presencia del catalizador, la etapa 1 puede proceder a través de una baja energía de ruptura como se muestran en las siguientes etapas:



Donde $k_4 < k_1, k_2, k_3$ por lo que la etapa cuatro es la etapa lenta y la que controla la velocidad de reacción; de aquí se postula que la etapa 1 se ve modificada por la adición de Cu (CuCl), la cual está asociada a bajas energías de activación con el catalizador de CuCl en la reacción.

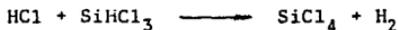
Una explicación a la velocidad de reacción retardada del HCl con el GMSi y consecuentemente la dependencia inversa de la velocidad de reacción con la presión sería:

a) El SiCl_4 forma un enlace dipolo-dipolo inducido - - (Si -- SiCl) en la superficie de partículas del GMSi como se muestra en la figura (10).

b) A Grandes presiones la densidad de esos grupos se encuentra mejorada (más moléculas de SiCl por unidad de área),

c) El HCl debe tener una difusión a través de esos -- grupos a grandes presiones retardando la velocidad de reacción del HCl con el SiG.M. (etapa 2) por lo que es de esperarse que la rapidez de reacción a altas presiones se vea reducida.

En los trabajos dedicados a esta reacción directa del HCl con el SiG.M., en la etapa 2, se ha encontrado que para -- que existan grandes eficiencias de conversión, la temperatura debe estar al-rededor de los 350°C por lo que si la temperatura es mayor de 350°C el HCl podría reaccionar también con el SiHCl_3 para dar el SiCl_4 (35).



Incrementándose la concentración del SiCl_4 a expensas del SiHCl_3 y si la temperatura es inferior a 300°C el HCl no reacciona con el silicio con una eficiencia de producción adecuada.

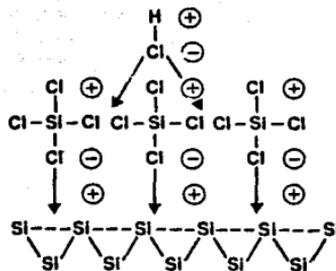


Figura: 10 Esquema de sitios activos, para el SiCl_4 , en la producción del SiHCl_3 , (33).

El diseño de un reactor para este tipo de reacción debe tomar en cuenta al tiempo de residencia para la reacción completa del HCl con el SiG.M. a presiones bajas (36-38). -- Nienderkorn y Wohl (39), en base a un modelo termodinámico -- por computadora estudiaron la producción del SiHCl_3 ó clorosilanos $\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$. El producto líquido obtenido durante esta síntesis contiene primordialmente SiHCl_3 y SiCl_4 , esto se debe a los bajos puntos de ebullición de los demás compuestos que son eliminados por destilación y su baja formación es debida a efectos cinéticos. En la tabla (VI) se muestra el resultado de este análisis con el por ciento de SiHCl_3 ($\% \text{SiHCl}_3$) contra la relación de presiones parciales ($P_{\text{H}_2}/P_{\text{HCl}}$) a varias temperaturas, al $\%$ de SiHCl_3 generado se define como:

$$\% \text{SiHCl}_3 = \left(\frac{P_{\text{SiHCl}_3}}{P_{\text{SiHCl}_3} + P_{\text{SiCl}_4}} \right) 100$$

Según este análisis, el contenido de SiHCl_3 se incrementa en la mezcla de productos isotérmicamente con un incremento en la presión inicial de hidrógeno; también se denota -- que el $\%$ de SiHCl_3 cambia a valores mayores para una relación de $P_{\text{H}_2}/P_{\text{HCl}}$ con un incremento en la temperatura, pasando a través de un máximo para una relación de 0 a 1, una temperatura de 700 K a 600 K. A una misma temperatura la presión parcial del SiHCl_3 crece directamente proporcional a A_n é inversamente proporcional a $P_{\text{H}_2}/P_{\text{HCl}}$ definiéndose a A_n como:

TABLA VI

CONTENIDO DEL SiHCl_3 (%mol) COMO UNA FUNCION DE TEMPERATURA, A_n , y LA RELACION DE LAS PRESIONES $P_{\text{H}_2} / P_{\text{HCl}}$.

A_n	$P_{\text{H}_2} / P_{\text{HCl}}$	TEMPERATURA K								
		400	500	600	700	800	900	1000	1100	
A_5	7.7	100	100	100	100	100	93.1	91.2	87.8	
A_6	6.4	100	100	100	100	100	93.6	89.4	87.0	
A_7	5.5	100	100	100	100	95.7	91.9	88.5	85.6	
A_8	2.7	100	95.2	94.9	93.0	90.2	86.4	83.0	80.3	
A_9	1.8	94.6	91.2	90.4	89.4	85.6	83.1	79.9	77.3	
A_{10}	1.0	86.2	82.0	83.1	83.6	81.8	78.9	75.9	73.4	
A_{11}	0.5	77.3	73.9	76.2	78.0	77.0	74.5	71.8	69.1	
A_{12}	0.25	72.3	69.1	71.2	74.2	73.6	71.3	68.4	65.8	
A_{13}	0.17	70.4	67.2	70.2	72.7	72.0	69.9	67.2	64.5	
A_{14}	0.086	68.4	65.3	68.4	61.2	70.5	68.3	65.5	62.8	
A_{15}	0.0	65.9	62.9	66.1	68.9	68.4	66.3	63.6	60.9	

$$A_n = \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{HCl}} + 2 P_{\text{H}_2}}$$

$$A_n = \frac{P_{HCl}}{P_{HCl} + P_{H_2}}$$

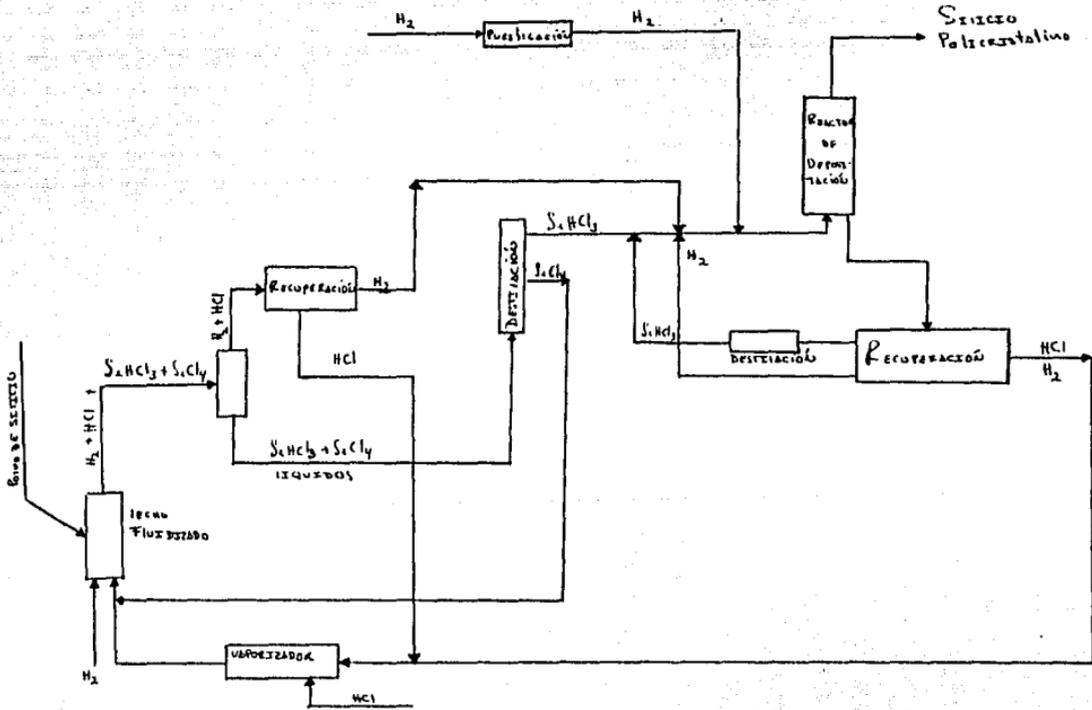
Desde el punto de vista termodinámico parecería mejor conseguir la síntesis del $SiHCl_3$ usando HCl sin H_2 , y a $700^\circ K$, esto ciertamente podría ser cierto si no se ocupase catalizador ni se usara para la síntesis del $SiHCl_3$ el $SiCl_4$ --recirculado. Aunque su modelo no es aplicable totalmente en sentido práctico, predice de una manera somera el comportamiento de la síntesis del $SiHCl_3$ del $SiCl_4$ reciclado.

TECNOLOGIA DE LA PRODUCCION DEL $SiHCl_3$.

Industrialmente el proceso se desarrolla como en el esquema de la figura (11). Sihara (41) utilizó por primera vez como catalizador de cobre. Simmons y Fillwell (40), produjeron silicio en forma experimental, analizando y determinando algunas de las propiedades del $SiHCl_3$.

En el diagrama (11a) se puede apreciar al reactor de lecho fluidizado con silicio pulverizado de un tamaño medio de partícula de 0.35 mm (42), conteniendo un 5% de cobre como catalizador que reacciona con una corriente de H_2 , HCl , $SiCl_4$ este proviene de la torre de destilación para la purificación del $SiHCl_3$ y del reactor de depositación de silicio. La temperatura del reactor se encuentra entre $300-350^\circ C$ (43-45).

Figura: 11a Diagrama de flujo para la deposición de silicio, (46).

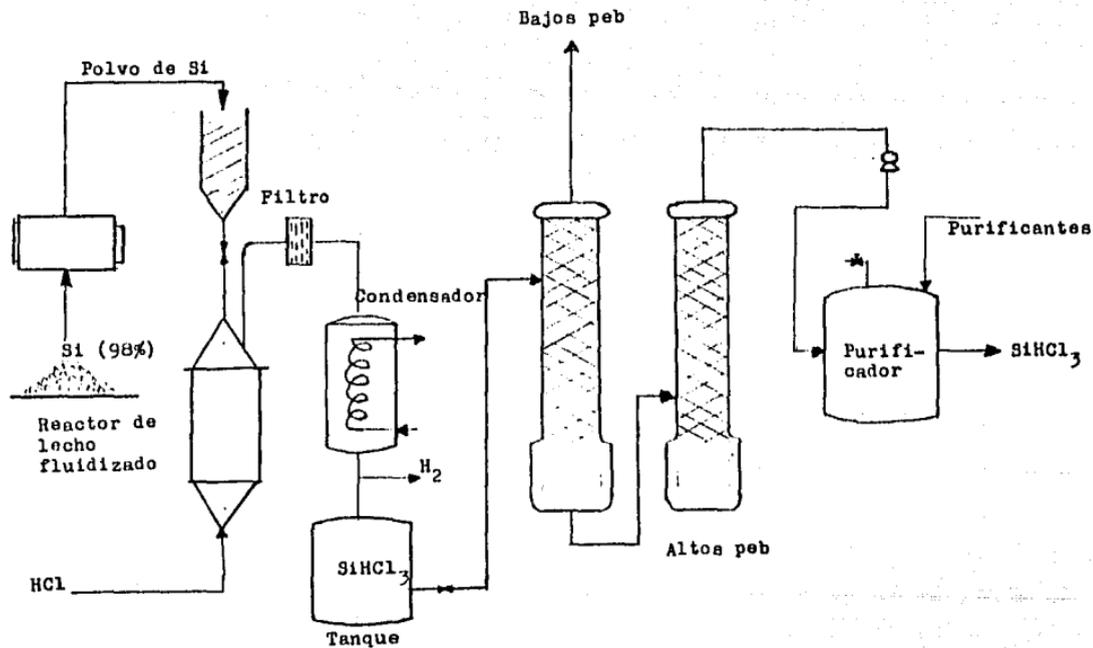


De la reacción de obtención del SiHCl_3 se producen -- además otros clorosilanos, polisilanos etc., con H_2 y HCl no reaccionado, así como partículas de polvo fino de silicio con un contenido de 2.5 % de SiO_2 , Al_2O_3 y otros óxidos metálicos (42) que son arrastrados con la corriente de productos. Esta corriente se filtra a la salida del reactor para evitar que -- las partículas viajen con la corriente gaseosa. Una vez separadas las partículas de silicio metálico, se condensan los gases de la corriente del producto a través de un intercambiador de calor (condensador), que opera con una corriente de N_2 , Et-OH ó CO_2 líquido, a una temperatura de -50°C (41,42,47) a -70°C para condensar los clorosilanos y de esta forma separar el HCl y H_2 de la corriente de productos; al HCl e H_2 se envían para la etapa de reconversión para su recirculación.

PURIFICACION DE LOS CLOROSILANOS (SiHCl_3)

En el diagrama de la figura (11b) se puede apreciar -- esta etapa en la que la corriente de clorísilanos pasa a través de destilaciones continuas o intermitentes (50), en la -- primera de las cuales se separan los compuestos con un punto de ebullición menor al del SiHCl_3 para pasar inmediatamente a la segunda torre para la separación de los componentes con un punto de ebullición superior al del SiHCl_3 . Uno de los productos separados el SiCl_4 se recircula para la producción del -- SiHCl_3 . En la referencia anterior se da un desarrollo para -- el cálculo de las torres de destilación continuas e intermi --

Figura: La Preparación y refinación del SiHCl_3 , (5).



tentes, con un ejemplo de cálculo usando a los clorosilanos.

Los datos de presión de vapor de tres de los compo -
nentes, hasta el punto de ebullición a presión atmosférica --
(50), se expresan mediante la ecuación:

$$\log P_{\text{mm}} = -(0.05332 a/t) + b$$

donde las constantes a y b se dan en la tabla (VII).

Una vez obtenida una pureza del SiHCl_3 superior al 99% se purifica para la eliminación de las impurezas remanentes de arsénico (As), fósforo (P) Boro (B) etc. que se encuentran en forma de cloruros.

Existen diferentes métodos para este fin; algunos autores separan las impurezas electroforéticamente (51,52), haciendo pasar la corriente del SiHCl_3 a través de unos electrodos - con un gradiente de potencial.

Las técnicas con mejores resultados, son pasando la corriente de SiHCl_3 a través de un lecho fijo o columna de adsorción, usando como adsorbente silicatos o hidróxidos (53,54) ó por medio de agentes acomplejantes específicos como es el siloxano (Hexametil ciclo trisiloxano) el cual forma con los cloruros de boro y otras impurezas complejos estables, reduciéndose las impurezas a p.p.b. (55,56).

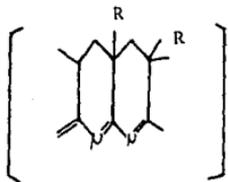
TABLA VII

DATOS DE PRESION DE VAPOR DE LOS CLOROSILANOS.

Componente	Símbolo	a	b	p.e. (pres. atm)
SiClH_3	A	21 400	7,483	- 30
SiCl_2H_2	B	25 500	7,613	- 7
SiCl_3H	C	28 000	7,63	- 34
SiCl_4	D	30 100	7,644	- 57

Otro método aplicable, pero que ha caído en desuso es tratar a los clorosilanos con un compuesto teniendo un par de electrones libres como es el CNC1 , et-CN , CN-NH_3 , PHNO_2 , etc. (57); pero tiene el inconveniente de usar reactivos de alta pureza que no son renovables, así como algunas complicaciones técnicas, como es su toxicidad.

Conn(58), propuso la utilización, de la adición de succinonitrilo, para la purificación del SiHCl_3 . Uno de los métodos más confiables puede ser pasar los clorosilanos a través de un material adsorbente, formado por la pirólisis parcial del poliacrilonitrilo (I) o por el polimetacrilonitrilo (II), la pirólisis de I, II causa la formación cíclica de los polímeros lineales para dar el polímero III



..... III

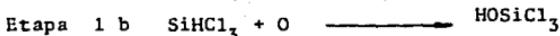
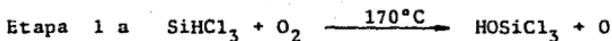
Donde R es respectivamente un hidrógeno o metilo, con tal procedimiento, el material se torna blanco, pasando por amarillo, rojo, púrpura y negruzco por la acción de los contaminantes como es el B, Al, P, etc. de la corriente del SiHCl_3 en forma de vapor. Después que el material adsorbente es substancialmente contaminado por la impureza, puede ser regenerado. La regeneración del material adsorbente contaminado se -

realiza por calentamiento en una atmósfera inerte, aproximadamente a 75°C por una hora para la eliminación de las impurezas. (97)

La purificación del SiHCl_3 para la industria de los semiconductores ocurre vía una combinación repetida de etapas de destilación y operaciones químicas de acomplejamiento, así como por medio de sustancias absorbentes. A continuación -- trataremos uno de los métodos más recientes que reduce el número de etapas de purificación, ofreciendo niveles más altos de purificación.

A una temperatura cercana de 180°C los niveles de trazas de oxígeno reaccionan con los enlaces Si-OH los cuales al combinarse con las impurezas las acomplejan. La purificación ocurre con una subsecuente destilación, la cual separa al SiHCl_3 de las impurezas acomplejadas que son más volátiles (BCl_3 , PCl_3 , etc).

Los estudios de Ingle y Darnell (33), han demostrado que para que ocurra esto, se adicionan 0.25% (mol/mol) de oxígeno a la mezcla de la corriente de clorosilanos reduciendo las impurezas de Boro y Fósforo a 0.05 p.p.b. La purificación oxidativa del SiHCl_3 puede describirse con las siguientes etapas:



Competiendo con la reacción:

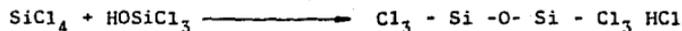


La etapa inicial de este proceso se desarrolla con la formación del intermediario HOSiCl_3 . La justificación para este tipo de especies es la determinación del $\text{Cl}_3\text{-Si-O-SiCl}_2\text{H}$ durante los estudios de oxidación a bajas temperaturas. La fuerza que dirige la reacción es la formación favorable de los enlaces Si-O y H-Cl termodinámicamente estables.

La purificación de la mezcla de clorosilanos (SiHCl_3 y SiCl_4) y no sólo de SiHCl_3 tiene como ventajas:

a) Que el proceso de purificación por oxidación incrementa los puntos de ebullición de muchas de las impurezas no deseadas, por lo que la separación del SiCl_4 del SiHCl_3 facilita la separación de impurezas.

b) Que el SiCl_4 reduce la cantidad de SiHCl_3 consumido por la reacción de competición ya que en vez de que una molécula de SiHCl_3 reaccione, una de SiCl_4 reacciona de la siguiente manera:



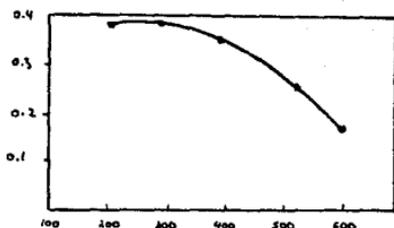
c) El SiCl_4 también sufre el mismo grado de purificación por lo que puede reciclarse al reactor de producción del SiHCl_3 .

Las ventajas de este método son, que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y si se realiza a 250°C , no deja residuos sólidos. Como se observa en la figura (12) la rapidez de acomplejamiento del BCl_3 es proporcional al número de moles de oxígeno por minuto agregados. En la figura (13) se muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la cantidad de BCl_3 acomplejado, disminuyendo si la temperatura aumenta. En las figuras (14) (15). Se muestra el efecto de la adición de oxígeno para la eliminación de fósforo y Boro en el transcurso de la purificación del SiHCl_3 .

SISTEMA DE SEPARACION DE CLOROSILANO CON HIDROGENO Y ACIDO CLORHIDRICO.

Una vez desarrollada la reducción térmica de SiHCl_3 con hidrógeno en estado gaseoso, los reactivos que no reaccionaron se envían a la unidad de reciclaje para aumentar la eficiencia del proceso. El proceso de separación se lleva a cabo enfriando la mezcla en un intercambiador de calor por medio de una corriente de metanol e hielo seco (59), para que esta forma se condensen los clorosilanos separándose del H_2 y HCl gaseoso, reciclándose el clorosilano a la etapa de purifi

moles BCl_3 acomplejadas/mol oxígeno

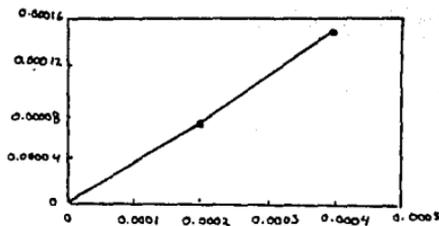


Temperatura de reacción (C°)

Figura: 13 Efecto de la temperatura de reacción en la purificación del SiHCl_3 , (60).

Con velocidades de flujo; Oxígeno 1.23×10^{-4} mol/min., BCl_3 3.0×10^{-4} mol/min.

mol BCl_3 acom./mol oxígeno



Moles de O_2 adicionados por min.

Figura: 12 Velocidad de acomplejamiento del BCl_3 vía oxidativa durante la purificación del SiHCl_3 , (60).

Temperatura de reacción 200°C , pendiente de la recta 0.38 moles de BCl_3 /mol de oxígeno.

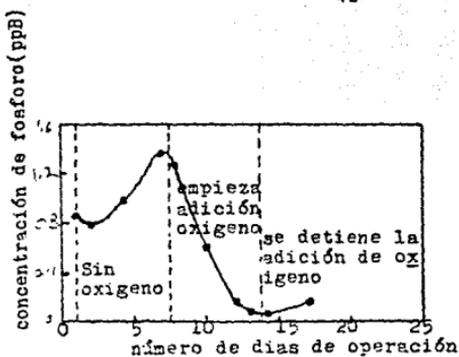


Figura: 15 Concentración diaria de fósforo después de la destilación, (60). Temperatura de reacción, 210°C

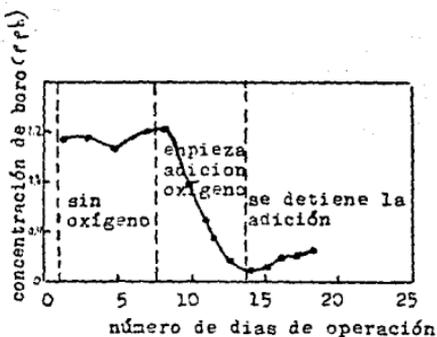


Figura: 14 Concentración diaria de boro en el SiHCl_3 después de la destilación, a 210°C, (60).

cación o producción del SiHCl_3 , pasando a través de un filtro de retención, evitando que parte del silicio arrastrando por la corriente circule con la corriente de clorosilanos antes de la condensación.

Tatarinov et, al (61), produjeron un método para la regeneración de los clorosilanos no reaccionados e hidrógeno, con lo cual se simplifica el proceso reduciendo contaminaciones, incrementando el grado de condensación de los clorosilanos.

SISTEMA DE SEPARACION HIDROGENO, ACIDO CLORHIDRICO.

Esta etapa es continua a la anterior. Algunos autores no dan separación entre ambas, en el proceso normalmente usado, se desarrollan separadamente. En esta etapa, la corriente de entrada contiene esencialmente H_2 y HCl en fase gaseosa del reactor de producción del SiHCl_3 y del reactor de depositación del silicio ultrapuro, una vez separados los clorosilanos remanentes.

La corriente de H_2 y HCl se enfría por medio de una corriente de O_2 , N_2 ó Ar líquido, bajando la temperatura de la corriente por debajo del punto de congelación del HCl , (62, -63). El Hidrógeno purificado se recicla directamente al reactor de depositación de silicio, la masa del HCl es calentada-

hasta temperatura ambiente para su evaporación, reciclando al HCl, al reactor de producción de los clorosilanos, para que de esta forma se establezca un proceso cerrado de recuperación, (98).

ANALISIS DE LOS CLOROSILANOS.

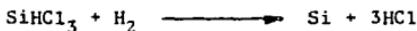
El triclorosilano utilizado en la obtención del silicio debe poseer una gran pureza, particularmente debe estar libre de cloruros volátiles, y de elementos dopantes, como son de Boro, Fósforo, y arsénico entre otros.

Debe también estar libre de derivados orgánicos, en la bibliografía, (165) se discuten más ampliamente algunos de los métodos usados en la determinación de la pureza de los clorosilanos. El método universalmente usado industrialmente es la cromatografía de gases.

SILICIO ULTRAPURO POR REDUCCION TERMICA DE CLOROSILANOS; PROPUUESTA DE MECANISMO.

La reducción térmica de los clorosilanos, estudiada experimentalmente por diversos autores, sin embargo el mecanismo de la depositación no se ha planteado, por lo que se sugiere el mecanismo en base a los datos experimentales.

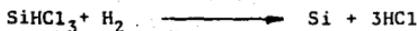
El triclorosilano se descompone térmicamente con hidrógeno como:



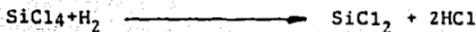
y la reducción térmica del SiCl_4 por la expresión.



Desarrollándose globalmente de la siguiente manera:



Sirtl y Reuschel (32), propusieron las siguientes etapas:



Demostrando que el SiCl_2 es una especie intermedia para la formación del silicio de alta pureza.

De las expresiones de las reacciones anteriores existe una controversia en relación a si los clorosilanos se descomponen en la superficie del sustrato ó muy cerca de ella --

con una reacción en fase gaseosa. La descomposición del SiHCl_3 con hidrógeno tiene ventajas sobre la reducción del SiCl_4 por razones cinéticas, termodinámicas y económicas, sin embargo existen patentes utilizando mezclas de clorosilanos.

Como se demostrará, la reacción se lleva a cabo en primera instancia en fase gaseosa con la formación de la especie SiCl_2 para después ser adsorbida por el sustrato teniendo como intermediaria a la especie SiCl^* de la reacción, reaccionando el SiCl^* con una molécula de hidrógeno de la fase gaseosa.

De los datos experimentales se postula el siguiente mecanismo: a) transferencia de masa de la fase gaseosa del SiHCl_3 hacia la superficie del sustrato.

b) descomposición térmica del SiHCl_3 en fase gaseosa en las proximidades del sustrato.

c) adsorción sobre el sustrato de especie SiCl_2 con la aparición de la especie SiCl^* (quemioadsorción) intermedia.

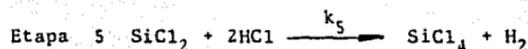
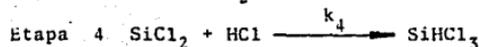
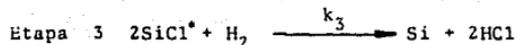
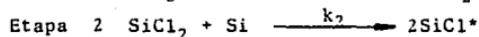
d) transferencia de masa de una molécula de H_2 hacia la superficie del sustrato.

e) reacción de la molécula de H_2 con la especie adsor

bida SiCl^* en el sustrato.

f) adición de más átomos de silicio al sustrato. La etapa que controla es la (b) ó (1) por las bajas concentraciones del clorosilano utilizado y por la velocidad de descomposición térmica del SiHCl_3 , la transferencia de masa se ve influida o controlada por la velocidad de flujo del gas y la su perficie controla las etapas b,c,e,g.

Teniendo como etapas genéricas:



de lo cual se desprenden las siguientes expresiones de velocidad.

$$\frac{-d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = k_1 (\text{SiHCl}_3) - k_4 (\text{SiCl}_2) (\text{HCl}) \quad \dots 1$$

$$\begin{aligned} \frac{-d(\text{SiCl}_2)}{dt} &= k_2 (\text{SiCl}_2) + k_4 (\text{SiCl}_2) (\text{HCl}) - k_1 (\text{SiHCl}_3) \\ &\quad - k_2' (\text{SiCl}^*)^2 + k_5 (\text{SiCl}_2) (\text{HCl}) \quad \dots 2 \end{aligned}$$

$$-\frac{d\text{SiCl}^*}{dt} = k_3 (\text{SiCl}^*)^2 (\text{H}_2) - k_2 (\text{SiCl}_2) + k_2^1 (\text{SiCl}^*)^2 \quad \dots 3$$

suponiendo estado estacionario:

$$\frac{-d(\text{SiCl}_2)}{dt} = 0; \quad \frac{d(\text{SiCl}^*)}{dt} = 0$$

y de la ecuación 3 se despeja (SiCl*)

$$(\text{SiCl}^*) = \left[\frac{k_2}{k_3} \frac{(\text{SiCl}_2)}{(\text{H}_2) + k_2} \right]^{1/2} \quad \dots 4$$

Introduciendo 4 en 2, usando el concepto de estado estacionario:

$$k_2 (\text{SiCl}_2) + k_4 (\text{SiCl}_2) (\text{HCl}) + k_5 (\text{SiCl}_2) (\text{HCl})^2 - k_1 (\text{SiHCl}_3) - \frac{k_2 k_2^1 (\text{SiCl}_2)}{k_3 (\text{H}_2) + k_2} = 0$$

despejando para (SiCl₂)

$$(\text{SiCl}_2) = \frac{k_1 (\text{SiHCl}_3)}{k_2 + k_4 (\text{HCl}) + k_5 (\text{HCl})^2 - \frac{k_2 k_2^1}{k_3 (\text{H}_2) + k_2}} \quad \dots 5$$

introduciendo 5 en 1

$$\frac{-d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = k_1 (\text{SiHCl}_3) - \frac{k_4 k_1 (\text{SiHCl}_3) (\text{HCl})}{k_2 + k_4 (\text{HCl}) + k_5 (\text{HCl})^2 - \frac{k_2 k_2^1}{k_3 (\text{H}_2) + k_2}}$$

Rearreglando para sacar factor común:

$$-\frac{d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = k_1 (\text{SiHCl}_3) [k_2 + k_4 (\text{HCl}) + k_5 (\text{HCl})^2 - \frac{k_2' k_2}{k_3 (\text{H}_2) + k_2'}]$$

$$-\frac{k_4 k_1 (\text{SiHCl}_3) (\text{HCl})}{k_2 + k_5 (\text{HCl})^2 + k_4 (\text{HCl}) - \frac{k_2' k_2}{k_3 (\text{H}_2) + k_2'}}$$

Eliminando términos:

$$-\frac{d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = \frac{k_1 (\text{SiHCl}_3) (k_2 - k_3 (\text{H}_2) + k_2' + k_5 (\text{HCl})^2)}{k_2 + k_5 (\text{HCl}) + k_4 (\text{HCl}) - \frac{k_2' k_2}{k_3 (\text{H}_2) + k_2'}}$$

Multiplicando y dividiendo por (H_2)

$$-\frac{d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = \frac{k_1 (\text{SiHCl}_3) (k_2 (\text{H}_2) + k_5 (\text{HCl})^2 (\text{H}_2) - k_3 + k_2' / (\text{H}_2))}{k_2 (\text{H}_2) + k_4 (\text{HCl}) (\text{H}_2) + k_5 (\text{HCl})^2 (\text{H}_2) - \frac{k_2' k_2}{k_3 + k_2' / (\text{H}_2)}}$$

Rearreglando términos:

$$-\frac{d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = \frac{k_2 (\text{SiHCl}_3) [(k_2 (\text{H}_2) + k_5 (\text{HCl})^2 (\text{H}_2) - k_3 + k_2' / (\text{H}_2))]}{k_2 [(k_2 (\text{H}_2) + \frac{k_4}{k_2} (\text{HCl}) (\text{H}_2) + \frac{k_5}{k_2} (\text{HCl})^2 (\text{H}_2) - \frac{k_2'}{k_3 + k_2' / (\text{H}_2)}]}$$

Eliminando términos:

$$-\frac{d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = \frac{k_1 (\text{SiHCl}_3) (k_2 (\text{H}_2) + k_5 (\text{HCl})^2 (\text{H}_2) - k_3 + k_2' / (\text{H}_2))}{(k_2 (\text{H}_2) + \frac{k_4}{k_2} (\text{HCl}) (\text{H}_2) + \frac{k_5}{k_2} (\text{HCl})^2 (\text{H}_2) - \frac{k_2'}{k_3 + k_2' / (\text{H}_2)}}$$

Al hidrógeno se le consideraba como gas de arrastre - y reactivo, normalmente se le ocupa a grandes cantidades por lo que si la concentración de (H_2) es elevada y k_2' es pequeña comparada con k_3 , como es de esperarse para que se lleve a cabo - la depositación

$$k_2' \ll k_3 \quad \text{y } (H_2) \text{ es grande}$$

el término

$$\lim_{(H_2) \rightarrow \infty} \frac{k_2'}{k_3 + k_2'/(H_2)} = 0$$

obteniéndose de la ecuación 6

$$\frac{-d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = \frac{k_1 (\text{SiHCl}_3) \left[1 + \frac{k_5}{k_2} (\text{HCl})^2 \right]}{1 + \frac{k_4}{k_2} (\text{HCl}) + \frac{k_5}{k_2} (\text{HCl})^2} \quad \dots 7$$

A altas concentraciones de (H_2) la reacción se vuelve independiente de esta y como la velocidad de descomposición - del (SiHCl_3) es igual a la velocidad de depositación del silicio, al suponer que todo el SiHCl_3 reaccionado se deposita.

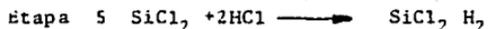
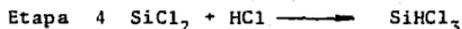
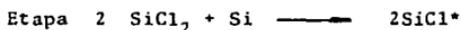
$$\frac{-d(\text{SiHCl}_3)}{dt} = \frac{d\text{Si (depositado)}}{dt}$$

La velocidad de depositación del silicio queda expresada como

$$\frac{d\text{Si}}{dt} = \frac{k_1 (\text{SiHCl}_3) \left(1 + \frac{k_5}{k_2} (\text{HCl})^2 \right)}{1 + \frac{k_4}{k_2} (\text{HCl}) + \frac{k_5}{k_2} (\text{HCl})^2} \quad \dots 8$$

De la ecuación 3 se desprende que la velocidad de depositación de silicio es proporcional a la concentración del SiHCl_3 e inversamente proporcional a la concentración del HCl , por lo que es de esperarse que la reacción se vea afectada por el tiempo de residencia, velocidades de flujo, temperatura, concentración del SiHCl_3 etc. que se discutirán más adelante.

El anterior mecanismo de reacción también es aplicable a la descomposición del SiCl_4 , teniendo para esto las siguientes etapas:



Obteniéndose la siguiente expresión para la velocidad de depositación:

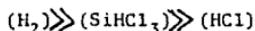
$$\frac{d\text{Si}}{dt} = \frac{-d(\text{SiCl}_4)}{dt} \frac{k_1(\text{SiCl}_4) \left[1 + \frac{k_4}{k_2} (\text{HCl})\right]}{1 + \frac{k_4}{k_2} (\text{HCl}) + \frac{k_5}{k_2} (\text{HCl})^2} \quad \dots 9$$

Comparando las ecuaciones 8 y 9 se puede advertir que la velocidad de depositación usando SiCl_4 se ve más afectada por el HCl presente.

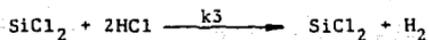
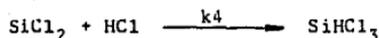
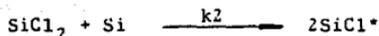
DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACION DEL CLOROSILANO CON LA RAPIDEZ DE DEPOSITACION.

En la figura (17) se muestran los datos experimentales para la velocidad de depositación del silicio en función de la concentración del clorosilano por varios autores, de la gráfica se puede observar un aumento lineal en la velocidad de depositación por abajo de 0.04 en fracción mol, teniendo un máximo entre 0.04 y 0.08 para después disminuir.

Si se encuentra en la región comprendida donde la concentración del SiHCl_3 es menor a 0.04, la concentración del SiHCl_3 es mayor que la concentración del HCl :



y la producción de la especie SiCl^* es mucho mayor que la reacción de la especie SiCl_2 con el HCl por las expresiones



de donde: $k_2 \gg k_4, k_5$

obteniendo de la ecuación 8 y 9 para la velocidad de depositación de silicio como primer orden:

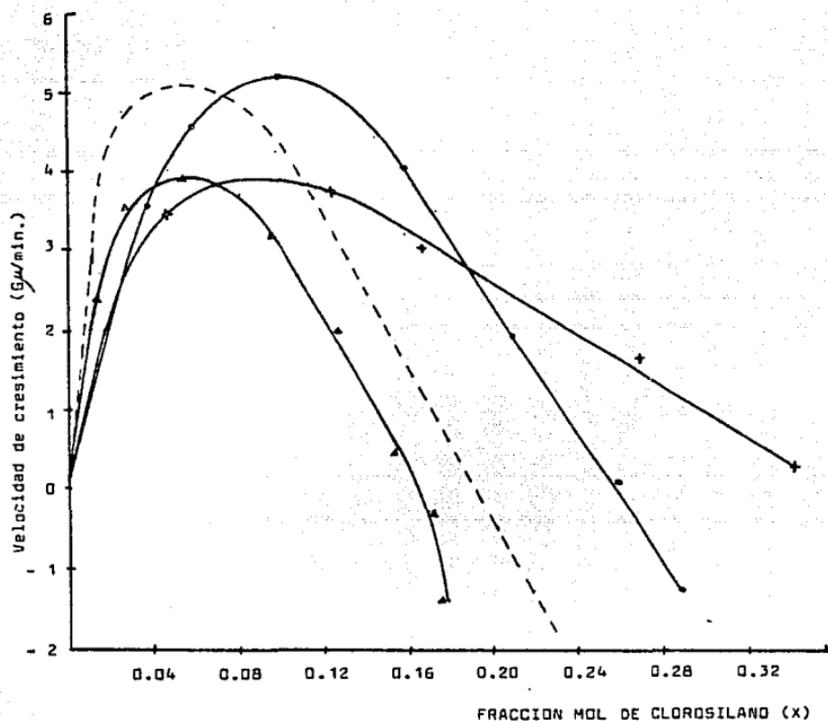
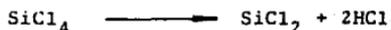


Figura: 17 Comparación de datos experimentales, para la velocidad de crecimiento con la fracción mol de clorosilano: ▲, Bylander, 1523 K, (67); +, Thuerer, 1543 K, (66); ●, Steinmaier, 1423 K, (68); -, Sedgwich, 1550 K, (64).

$$\frac{dSi}{dt} = k_1(SiHCl_3)$$

$$\frac{dSi}{dt} = k_1(SiCl_4)$$

En dado caso que se encontrase con un aumento en la -
concentración del clorosilano existiría un aumento del HCl --
por la ecuación de reacción:



Al aumentar la concentración del HCl, existirá una --
competencia de las reacciones:



de donde: $k_4 > k_5$ y $(HCl)^2 \ll (HCl)$

obteniéndose de la ecuación 8

$$\frac{dSi}{dt} = \frac{k_1(SiHCl_3)}{1 + \frac{k_4}{k_2}(HCl)} \quad \dots 10.$$

Existiendo una disminución de la velocidad de reac --
ción, al seguir aumentando la concentración del clorosilano -
se llega a las ecuaciones 8 y 9.

Sedgwich (64), desarrolló un modelo en base a un cuasi

equilibrio para la reducción del SiCl_4 , con hidrógeno en donde involucra un factor dependiente de las características del reactor, donde la velocidad de depositación se expresa como:

$$D = J \cdot Y$$

Donde, D, es la velocidad de depositación en g/min; J es el flujo de silicio en g/min para un reactor tubular; Y, es la eficiencia del reactor, el flujo, J, está definido por:

$$J = n \cdot m \cdot F \cdot X$$

Donde, n, es la densidad del gas de entrada en moles/l; m, es el peso molecular del silicio en g/mol; F, es la velocidad de flujo en l/min; X, es la fracción molar del clorosilano a la entrada.

TRANSFERENCIA DE MASA; VELOCIDAD DE FLUJO DEL GAS.

En la figura (18) se muestra la distribución del clorosilano en el gas y en la película de crecimiento, el flujo de clorosilanos consumidos en la reacción de depositación (el flujo se define como el número de átomos o moléculas que atraviesan una unidad de área en una unidad de tiempo).

Se puede aproximar el flujo, F, por la fórmula lineal:

$$F_1 = hg (C_g - C_s)$$

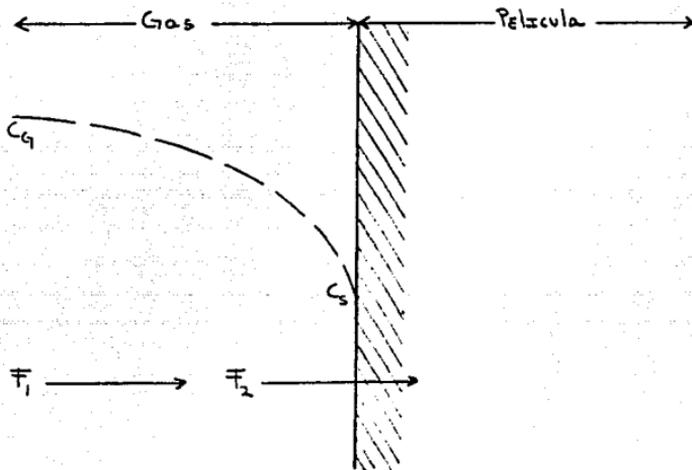


Figura: 18 Modelo para el proceso de crecimiento del silicio la dirección del flujo es normal al plano, donde F denota al flujo, C a la concentración .

Donde C_g y C_s son las concentraciones de clorosilano- (moléculas por cm^3), en el gas y en la fase gaseosa de transferencia de masa. El flujo consumido por la reacción (F_2), que toma lugar en la superficie de crecimiento, esta dado por:

$$F_2 = K_s \cdot C_s$$

Donde, K_s , es la constante de velocidad de la reac -- ción química sobre la superficie, esta aproximación lineal es análoga a la ley de ohm, que para el caso de transferencia de masa, la fuerza directría es la diferencia de concentraciones tomándose a la reacción como primer orden (concentraciones bajas de clorosilano).

En el estado estacionario $F_1 = F_2 = F$, bajo estas condiciones se puede resolver las ecuaciones anteriores para obtener la concentración del clorosilano en la interfase:

$$C_s = \frac{C_g}{1 + k_s/hg}$$

La fórmula anterior muestra que la concentración en - la superficie, puede llegar a ser nula, si hg es mucho mayor- que k_s . Esta condición es referida como el control de la -- transferencia de masa, de otro modo si hg es mucho mayor que- k_s , la concentración en la superficie se aproxima a la concentra- ción del gas y la superficie controla la reacción.

Se puede aproximar la velocidad de crecimiento por:

$$\frac{dSi}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{ks hg}{ks + hg} \frac{Cg}{N_1}$$

Donde N_1 es el número de átomos de silicio incorporado en una unidad de volumen de la película. Este valor para el silicio es de $5.0 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (65). Si $Cg = Y C_t$ donde C_t es el número total de moléculas del gas, Y , es la fracción molar de las especies reaccionantes, por lo que la expresión de la velocidad de reacción se expresaría:

$$\frac{dSi}{dt} = \left[\frac{ks hg}{ks + hg} \frac{C_t}{N_1} \right] Y$$

La velocidad de depositación es proporcional a la fracción molar del clorosilano, y es también determinada por k_s y hg . En los casos límites se puede encontrar que:

Si la superficie controla la reacción:

$$\frac{dSi}{dt} = \left[\frac{C_t k_s}{N_1} \right] Y$$

Si la transferencia de masa controla la reacción:

$$\frac{dSi}{dt} = \left[\frac{C_t hg}{N_1} \right] Y$$

Este modelo se encuentra simplificando ya que no se considera el flujo de los productos de reacción. Se considera además una reacción de primer orden válida solamente para valores bajos de la fracción molar del clorosilano. El gra -

diente de energía presente entre la pared fría del reactor cambia las propiedades del gas drásticamente entre el sustrato caliente y la pared, sin embargo, este modelo predice algunas de las observaciones experimentales en relación con las velocidades de flujo y las velocidades de reacción en la superficie.

TEMPERATURA DE DEPOSITACION.

La dependencia de la velocidad de depositación sobre la temperatura del sustrato, para el flujo de hidrógeno y una presión parcial del SiCl_4 dada, se muestra en la figura (19) - en el rango de 1110°C - 1220°C se tiene como argumento la ley de Arrhenius dando una energía global de activación de 22 Kcal/mol. Sin embargo, la velocidad de crecimiento desciende con un aumento en la temperatura después de 1220°C los datos experimentales de Thueres (66); Bylander (67); Steinmaier (68), para el rango de 1500°C a 1220°C se muestran en la figura (20).

Se considera que la ley de Arrhenius es aplicable en el rango de 900°C a 1500°C con una energía de activación global de 37 Kcal/mol, la variación entre los autores probablemente se debe al diseño utilizado en las determinaciones experimentales.

En la gráfica de la figura (21) se muestra el inverso de la temperatura contra el logaritmo de la velocidad de depo-

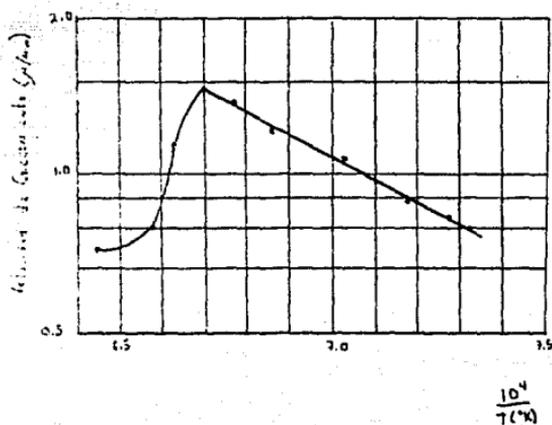


Figura 19 Velocidad de crecimiento contra el inverso de la temperatura absoluta para la descomposición del SiHCl_3 en la deposición del Silicio policristalino, (6).

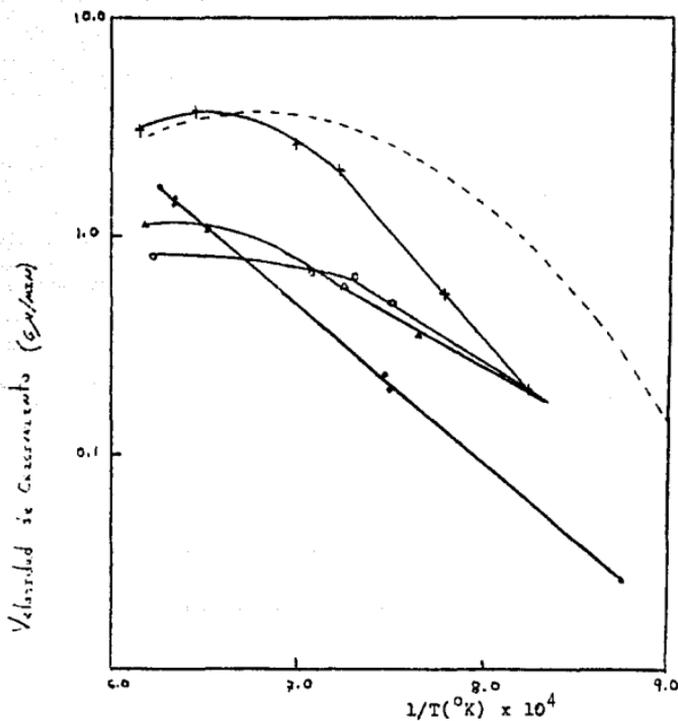


Figura: 20 Comparación de los datos experimentales, de la velocidad de crecimiento con la temperatura por varios autores.

FUENTE	X	VELOCIDAD DE FLUJO (l/min)
+ , Bylander (67)	0.02	16
▲ , Bylander (67)	0.02	2
• , Theuerer (66)	0.02	1
o , Steinmaier (64)	0.04	1
--- , Sedgwick (64)	0.02	1

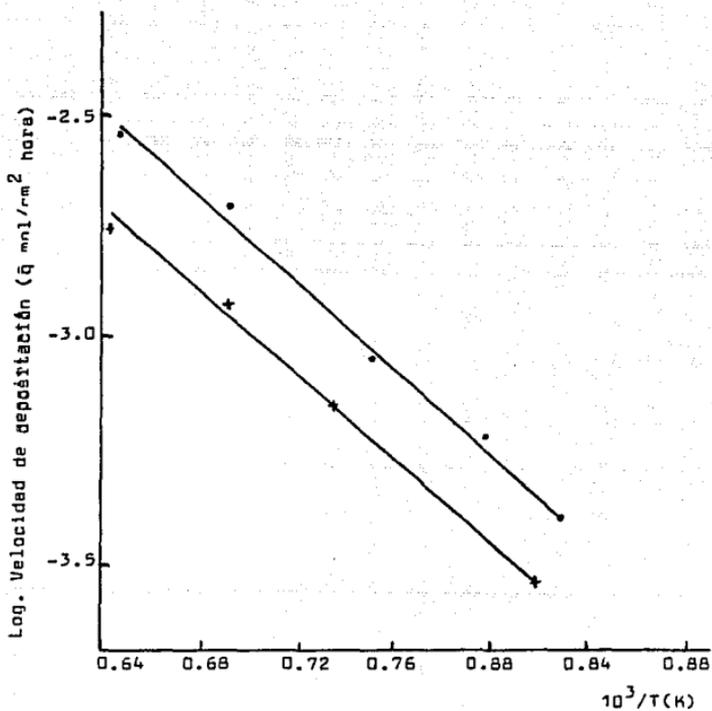


Figura: 21 Logaritmo de la velocidad de deposición del silicio, frente al inverso de la temperatura, (70).

situación para dos presiones parciales del triclorosilano. La energía de activación en el proceso de depositación es independiente de la presión parcial del SiHCl_3 para este rango de presiones parciales, esto se puede observar ya que las pendientes son prácticamente iguales.

Niederkorn y Wohl (39), estudiaron la termodinámica para la descomposición térmica del SiHCl_3 y SiCl_4 en base a un modelo por computadora, obteniendo los resultados resumidos en las tablas (VIII) y (IX) donde se tiene la relación de la temperatura de depositación con la relación de presiones parciales de hidrógeno y clorosilano de donde la eficiencia de la depositación la definen como:

$$\text{eficiencia } \% = \left(\frac{\text{Si separado en la fase gaseosa}}{\text{Si introducido como clorosilano}} \right) * 100$$

Las eficiencias negativas de las tablas significan que no se deposita el silicio en el sustrato bajo esas condiciones sino que el silicio del sustrato se podría convertir en un compuesto gaseoso, estudiando estos datos se puede concluir:

a) Cuando se reduce al clorosilano con hidrógeno las eficiencias pasan por un valor máximo a una temperatura determinada como una función de las proporciones de presiones parciales de los reactivos.

b) Con el decremento en la temperatura, el máximo para

TABLA VIII

FORMACION DEL Si (¶) DEL SiHCl_3 COMO UNA FUNCION DE TEMPERATURA Y DE LAS RELACIONES INICIALES DE A_n , $P_{\text{H}_2}/P_{\text{SiHCl}_3}$.

A_n	$P_{\text{H}_2} / P_{\text{SiHCl}_3}$	Temperatura °K				
		1500	1400	1300	1200	1100
A_1 0.01508	99.0	55.5	31.0	-15.9	-99.9	-252
A_2 0.02020	73.7	57.6	37.7	-3.3	-76.4	-205
A_3 0.3030	49.0	60.4	42.5	8.8	-52.8	-155
A_4 0.04082	36.2	58.9	43.6	14.0	-39.6	-127
A_5 0.06122	24.0	55.6	42.7	17.1	-26.8	-97
A_7 0.08333	17.5	51.4	39.9	17.7	-19.1	-77
A_8 0.1579	9.0	39.8	31.1	16.3	-7.9	-45
A_{10} 0.3333	4.0	24.1	19.9	13.8	1.6	-18
A_{12} 0.7500	1.5	9.2	10.1	12.4	8.4	-0.7
A_{17}	0.0	-7.5	1.1	12.4	15.4	14.4

$$A_n = \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2}}$$

TABLA IX

FORMACION DEL Si (s) DEL SiCl_4 COMO UNA FUNCION DE TEMPERATURA Y DE LAS RELACIONES INICIALES DE A_n , $P_{\text{H}_2} / P_{\text{SiCl}_4}$.

A_n	$P_{\text{H}_2} / P_{\text{SiCl}_4}$	Temperatura K			
		1500	1400	1300	1200
A_2 0.02020	99.0	43.5	16.9	-37.7	-135
A_3 0.03030	66.0	47.2	23.3	-21.6	-104
A_4 0.04082	49.0	45.2	24.7	-14.7	-88
A_5 0.06122	32.7	40.7	23.6	-10.5	-69
A_6 0.07216	27.7	37.8	21.6	-9.7	-64
A_7 0.08333	24.0	35.2	19.8	-9.8	-59
A_9 0.2222	9.0	9.9	1.3	-13.1	-39
A_{11} 0.5000	4.0	-11.7	-13.9	-16.2	-26
	0.0	-59.9	-36.5	-13.4	-0.5

$$A_n = \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2}}$$

las eficiencias cambia a valores más bajos para las relaciones de las presiones parciales de los reactivos.

c) La depositación del silicio por desprotonación térmica de los clorosilanos toma lugar con una eficiencia máxima del 15.4% y -0.5% respectivamente para el SiHCl_3 y SiCl_4 a 1200°K , es decir, por abajo de esta temperatura no se puede depositar el silicio.

d) Para el SiHCl_3 , las eficiencias de formación del silicio, por reducción, son negativas para cualquier relación de presiones parciales de los reactivos.

e) Para el SiCl_4 por abajo de 1400°K todas las eficiencias de formación del silicio son negativas.

Como se puede notar, es preferible usar el SiHCl_3 que el SiCl_4 para la formación del silicio utrapuro, ya que se requieren menores temperaturas de depositación, con mayores eficiencias.

PARTE TECNICA.

La etapa de generación del silicio utrapuro por la reducción térmica de los clorosilanos, es una de las más importantes y como es de esperarse han sido muchos y muy varia-

dos los modelos de los diseños de los reactores para este propósito, variando desde un tubo de cuarzo calentado, a través de partículas en un lecho fluido, así como sobre un alambre de platino, sobre el cual ocurre la depositación, sin embargo para los requerimientos de silicio ultrapuro, se prefiere -- usar como sustrato una varilla de silicio ultrapuro, para evitar las posibles contaminaciones con el sustrato. Este es el tipo de reactor más usado en la industria (como se muestra en la figura (22)), para la reducción térmica del SiHCl_3 con hidrógeno (71-74), el cual básicamente consta de:

- a) Campana de cuarzo
- b) Puente de silicio
- c) Varilla de silicio como sustrato
- d) Sujetadores del silicio (hechos de grafito)
- e) Aislante
- f) Entrada de los reactivos
- g) Salida de productos y reactivos no reaccionados.

En la entrada la mezcla se encuentra con una relación ($\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$) comprendida entre 0.2 a 0.5 (72). Stirl (75) realizó un estudio de esta relación respecto a la temperatura de depositación, el rango de la temperatura de depositación se encuentra normalmente entre 900°C y 1200°C , con un precalentamiento de los reactivos a una temperatura cercana a este rango, inyectando al hidrógeno y al clorosilano separadamente co

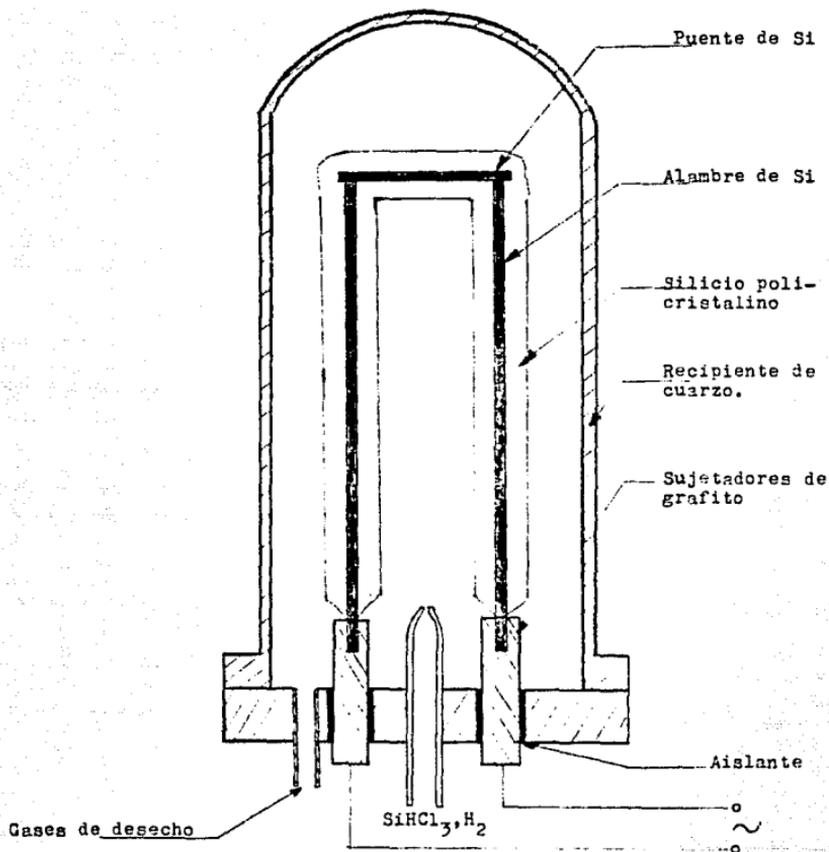


Figura: 22 Reactor para la descomposición del SiHCl_3 en la producción del silicio policristalino, (71), (72), (73).

mo vapores continuos dentro de un mezclador que los precalienta inyectándolos a la cámara de reacción, en la cual el triclorosilano se reduce con el hidrógeno, depositándose de esta forma el silicio en el sustrato en su forma policristalina -- (76,77), dependiendo el tamaño del reactor deberá ser la velocidad de alimentación, para darnos una idea, en un reactor en que se introducen 300 m³/h de reactivos, la velocidad de depositación de silicio llega ha ser de 5 a 6 kg/h (78). Algunos autores dan rangos de temperatura más estrechos para el reactor (79), estando comprendidos normalmente alrededor de 1100° C Kamamure (80), hace una determinación de la cantidad de - - electricidad necesaria para la depositación del silicio, de 230 KWh/kg de silicio depositado a 380 KWh/kg de silicio depositado.

Tokuyama Suda Co. (81), propuso que las paredes, que son de cuarzo transparente, se cubriesen con una película reflectiva de plata, para evitar las pérdidas de calor.

Normalmente la depositación industrial de la purificación del silicio, se realiza con una varilla de silicio, por las impurezas que podrían adquirirse al usarse otro material como es el talio (74), al usarse el alambre de talio, se lixivia la varilla con el silicio para su separación del sustrato, se utiliza para esto, ácido fluorídrico (grado analítico con un 50% de agua a temperatura ambiente), el lixiviado se transporta a un tubo de polietileno, lavándolo con ácido y agua destilada en repetidas ocasiones, este procedimiento es inoperan-

te en escala industrial, por los costos del procedimiento.

En la actualidad se han tratado de utilizar reactores de acero inoxidable en vez de cuarzo, sin embargo, este tipo de reactores causa contaminación a el silicio y tienen un alto grado de corrosión, por lo que se les coloca una película de silicio ultrapuro, con lo que, el HCl no ataca las paredes del reactor (82-83), de esta forma se evita la posible contaminación del producto, empero, se ha determinado que la disfusión del silicio en la base del material constituye otra forma de corrosión (85), este tipo de reactores se toma en desuso.

Otro tipo de reactor es pasando la corriente de reactivos precalentados a través de un lecho fijo de partículas, en la figura (23) se muestra un esquema del reactor.

El proceso se desarrolla de la siguiente manera:

a) Introducción de los reactivos a un reactor de lecho fijo, conteniendo partículas de silicio metálico ultrapuro, mantenidas a una temperatura inferior a la del punto de fusión del silicio (1410°C (84)), esta temperatura se mantiene aplicando un voltaje de corriente alterna entre los electrodos, colocándolos separadamente en contacto con el lecho empacado, el voltaje y la frecuencia de la corriente eléctrica son tales que crean corrientes eléctricas a través de las partículas sólidas individuales, sin embargo, se tienen grandes pérdidas de calor en el lecho empacado por el paso de los reactivos.

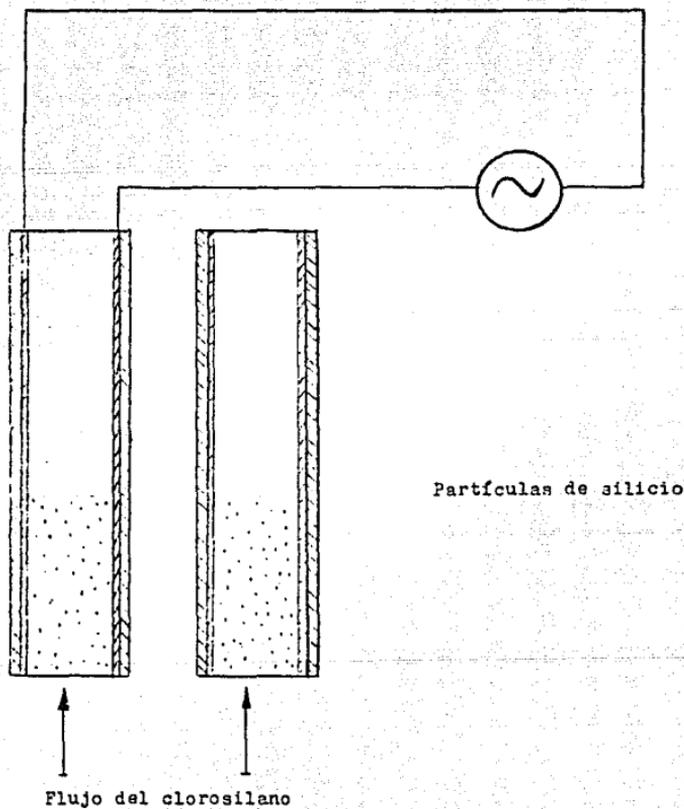


Figura: 23 Reactor de lecho fijo para la depositación de silicio ultrapuro, (20).

b) Se remueven los vapores de reactivos no reaccionados de la zona del lecho empacado.

c) Se retiran algunas de las partículas, con el producto depositado de alrededor de la zona de reacción.

El flujo de calor pasa a través de la zona de reacción por las partículas individuales en los alrededores de gas, extendiéndose a través de las paredes de la zona de reacción, con los reactivos y productos, las partículas son calentadas por lo tanto individualmente, depositándose el silicio en la misma, se obtiene un producto de silicio en forma de polvo fino homogéneo fuera de la zona de reacción. El diámetro de la partículas oscila entre -- 250-500 μm las cuales son lixiviadas y secadas (87,88).

Otro de los reactores aplicado en la industria es por medio de un reactor tubular de cuarzo, (89) como se muestra en la figura (24).

Este reactor comprende: a) tubo de cuarzo; b) cubierta de calentamiento ó mufla; c) soporte para el tubo de la cubierta de calentamiento; e) fuente de alimentación de los reactivos; f) medio de extracción de la descarga; g) tubo de salida de reactivos no reaccionados.

Se introduce al clorosilano y al hidrógeno dentro

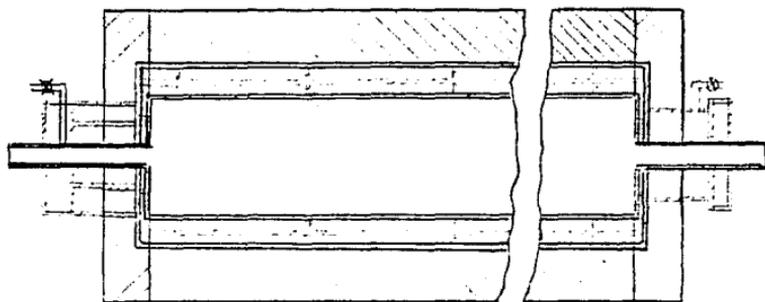


Figura: 24 Reactor tubular, para la depositación de Silicio por la descomposición térmica del SiHCl_3 (?).

de un tubo que comunica al interior del reactor previamente precalentados, el tubo se calienta de 1000°C - 1200°C , se reducen los clorosilanos en el interior del reactor, depositándose sobre las paredes. Tosaburo et. al. (90), propusieron la utilización de una cubierta interna de tálio (colocada por la reducción del TiCl_4) como una capa delgada para poder desprender más fácilmente al silicio depositado en el reactor, evitando de esta manera la corrosión del mismo.

Se han propuesto reactores fabricados de silicio-metálico para evitar la contaminación de producto y la corrosión del cuarzo (91).

Existe un reactor que utiliza no solo al SiHCl_3 , sino también al SiCl_4 en forma de una mezcla como se muestra en la figura (25) consistiendo en una cámara de reacción de paredes aisladas, el cual contempla las siguientes etapas:

a) Introducción de 7 a 8.2 moles% de SiHCl_3 en hidrógeno en las entradas del centro del reactor.

b) Introducción de 12 a 13 moles % de SiCl_4 en hidrógeno por las entradas externas del reactor localizadas próximas al aislante.

c) Mezclado de las corrientes de reactantes fuera del reactor.

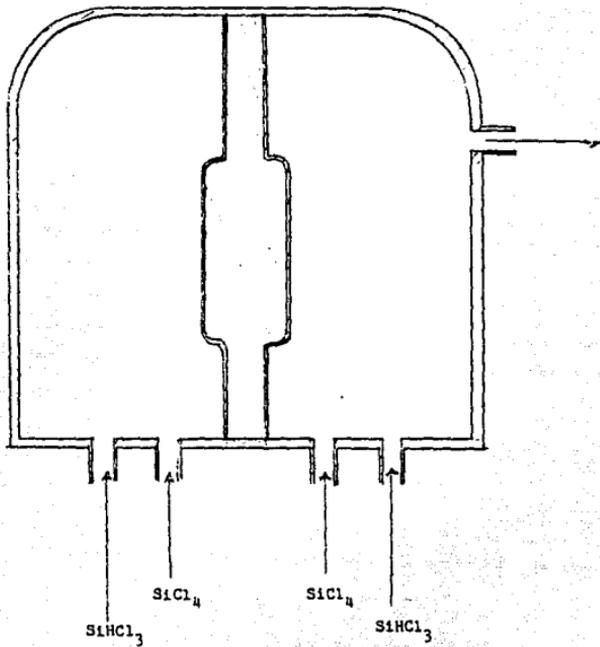


Figura 25 Reactor de deposición de silicio, vía descomposición térmica de mezcla de SiCl_4 y SiHCl_3 , (97).

CITA DEBE NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

d) Reducción de los reactivos a una temperatura entre 900°C y 1200°C, depositándose el silicio en el filamento.

En la última década se han ocupado simuladores de computadora para la optimización del proceso (93-95).

Yaws y Miller (96) en 1979 realizaron un análisis de costos para la producción de silicio a partir de la reducción de los clorosilanos, describiendo el proceso, detallando los parámetros de costos y dando consideraciones a futuro.

C A P I T U L O I I

PROCESO VIA DESCOMPOSICION DE SILANOS (SiH_4)

Este proceso aparentemente simple, involucra la descomposición térmica ó pirolítica del SiH_4 , no se ha ampliado su uso por la dificultad de manufactura del SiH_4 y por su inestabilidad, ya que se inflama en presencia del aire, si -- contiene trazas de alcali se descompone formando agua, reacciona violentamente con los halógenos formando los halogenuros de silicio y en la ausencia de aire se descompone en silicio e hidrógeno a una temperatura no mayor de 600°C (104--109).

En el proceso existen dos variantes fundamentales:

a) El SiH_4 es fabricado y descompuesto en la etapa siguiente.

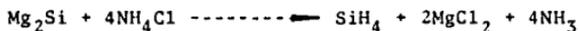
b) El silicio es preparado separadamente y guardado en cilindros para su utilización.

El silicio puede prepararse por la reacción de un -- hidruro metálico con alguno de los compuestos de silicio, -- cloruros de silicio, bromuros, cianuros etc. (110-113), el hidruro (el más comunmente usado es el hidruro de litio y aluminio) es disuelto en éter y el compuesto de silicio burbujeado a través de la solución (109 y 114). Un caso específico puede ser:



En éter, otra manera es usando tetraetilenglicol dimetil éter y SiCl_4 más una mezcla de hidruro de sodio y aluminio ó hidruro de calcio y aluminio, este último en muy pequeñas cantidades para reducir la cantidad de Boro en el producto.

Otro proceso muy usado industrialmente es la reacción del Mg_2Si en amoniaco líquido (115).



Lewis et. al. (109), propusieron un mecanismo para la obtención del SiH_4 vía LiAlH_4 con SiCl_4 ó SiHCl_3 en dimetileter ó tetraetilenglicol, donde procede por las etapas de reemplazamiento de los enlaces $\text{Si} \text{-----} \text{Cl}$ con los de hidrógeno, por lo que se necesita un solvente para la reacción, el cual sirve para ayudar a la transformación y transferencia de ión hidrógeno de silicio con el desplazamiento de ión cloruro del átomo de silicio, con las subsecuentes etapas de desplazamiento de cloro con el hidruro (109).

Los desplazamientos simultáneos proceden vía nucleofílica proveniente de una reacción de baja energía de activación. La formación inmediata del SiH_4 sugiere que la velocidad de reacción es cada vez más rápida, la reacción global -

es:



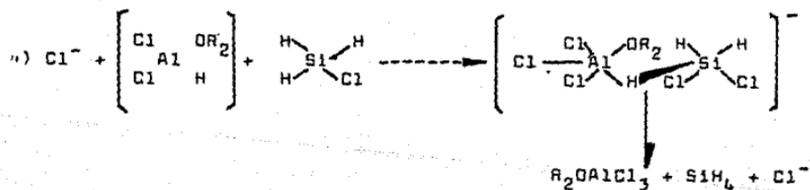
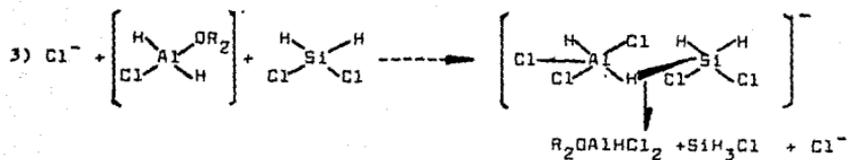
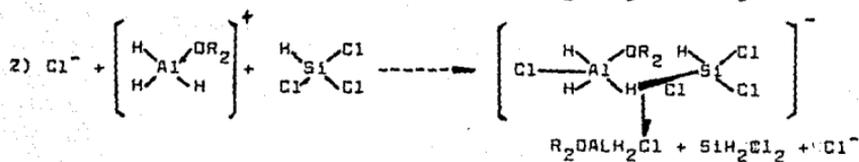
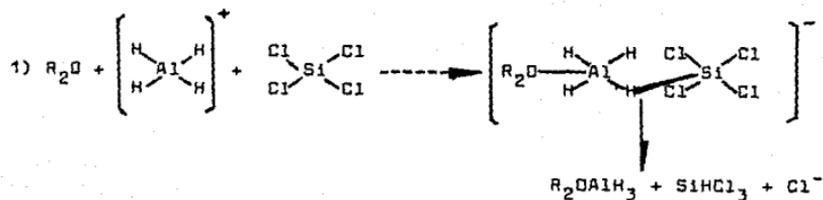
Se ha propuesto un método de obtención del SiH_4 vía silicio metalúrgico con hidrógeno y tetracloruro de silicio, pero por los altos costos de manufactura, debido a las altas presiones y temperaturas utilizadas, no ha sido usado industrialmente, (116).

La etapa de generación del SiH_4 representa en si una purificación para algunas impurezas, los contaminantes del gas efluente se limitan a:

- a) vapor solvente.
- b) clorosilanos no reaccionados o parcialmente reaccionados.
- c) aquellos elementos, originalmente existentes como impurezas del $SiCl_4$ los cuales son liberados de la mezcla de reacción con el SiH_4 .

El vapor solvente se remueve de la corriente condensándolo con el uso de aire seco ($-78^\circ C$) ó isopentano ($-160^\circ C$), este enfriamiento también es efectivo para controlar la velocidad de flujo del SiH_4 y la posible descomposición del SiH_4 en el sistema, a una temperatura a la cual el silano líquido ejerce una presión de vapor de unos 9mm de Hg, sin embargo algo de vapores provenientes del generador pueden incremen-

MECANISMO:



tar la presión en las válvulas causando condensación del SiH_4 , impidiendo su transmisión a la cámara de descomposición.

PURIFICACION DEL SiH_4

Se hace a través de purificación química por adsorción (117,118) utilizando para esto absorbentes selectivos, ácidos ó básicos para las impurezas, en la figura (26) se puede observar una de estas disposiciones para la purificación del SiH_4 (117).

Se puede considerar al SiH_4 neutro respecto al grupo III de hidruros ácidos (B_2H_6) ó el grupo V de hidruros básicos (PH_3), por lo que se usan agentes purificantes efectivos que sean selectivamente útiles para eliminar a las impurezas é inertes para los silanos.

La aminas tienen la característica de poder coordinar a los compuestos de Boro, se puede agregar una amina directamente sobre el éter del tetracloruro de glicilo, haciendo que el Boro forme un enlace (B---N) con la amina, persistiendo a través de la reacción, para después separar a dicha amina bórica. Las aminas reaccionan con el AlLiH_4 , por lo que este inconveniente se puede superar usando una trietilamina, ya que esta no reacciona con el LiAlH_4 (119).

Al carbón activado se ha utilizado por ser un buen --

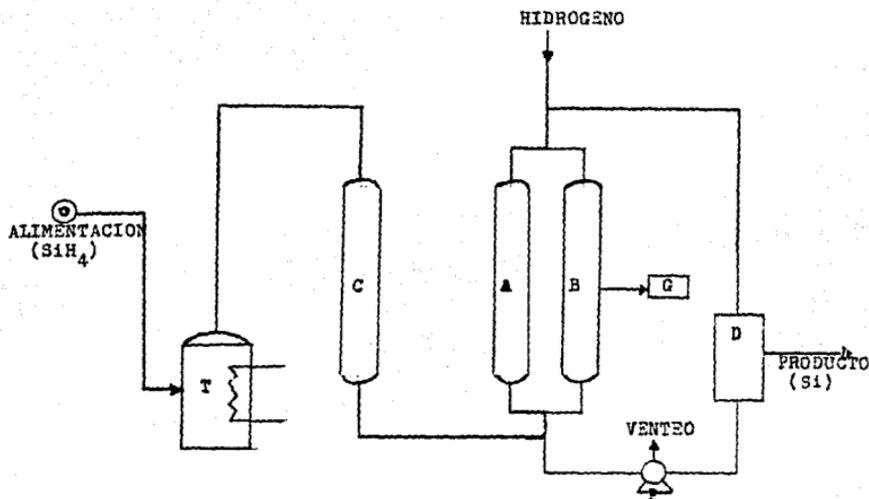


Figura: 26 Diagrama de flujo para la producción de silicio via descomposición pirolítica del SiH_4 , donde, T es el tanque de almacenamiento; C, columna deshidratadora; A, B, columnas de purificación; D, horno para la descomposición del SiH_4 ; G, cromatógrafo de gases; P, bomba, (P).

absorbente para las impurezas, ya que tiene una gran afinidad con el diborano y la arsina, fosfina, etc., realizandose la adsorción a 0°C, (120).

Una propiedad mas para la purificación del SiH_4 es su mayor estabilidad respecto a la de los hidruros de sus -- contaminantes, por lo que se debe cuidar la temperatura de -- descomposición del SiH_4 , en la tabla X se muestran algunas de sus impurezas en forma de hidruros y sus temperaturas de descomposición, por lo que se hace una predescomposición de los hidruros de la impurezas en un reactor a 350°C. Algunos otros hidruros de amonio ó del grupo VI é hidruros de ha logeno no se encuentran presentes en el silano gaseoso, porque reaccionan con el AlLiH_4 para dar H_2 y compuestos de alu minio no volátiles, por lo que este reactivo, para la generación del SiH_4 remueve estas impurezas no deseadas.

DESCOMPOSICION DE LOS SILANOS.

La descomposición de los silanos fué estudiada por Hogness (104), cuyos resultados demostraron que es una reacción homogénea de primer orden, donde el hidrógeno como tran porte puede disminuir la velocidad de descomposición, de aquí el siguiente mecanismo:

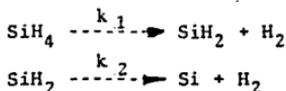
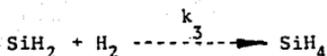


TABLA X

ESTABILIDAD TERMICA DE HIDRUROS

TEMPERATURA (°C) NECESARIA PARA UNA DESCOMPOSICION A SUS ELEMENTOS

$(\text{BH}_3)_2(\text{g})$ 300°C		
$(\text{AlH}_3)_x(\text{s})$ 110°-160°C	$\text{SiH}_4(\text{g})$ mas de 600°C	
$(\text{GaH}_3)_2(\text{l})$ 130°C	$\text{GeH}_4(\text{g})$ 340°C-360°C	$\text{AsH}_3(\text{g})$ 300°C
$(\text{InH}_3)_x(\text{s})$ mas de 80°C	$\text{SnH}_4(\text{g})$ 150°C	$\text{SbH}_3(\text{g})$ 200°C
	$\text{PbH}_4(\text{g})$ 25°C	$\text{BiH}_3(\text{g})$ 25°C



La velocidad de descomposición esta dada por:

$$-d(\text{SiH}_4) / dt = k_1(\text{SiH}_4) - k_2(\text{SiH}_2)(\text{H}_2)$$

En el estado estacionario $d(\text{SiH}_2) / dt = 0$ por lo que:

$$k_2(\text{SiH}_2) = k_3(\text{SiH}_2)(\text{H}_2)$$

$$(\text{SiH}_2) = \frac{k_1 / k_2 (\text{SiH}_4)}{1 - k_3 / k_2 (\text{H}_2)}$$

substituyendo 1 en 2 la velocidad de descomposición del sila no estaría dada por:

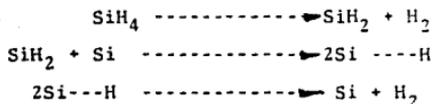
$$\frac{-d(\text{SiH}_4)}{dt} = \frac{k_1(\text{SiH}_4)}{1 - k_3 / k_2 (\text{H}_2)}$$

Es probable que k_1 sea mayor que k_3 a la temperatura de descomposición, por lo que k_3/k_2 decresera con el incremento de la temperatura. A altas temperaturas y bajas presiones de H_2 la velocidad de descomposición es de primer orden, en cambio si se incrementase la presión del hidrógeno y la temperatura disminuye (k_2/k_3) (H_2) sería mayor que la unidad y la velocidad de descomposición disminuiría.

Bann (121), señala la dependencia cinética con la temperatura:

a) A una temperatura menor de 800°C , la velocidad de crecimiento depende de la temperatura y presión del hidrógeno, así como la presión de vapor del SiH_4 .

b) A una temperatura mayor de 800°C la velocidad de depositación depende linealmente de la presión del SiH_4 , de donde propone el siguiente mecanismo:



El silicio de la molécula de SiH_2 adsorbido por el silicio se describe por la siguiente expresión para la velocidad de depositación.

$$\frac{d(\text{Si})}{dt} = kP_{\text{SiH}_4}$$

En la figura (27) se muestra la linealidad entre la presión parcial del SiH_4 y la velocidad de depositación. Inicialmente el silano purificado fué descompuesto a través de un tubo de cuarzo transparente, obteniéndose una eficiencia baja usando una temperatura de descomposición de 600°C - - - 630°C o cercana a 700°C (122). Esta deficiencia se origina en la diferencia de concentración térmica del cuarzo y del silicio, por lo que los reactores sufriran rupturas con un rápido enfriamiento.

El silicio involucra una dificultad para removerse -- del cuarzo, requiriendo prolongadas lixiviaciones con HF. Generalmente influye con algo de contaminación (debida al cuar

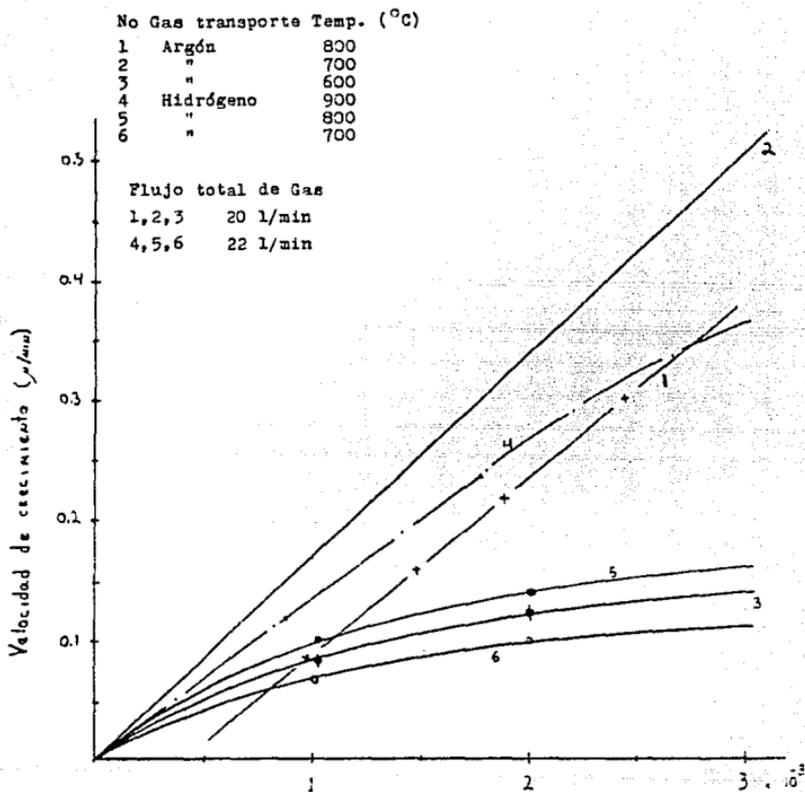


Figura: 27 Velocidad de crecimiento del silicio contra la presión parcial del SiH_4 , (71).

zo y al HF), se prefiere utilizar un alambre de silicio como sustrato para la depositación, sin embargo, se han usado alambres de acero (123), persistiendo la posible contaminación pero bajando el costo del proceso.

En la gráfica de la figura (28) se muestra la velocidad de depositación del silicio en función al inverso de la temperatura para el SiH_4 en hidrógeno.

Los niveles de impurezas en el silicio obtenido por la descomposición pirolítica del SiH_4 se muestran en la tabla (XI)

Uno de los trabajos mas recientes al respecto de este proceso fué elaborado por Coltrin et. al. (124) en el cual desarrolló un modelo matemático, que acoplado a la mecánica de fluidos y la cinética de reacción para un reactor de depositación de silicio vía SiH_4 predice la temperatura en la fase gaseosa, velocidad de reactivos, velocidad de deposición etc.

Choudhuri (125) además de determinar el crecimiento del silicio por la pirólisis del SiH_4 , da la caracterización del silicio policristalino obtenido por este método como crecimiento epitaxial.

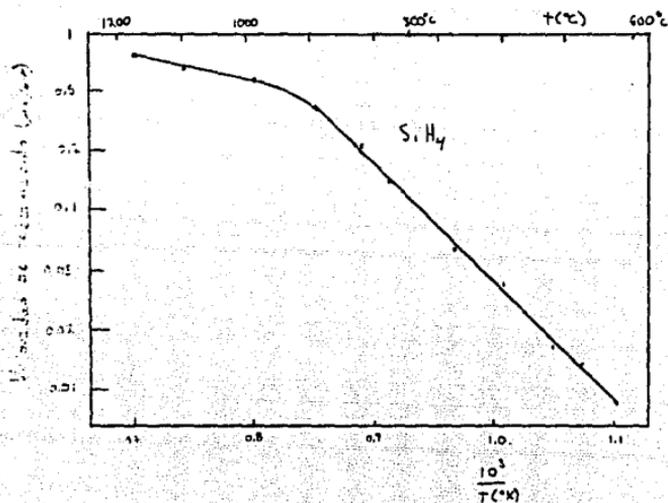


Figura: 28 Dependencia de la velocidad de crecimiento δ deposición del Si con el inverso de la temperatura, (9).

TABLA XI

IMPUREZAS EN EL SILICIO DE LA DESCOMPOSICION DE SILANOS.

Fe	17.0*	As	1.0	Zn	0.41*	Ga	0.0062*
Cu	11.0	P	1.0*	Ni	0.27*	Sb	0.0037*
Bi	1.6*	Tl	0.91*	In	0.032*	Mn	0.00062*

*No detectados, los valores muestran el limite de detección en p.p.b.

El proceso de descomposición pirolítica del SiH_4 , no ha sido utilizado ampliamente por los riesgos que implica, - sin embargo, se requieren menores temperaturas de deposición y la purificación es más fácil.

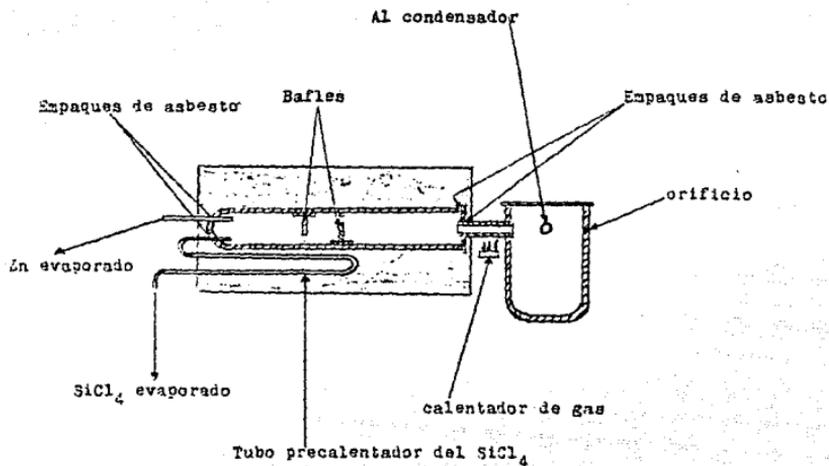
PROCESO DE REDUCCION DEL SiCl_4 CON Zn.

Este fué el primer proceso comercialmente viable para producción de silicio grado semiconductor, usando Zn metálico para la reducción del SiCl_4 (126,127).

El Zn es un reductor aceptable, no es explosivo en presencia del aire y su solubilidad en el silicio es baja, - en la reacción se produce ZnCl_2 , el Zn es muy soluble en muchos solventes, los cuales no atacan al silicio, por lo que, la contaminación por Zn ó sus compuestos es despreciable, en la figura (29) se muestra un reactor para tal efecto.

En este proceso, el Zn y el SiCl_4 son evaporados, medidos é inyectados por separado al reactor, en proporciones estequiométricas.

El SiCl_4 es un líquido a temperatura ambiente (p.e. 57°C), las velocidades de flujo pueden medirse y ser controladas a través de medidores de flujo estándar y válvulas de control.



▨ Silica.

▤ Tierra de diatomáceas

Figura: 29 Esquema del aparato usado para la deposición de silicio por la descomposición del SiCl₄ con Zn, (15).

El Zn posee un alto punto de fusión, por lo que se utiliza un procedimiento que consiste en fundir al Zn en un recipiente, alimentado al Zn líquido a un evaporador Flash, la temperatura en el reactor se mantiene alta con el fin de obtener mejores eficiencias en el proceso, las temperaturas de operación varían entre los 950°C y 1000°C (129-132), la reacción puede representarse como:



El reactor y la tubería con de cuarzo, el silicio recrece en forma de dendritas ó agujas sobre las paredes de recipiente, los productos de reacción (ZnCl_2) y los componentes que no reaccionaron, son condensados y separados para ser reciclados (133,134).

Las agujas de silicio purificado se lixivian con HCl para remover al Zn remanente, cuando la corrida se termina, los rehervidores en línea se libran del Zn por purga con nitrógeno, el silicio formado se obtiene con una relación gran de volumen-peso.

La reducción toma lugar en estado gaseoso (vapor) y no sobre las paredes del horno. El silicio es finamente dividido y transportado al exterior junto con los gases de salida. Aunque los materiales son perfectamente purificados antes de ser alimentados al reactor, algunas de las trazas de

impurezas permanecen y aparecen en los depositos de silicio, esto se debe a que se necesita Zn de alta pureza, sin embargo, para uso industriales se utiliza la propiedad de que, alguno cloruros de las impurezas se reducen a una temperatura inferior a la del SiCl_4 , por lo que se emplean arreglos de hornos para una predeposición y eliminación de las impurezas remanentes (135).

Este proceso es actualmente inoperante por los requisitos de pureza del Zn ocupandose solo con fines de laboratorio.

PROCESO DE OBTENCION DE Si POR DESCOMPOSICION DEL SiI_4 .

La descomposición del SiI_4 para la formación del silicio ultrapuro ha sido uno de los procedimientos mas comunes en el laboratorio, aparentemente por su fácil descomposición (136-137).

El costo del Iodo hace necesario un proceso adicional para su recuperación, por ende para obtener velocidad razonables para la depositación, se requieren presiones bajas, utilizándose para esto bombas de vacio y trampas para el Iodo, estos requerimientos adicionales hacen al proceso imposible de desarrollarse comercialmente. Algunas plantas industriales han operado, pero con bases limitadas, en general el proceso puede resumirse como (138-140):

- a) reducción del Ioduro con el silicio comercial.
- b) filtración del SiI_4 .
- c) destilación y purificación del SiI_4 .
- d) descomposición del SiI_4 .
- e) recuperación del I_2 .

En la figura (30) se muestra un diagrama de una planta de producción de silicio, en cual se dan algunos de los parámetros del proceso, (136-147).

Un proceso más elaborado ha sido planteado por Moats (146), en el cual se emplea una etapa de purificación adicional, utilizando refinación de zona (fusión de zona) del SiI_4 una vez destilado. El SiI_4 se forma por la reacción del silicio grado metalúrgico con el I_2 a una temperatura de 600°C , realizándose a través de un reactor de lecho fijo ó uno de lecho fluidizado, la reacción es exotérmica y requiere de una chaqueta de intercambio de calor para mantener la temperatura constante en el lecho de la reacción.

Para remover al silicio no reaccionado se separa el polvo de lecho del reactor, al I_2 se hace sublimar a 200°C antes de entrar al reactor, de lecho fluidizado el cual el silicio es alimentado en su forma metálica, la reacción se lleva a cabo entre 550°C y 1000°C , la corriente gaseosa del SiI_4 se filtra para retener el posible silicio que pudiera

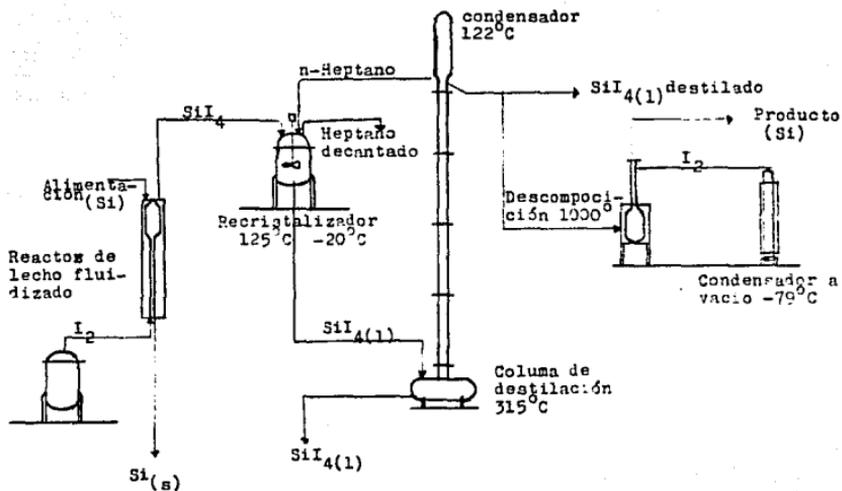


Figura: 30 Proceso de obtención de Silicio por la descomposición del SiI_4 , (198).

ser arrastrado, recristalizando al SiI_4 con heptano. Las líneas de tubería del proceso tienen que calentarse para evitar la solidificación del SiI_4 (temperatura de solidificación 124°C).

Para la purificación del SiI_4 se emplea primariamente destilación (138), utilizando para tal efecto, torres de tantalo o de cuarzo, preferentemente cuarzo por razones de costo. Al SiI_4 se le purifica por fusión de zona, una vez purificado se vaporiza para entrar a la cámara de reacción (para la descomposición), en la cual la superficie para la depositación puede ser de cuarzo, varilla de tantalo o de silicio, la temperatura de la superficie es cercana a 1000°C , para lograr una buena eficiencia en la depositación, la presión en la cámara de descomposición es del orden de 1 mm Hg o menos.

Mc Carty (145) desarrolló un trabajo de investigación sobre las propiedades eléctricas del silicio ultrapuro, dependiendo de la forma de purificación del SiI_4 :

- a) destilación.
- b) recristalización.
- c) destilación y recristalización.
- d) purificación por fusión de zona.

Por lo que determinó que para remover al Boro solo se necesita destilación y para remover impurezas del grupo V se hace necesario recristalización y fusión de zona.

Se ha desarrollado otro proceso, el cual usa la técnica de ebullición pelicular, obteniéndose una buena eficiencia y velocidad de depositación, sin embargo, no se ha podido aplicar en escala la industrial por implicaciones de costos. El principio del proceso consta de un alambre o superficie calentada, se vaporiza al líquido circundante, dando el calor necesario para la descomposición y la depositación del silicio sobre el (142 y 143).

METODOS ALTERNANTES

Existen algunos otros métodos, poco usuales para la purificación del silicio, los cuales o no son factibles industrialmente o no dan los requerimientos necesarios de pureza y cantidad o simplemente no han sido muy estudiados.

El silicio reacciona con los halogenuros de hidrógeno como es el HCl, pero también lo hace con el HBr, existe muy poca bibliografía al respecto, este proceso es muy similar al de los clorosilanos, se puede resumir como (148-150):

- a) Reacción del silicio metalúrgico con el HBr a 350°C - 380°C.

- b) Purificación del bromosilano.
- c) Reducción del Bromosilano con hidrógeno.
- d) Reciclaje de los reactivos no reaccionados y de los productos (HBr).

SILICIO VIA REDUCCION DEL SiF_4

Este método es relativamente reciente perteneciendo a la década de los 80's. Desarrollándose como se muestra en la figura (31). El proceso esencialmente consta de 3 etapas (151, 152):

- a) Generación del SiF_4 .
- b) Reacción del SiF_4 con Na.
- c) Separación del silicio y de los fluoruros de sodio.

La reacción del SiF_4 con sodio líquido se lleva a cabo a alta temperatura, el producto no cumple con los requerimientos de pureza para los semiconductores (p.p.m.).

Otra variante de este método se muestra en la figura (32), el cual tiene al silicio impuro en forma de un electrodo (ánodo), dicha celda electrolítica contiene un cátodo en una atmósfera inerte y un electrolito, este electrolito consiste de un fluoruro de un metal alcalino, alcalinoterreo o una combinación de ambos.

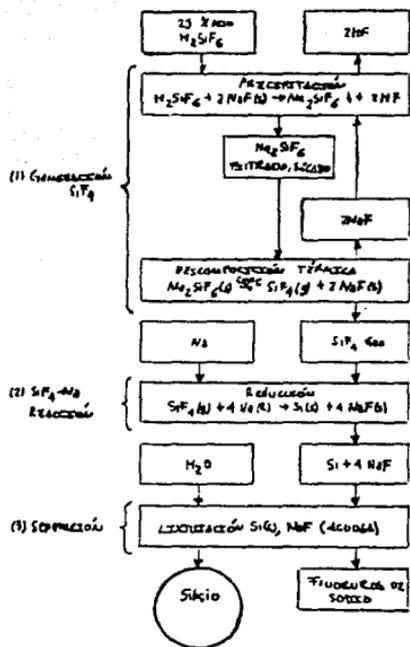


Figura: 1) Etapas del método de obtención de silicio por la reducción del SiF_4 con Na , (51).

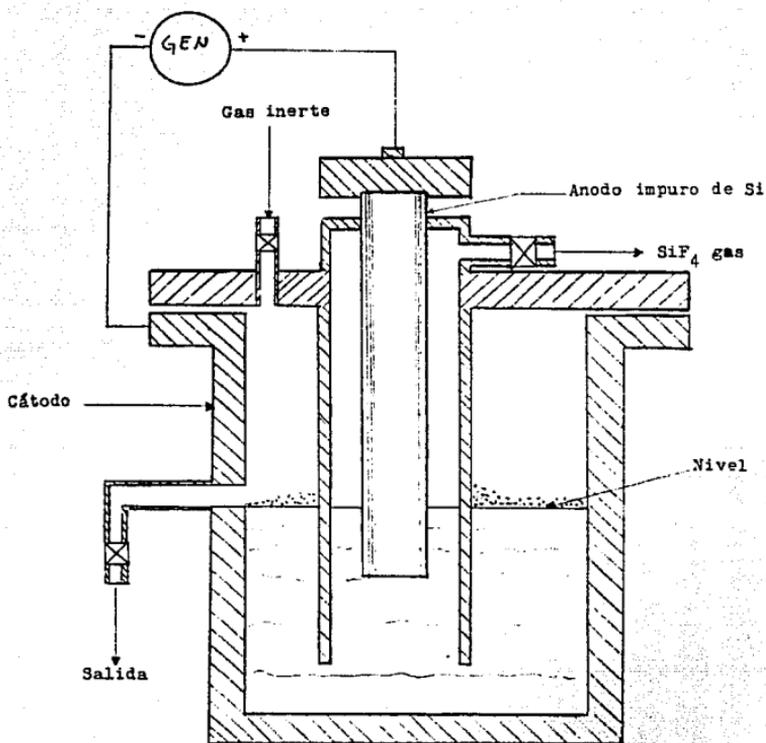


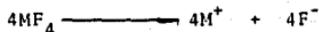
Figura: 32 Esquema de un aparato para la generación de SiF₄ vía electrolítica en la obtención de silicio, (157, 24)

En dicha celda se forma en el ánodo el SiF_4 gaseoso, colectándose y haciéndose reaccionar externamente con un metal alcalino, para que de esta forma se purifique al silicio (153, 154).

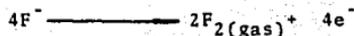
Este método difiere del anterior solo en la forma de generación del SiF_4 procediendo los procesos similarmente.

Etapa 1

Reacciones electrolíticas



En el ánodo:



En el cátodo

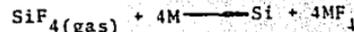


Reacciones químicas dentro de la celda en el ánodo:



Etapa 2

(fuera de la celda)



Existen otros métodos en los cuales podemos citar al siguiente teniendo como etapas generales (155, 156).

- a) Mantener un primer reactor de silicio fundido el cual posee paredes de sílica.
- b) Continuamente mezclar el hidrógeno y un halosilano en estado gaseoso directamente sobre la alberca de silicio líquido.
- c) Al calentarse la mezcla a altas temperaturas con el silicio fundido el halosilano se reduce, produciendo más silicio fundido (líquido).
- d) Drenar continuamente al silicio líquido de la alberca.

Este método posee la deficiencia que a alta temperatura de fusión del silicio, este puede reaccionar con las impurezas del contenedor (sílica) y con el ambiente circundante, contaminándose el producto.

Maiher (159), propuso el siguiente método para la purificación del silicio grado semiconductor.

- a) Pasar continuamente silicio metalúrgico lixiviado con ácidos y en polvo a través de un horno de inducción para fundirlo.

- b) Enfriar a las partículas de silicio fundido, las cuales solidifican, por lo que una porción de las impurezas migra a la superficie de los gránulos.
- c) Lixivar con ácidos las superficies impuras de los gránulos obtenidos.
- d) Después de secar los gránulos obtenidos repetir los procesos a, b, c, hasta obtener al silicio con la pureza deseada.

Un proceso parecido fué propuesto por Peshotan et. al. (160), solo con la modificación de usar un solvente (metal líquido), con el cual al mezclarse las impurezas pasan al solvente purificándose el silicio, para despues separarse del solvente.

Se pueden mencionar algunos otros métodos que no dan los requerimientos de pureza que se necesitan para la industria de los semiconductores, sirviendo para celdas solares, como la purificación del silicio metalúrgico con extracción ácida (157), en donde el silicio metalúrgico pulverizado se pone en reflujo con ácidos (agua regia, ácido clorhídrico), el agua régia es la más efectiva para remover las impurezas metálicas del silicio, bajo presión atmosférica, incrementán dose la velocidad de disolución al aumentar la temperatura y la presión.

T. L. Chu et. al. (158) propusieron tratar al silicio metálico fundido con un reactivo gaseoso (cloro), por lo que se reduce substancialmente la cantidad de aluminio presente.

C A P I T U L O I I I

ANALISIS DEL SILICIO POLICRISTALINO ULTRAPURO.

Debido a la extrema pureza del silicio, al tener impurezas del orden de p.p.b. a p.p.t. se requieren técnicas especiales para su evaluación, teniendo estas extrema sensibilidad en pequeños volúmenes de muestra.

En las especificaciones del A.S.T.M. (161), (162), ANSI/ASTM 574-78 se menciona un método de prueba estándar para la evaluación del polisilicio, el cual se ocupa para la evaluación de lingotes de polisilicio ultrapuro con un diámetro estándar de 60 mm, para su utilización posterior en el crecimiento del monocristal por la técnica Czochralski (163), el cual tiene una sensibilidad de 0.02 a 20 partes por billón en concentración de los contaminantes, determinándose para el boro y fósforo, al usar los coeficientes efectivos de distribución de los mismos.

El método se aplica examinando los lingotes, limpiándolos con ácidos y solventes, a uno de los lingotes se monta en un aparato de zona flotante (164), con gas ambiente y el otro montado en el mismo aparato pero a vacío, son convertidos en monocristales, dándole al primero solo un paso y al segundo seis pasos.

A los lingotes una vez convertidos en monocristales, -- se les determina a intervalos a 10 mm la resistividad, el tipo de conductividad así como las concentraciones de boro y fósforo de la siguiente forma:

a) Se calcula la concentración media de impurezas al lingote que fué crecido a monocristal a vacío y con seis pasos por la ecuación:

$$C_6 = \frac{1}{N} \left[\sum_{J=1}^N \frac{263}{\rho_J} \right]$$

Donde ρ_J es la resistividad en ohms-cm a la posición -- (1 + J) y N el número total de mediciones de la resistividad.

d) Se calcula la concentración media de impurezas al lingote que fué crecido a monocristal en aire y con un paso, -- por la ecuación:

$$C_1 = \frac{1}{(1 + M)} \left[\sum_{J=1}^N \frac{93}{\rho_J} - \sum_{K=1}^N \frac{263}{\rho_K} \right]$$

Donde ρ_J es la resistividad en ohms-cm en la posición-- (1 + J) en la parte tipo n del cristal, N es el total de mediciones, ρ_K es la resistividad en ohms-om en la posición (1+N+K) en la parte tipo p del cristal, 1 es el número total de mediciones de resistividad localizadas donde el tipo de conductivi

dad es tipo p en el cristal, determinada concentración de boro en el lingote en p.p.b. como:

$$\text{Concentración de boro, p.p.b.} = \frac{C_6}{0.95}$$

Y la concentración de fósforo, en el lingote como:

$$\text{Concentración de fósforo, p.p.b.} = \frac{C_6}{0.90} - \frac{C_1}{0.95}$$

Donde C_1 determinado anteriormente, puede tomar valores positivos ó negativos.

Estos parámetros mas que concentraciones de fósforo y boro nos determinan la concentración global de impurezas, determinándose generalmente para estos elementos por ser los más representativos de las impurezas, si se quisiese determinar con exactitud el tipo de impurezas presentes se tendra que recurrir al análisis de activación de trazas ó a la espectroscopía de masas.

Para la determinación de la resistividad, en el silicio ultrapuro, la cual nos da un criterio de pureza, se siguen las especificaciones ASTM F43-67T las cuales nos dan la base del método, en la figura (33) se muestra un esquema del aparato usado para tal medición, (165,166).

Este aparato consiste esencialmente de dos cargas suel

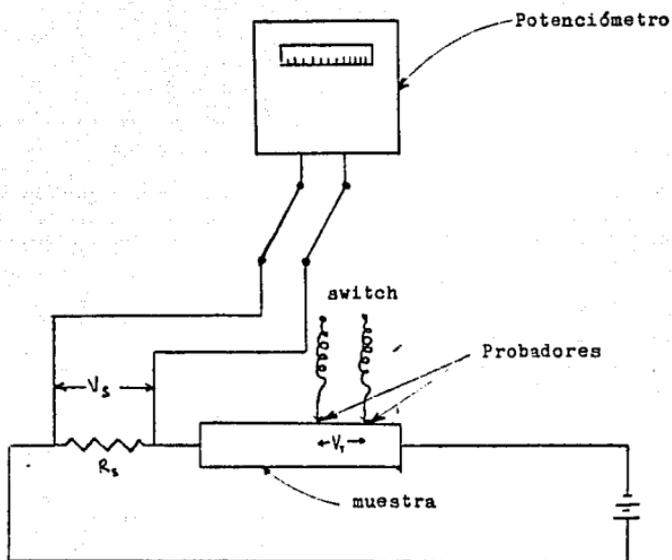


Figura: 33 Esquema del circuito usado para la determinación de la resistividad en las muestras de silicio, (10).

tas de puntas de acero, teniendo un radio de 0.025 mm, los especímenes de prueba son en forma de barras de silicio, estando lo más uniformemente posibles, teniendo en las terminales de la barra una electroplaca de níquel ó plata como contactos óhmicos, colocados por presión ó soldados. La superficie ha sermedida, se lija con alumina No 600 con carburandum y se limpia con ácidos ó solventes, los contactos de los extremos de la barra son conectados en serie con la resistividad estándar R_s , aplicándose un potencial, se miden los potenciales V_s , V_t a través de la resistividad estándar y el espécimen de prueba. El potencial V_s se mide de nuevo para rectificar la lectura así como la temperatura de la barra, generalmente ambiente, por lo que la resistividad se calcula como:

$$\rho = \frac{V_t}{I} \frac{A}{L} \quad \text{en ohms-cm}$$

Donde A es la sección transversal en cm, L la longitud en cm, I la corriente en amperes ($I = V_s / R_s$). Este método también es aplicable para materiales con un rango de resistividad de 0.01 a 10 000 ohms-cm.

Para la medición del tipo de conductividad en el silicio, se emplean las especificaciones ASTM f42-64T, usándose un aparato como el que se muestra en la figura (34), (166,167):

Este método realmente es muy simple, consistiendo en -

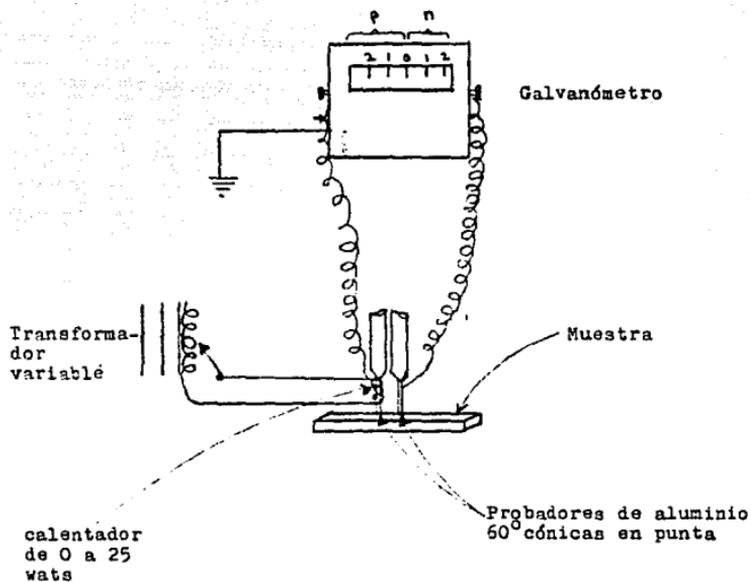


Figura: 34 Esquema del circuito utilizado para la determinación de la conductividad (tipo de) en el silicio, (10).

dos pruebas, en caliente una, conectada a través de un centro-cero en la galvanómetro, si la prueba se realiza sobre una superficie tipo n, la prueba en caliente generará más portadores resultando en un espacio cargado, para compensar esto, se aplica una diferencia de potencial sobre el circuito externo para equilibrar al sistema, esto requiere que la prueba en caliente tenga un potencial positivo comparado con la prueba en frío, y el galvanómetro deflejará por consiguiente, a la inversa si el material en tipo p la prueba en caliente tendrá un potencial negativo.

Si se recuerda que ha altas temperaturas se crean más-portadores en general una gran diferencia de temperaturas entre los electrodos, agrandaría el efecto, sin embargo, como la resistividad se incrementa, el material se acerca mas a ser in triseco, la movilidad de los trasportes se vuelve importante, a grandes diferencias de temperatura siempre se encontrará que es tipo n por lo que se recomienda que la diferencia de temperatura de la prueba sea de 40° C, (167).

En la figura (35) se muestra la relación de la resistividad del silicio con la temperatura.

ANALISIS DE ACTIVACION DE TRAZAS.

El espécimen se irradia usualmente con neutrones, para convertirlas impurezas en isótopos radioactivos, la radioacti-

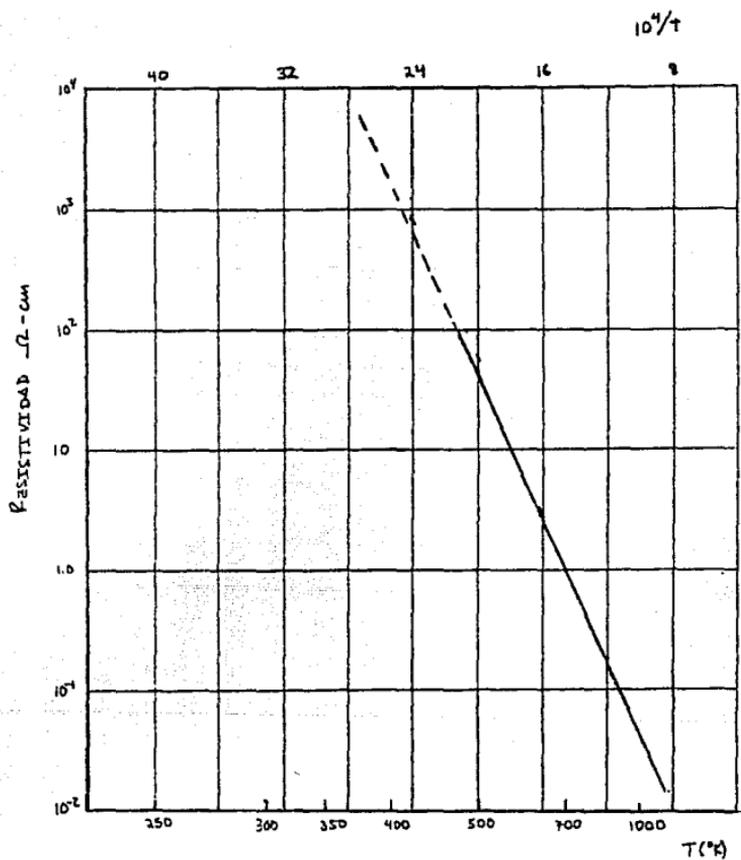


Figura: 35 Dependencia de la resistividad del silicio*ultrapuro con la temperatura, (16).

*intrínseco

vidad se mide con precisión, Las muestras en soluciones son separadas radioquímicamente, mediéndose por espectroscopia de centelleo (168). Las impurezas ha ser detectadas deberán tener una amplia sección transversal de captura para las radiaciones y poseer una vida media relativamente grande para poder medir su radiación, una ventaja de esta técnica es que después de la irradiación, la distribución de impurezas del espécimen original es fácilmente observado por las técnicas de autoradiografía. La sencibilidad de los métodos actuales nos da un análisis de las impurezas del orden de p.p.b. a p.p.t..

PRINCIPIOS DEL METODO

La muestra ha ser analizada se coloca en un flujo de partículas de neutrones para producir una cantidad medible de radioisótopos del elemento analizado, la velocidad de crecimiento del número de átomos radioactivos N , donde:

$$\frac{dN^*}{dt} = f \sigma N - \lambda N^*$$

Al integrar sobre el intervalo irradiado:

$$N^* = \frac{f N \sigma}{\lambda} [1 - \text{EXP}(-\lambda t)]$$

En estas ecuaciones, f , es el flujo de partículas bombardeadas por cm^2 por segundo; σ es la sección transversal de

isotópica para la reacción nuclear en unidades de cm^2 por átomo bombardeado; N es el número de átomos bombardeados; λ , es la constante de decaimiento radiactivo la cual se relaciona -- con la vida media $T_{1/2}$ por la relación:

$$\lambda = 0.693/T_{1/2}$$

La cantidad de actividad A_t en unidades de desintegración por segundo mostrada por los N^* átomos en el tiempo t dada por:

$$A_t = N^* = f \bar{\sigma} N (1 - \text{EXP}(-\lambda t)) = A_{\infty} (1 - \text{EXP}(-0.693t/T_{1/2}))$$

El producto $f \bar{\sigma} N$ en la ecuación anterior puede tomar el valor de la actividad de saturación A_{∞} , producida por una irradiación infinita. Al factor del parentesis se le denomina factor de saturación, el cual varía entre cero y uno. La actividad producida en un tiempo dado A_t esta dada por el producto de la actividad de saturación y el factor de saturación.

La utilidad de las ecuaciones esta determinada por su aplicabilidad con las suposiciones hechas en su derivación, en la deducción de la primera ecuación se asumió, por ejemplo que la velocidad de formación de la radioactividad dada por $f \bar{\sigma} N$ está contenida durante el intervalo irradiado, el cual hace -- que el flujo de partículas sea constante a través de la muestra

con el tiempo, sin embargo la energía média de las partículas producidas sobre el flujo se supone constante, así como la sección transversal activada, σ la cual es una función de su energía y será constante si su energía lo es, finalmente el número de átomos bombardeados no decrece perceptiblemente con el tiempo, debido a su consumo o por la reacción nuclear, evidentemente esto dependerá de la magnitud de f y σ cuyo producto -- afortunadamente no es tan grande como para dar esta complicación. Si las condiciones anteriores se pueden satisfacer experimentalmente, las ecuaciones anteriores describen el crecimiento de una especie radioactiva, la final del tiempo de bombardeo t , por lo que, la actividad A_t formada, decaerá con sus características de vida media, así como la cantidad de radioactividad de la muestra, A_t , en el tiempo t , después de bombardeo estará dada por:

$$A_t' = A_t \text{ EXP}(-\lambda t) = A_{00} \text{ EXP}(-\lambda t) (1 - \text{EXP}(-\lambda t)) \dots \dots \dots (4)$$

Algunas veces el decaimiento podría dar una elevación de la velocidad de radioactividad hermana para hacer al núcleo estable, si la vida media de esta radioactividad hermana es apreciablemente corta como la de sus padres, la actividad total observada, se incrementará inmediatamente después del bombardeo.

Para una discusión de los factores que determinan la sensibilidad del método de análisis por activación, se facilitará reescribiendo la ecuación 3 como:

$$\text{Gramos del elemento de composición isotópica} = \frac{A_t \cdot M}{6.023 \times 10^{23} \cdot f \cdot \sigma (1 - \text{EXP}(-0.693t/T_{1/2}))^\theta} \dots\dots(5)$$

donde M es el peso atómico del elemento en cuestión, θ es la abundancia fraccional del isótopo bombardeado del elemento en cuestión y los otros términos ya conocidos. Para detectar una muy pequeña masa de un elemento de acuerdo con la ecuación 5 se necesitará que el flujo sea grande, así como la sección transversal de activación que el radio-núcleo formado posea -- una vida media corta y preferentemente que el elemento sea de un bajo peso atómico y que contenga al isótopo bombardeado en una abundancia relativa.

El caracter de las radiaciones emitidas en el decaimiento del radioisótopo y las condiciones bajo las cuales las mediciones se realizan, tambien juegan un papel importante en la determinación de la sensibilidad, en un ejemplo, la velocidad contabilizada observada, C^B , para partículas β , medidas -- con un contador gaiger-muller (175), es relacionado con la velocidad de emisión de las partículas A_t^B por la ecuación:

$$C^B(\text{contadas por minuto}) = A_t^B \epsilon (G/100) f_{A_t} f_s \dots\dots(6a)$$

$$C^B/A_t^B = Y$$

donde, ϵ , es la eficiencia del detector para las radiaciones -- medidas; G, es la fracción del ángulo sólido entre la fuente -

para el volumen en la sencivilidad del detector; f_A factor para el efecto de la absorción de las radiaciones en las paredes del detector en el aire entre la fuente y el detector; f_s , factor para el efecto de esparcimiento de la fuente y los alrededores; y , eficiencia de conteo, entre la velocidad de conteo - debido ha cierto tipo de partículas y la velocidad de emisión de las partículas por la fuente (176).

Se puede ver en la ecuación 6 que la relación entre la velocidad de conteo y la velocidad de emisión de partículas es tá determinada por el producto de cuatro factores.

Cuando las partículas, β , son detectadas con un contador convencional Gaiger-Muller; ϵ , es muy cercano a la unidad, para un amplio rango de energías. La eficiencia de conteo para radiaciones cuánticas, no obstante, es generalmente mucho menor y es dependiente de la energía. Con los rayos X, los valores de, ϵ , son tan grandes como 0.1 pudiendo ser obtenidos a unas fracción de 1%. Las eficiencias del mismo orden de magni tud, nivelandolas bajo radiaciones γ ; el factor geométrico G, es un poco menor de 0.5 cuando las muestras radioactivas sólidas se miden con un contador Gaiger-Muler, con un tubo con una ventana al final.

Si las especies radioactivas són en gas, con el cual puede llenarse el detector, los valores de G, pueden ser muy-

cercanos a la unidad, el factor de adsorción, f_A , siempre es menor de la unidad, particularmente en mediciones de baja -- energía.

No es posible dar una descripción más detallada de -- los procedimientos para la evaluación exacta de los factores de eficiencias de conteo, utilizados para el conteo, β . Afortunadamente se ha demostrado que A_t puede ser evaluada con error del 2% al 4% para radionucleos, teniendo un máximo de energía entre 0.3 y 1.0 m e V, y cercano al 2% ó menos para energías mayores. En vista de la amplia variación de ϵ , dependiente del decaimiento de los nucleos radioactivos (176), con la emisión de partículas de rayos γ , por lo que se puede distinguir que tiene su mayor sencibilidad en análisis de activación, se alcanza cuando la primera de esas radiaciones se mide, a menos que se emplee equipo especial para su detención - (174).

En la bibliografía (168-173), se dan los procedimientos usuales en el análisis de las muestras de silicio por el método de separación radioquímica de análisis de activación, en la figura (36) se muestra los límites de detención para -- las impurezas del silicio por varios métodos.

ESPECTROCOPIA DE MASAS

Los especímenes de muestra sirviendo como electrodos -- son convertidos a átomos ionizados por un chispazo de radio -- frecuencia de alto voltaje, el ión resultante es separado en sus

componentes básicos por campos electrostáticos ó magnéticos--- su espectro es grabado sobre una placa fotográfica, por lo que da un análisis de la muestra con una identificación de sus impurezas.

Con los instrumentos modernos de medición se obtienen sensibilidades del rango de p.p.b. sin embargo por una posible contaminación del material, así como de sustancias que no se logren ionizar con el chispazo se obtienen lecturas equívocas.

En la bibliografía (177-180), se muestra el método general de la determinación, Erlich (180), nos da además los principios del método.

Se usa un factor de calibración, llamado factor de sensibilidad de la placa (S_p), el cual es definido como la mínima cantidad en p.p.m. atómico de cualquier isótopo, el cual es detectable con una amplia exposición de la placa:

$$S_p = (E_s/E_{mx}) (I_s/100) \times 10^6$$

donde E_{mx} es la exposición máxima; I_s , es la abundancia del isótopo, por lo que, para el caso que se ocupara solicio para determinar su contenido de impurezas se ocupa como:

$$\text{concentración, p.p.m. atómico} = S_p (E_{mx}/E_i) (100/I_i)$$

donde E_i , es la exposición detectable, I_i es la abundancia del isótopo. Para convertir de p.p.m. atómico a partes por millón-

en masa se ocupa:

ppm en masa = ppm atómico (M_i/M_b)

donde M_i es el peso atómico de la impureza y M_b es el peso atómico de la matriz.

A la muestra en forma de barras de 1mm de sección y 2cm de longitud, se coloca con los sujetadores ajustables, en la sección de la fuente del instrumento, ver figura 35.

Se hace vacío en el instrumento, se genera un chispazo en los electrodos, la chispa tiene un oscilador de radiofrecuencias de 500 KHz, el voltaje puede variar por arriba de 100 KV, estos parámetros son basados empíricamente, dependiendo del tipo de muestra a analizar. Cuando los parámetros de la fuente han sido determinados y la chispa estabilizada, se realizan una serie de exposiciones, basadas, en un lector integrado de iones, el espectro se graba sobre una placa fotográfica para usarse en una matriz de silicio con masas isotópicas conocidas, es posible construir una escala de relaciones carga-masa para identificar las líneas de las impurezas. Con esta identificación, se hace un análisis semicuantitativo de la cantidad de impurezas en la muestra, en la figura (37) se muestra un esquema de un aparato para la espectroscopía de masas.

METODO DE LA GOTA

Existe un método para la evaluación del silicio grado-

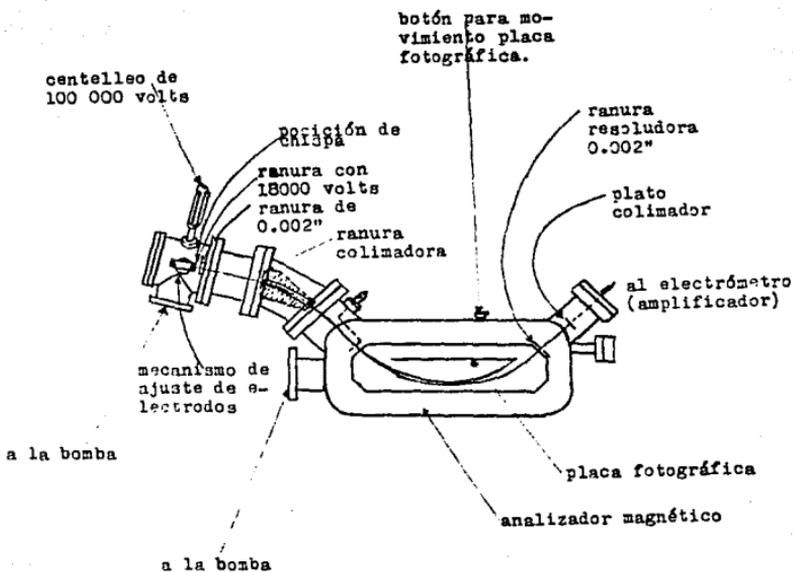


Figura: 37 Esquema de un aparato para la espectroscopia de masas, (60).

electrónico y el triclorosilano por congelación de una gota, -
propuesto por Hubbara (18) el método se aplica en la determinación de las impurezas para aplicaciones electrónicas en silicio y triclorosilano, el método depende de la formación de una gota de silicio fundido, permitiendo su solidificación por el cual ocurre una redistribución de la impureza analizándose las concentraciones de boro y fósforo por mediciones en su resistividad de la barra y en la gota solidificada.

Las etapas generales del método son:

a) Formación de la gota solidificada y la evaluación del silicio ó semilla de cristal de silicio.

b) Depositación del silicio por el triclorosilano sobre la semilla evaluada de silicio.

c) Formación de la gota solidificada con el silicio depositado.

d) Evaluación del silicio depositado de la gota solidificada.

En las figuras (38) (39) (40), se muestra esquemáticamente la disposición y tipo de equipo empleado en la determinación.

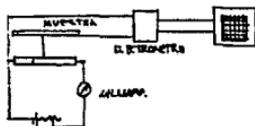


Figura: 38 Circuito eléctrico para las mediciones de resistividad en las secciones de la gota fundida, (81).

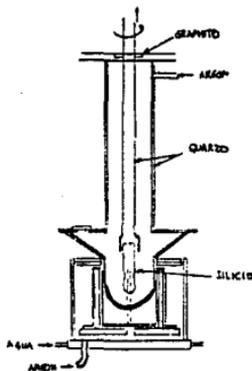


Figura: 39 Esquema para el crecimiento de la gota del lingote del Si. (81).

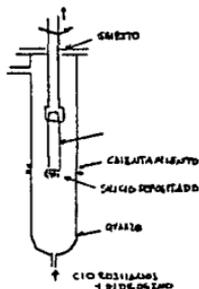


Figura: 40 Aparato usado para la descomposición del clorosilano en la evaluación del silicio y del clorosilano, (81).

PROCESO POSTERIOR UNA VEZ OBTENIDO EL SILICIO PURIFICADO

Cuando se obtiene al silicio en forma de polvo, se -- puede consolidar en barras, gotas u otra forma, el diagrama - del proceso se muestra en la figura (41) teniendo como etapas (182):

a) Introducción del polvo de silicio, a una zona calentada lo suficiente para poder fundirlo.

b) Colectar las partículas en un crisol el cual está - colocado en la zona de calentamiento, el cual posee una atmósfera inerte, el agregado de partículas se realiza para su fundición.

c) El crisol esta provisto de una apertura en la parte inferior del mismo.

d) Se establece una presión diferencial sobre la alberca de silicio fundido y la apertura, lo cual causa que salgan gotitas de silicio fundido descargandolas, las cuales poseen - un diámetro de cerca de dos veces el de la apertura.

e) Las gotas de silicio fundido pasan a través de una zona de enfriamiento, lo cual hacen que se solidifiquen obteniendo una pureza igual a la del silicio introducido.

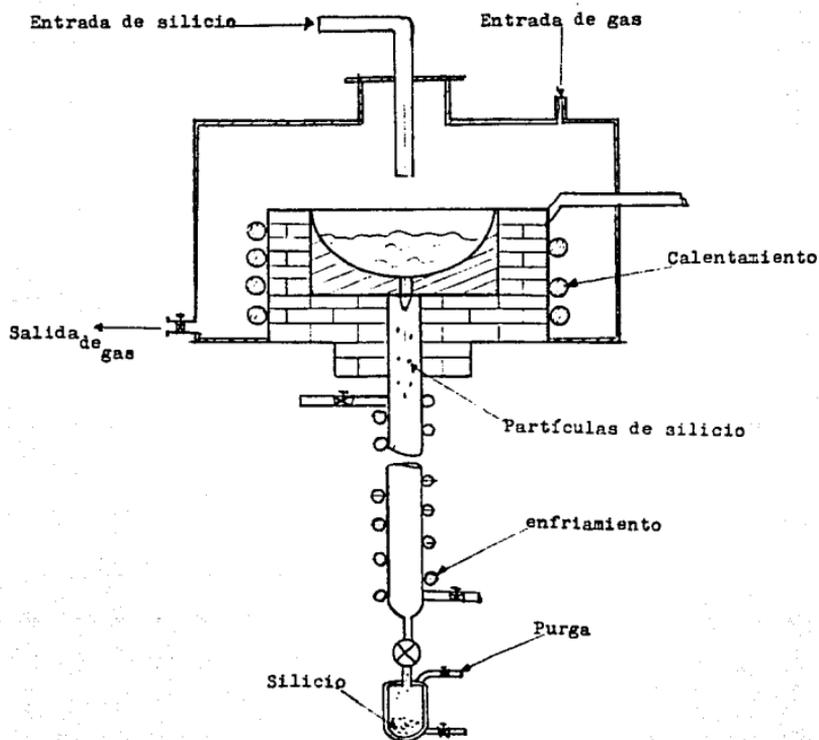


Figura: 4/ Diagrama para la solidificación del polvo de silicio, (11).

En el caso del reactor utilizando como sustrato alambre ó varilla de silicio para la reducción de los clorosilanos, tiene como problema que se necesita una fuente abastecedora de de varillas de silicio, sin embargo, tiene la ventaja de su crecimiento como cristal (policristal), utilizándose directamente con un previo corte ó reducción de grosor para su crecimiento como monocristal por el método de zona flotante ó refinación de zona (183-186), el cual le da una purificación ulterior, ó por el método Chochralski para la formación del monocristal (187-180).

En la figura (42) se muestra las dos rutas, ha seguir para el crecimiento del monocristal utilizando las varillas de silicio.

En las figuras (43) (44), se muestran unos esquemas de ambos procesos para el crecimiento del monocristal.

Como el silicio a su punto de fusión reaccionaría con la silica ú otro material como contenedor al realizar la fusión de zona contaminando al silicio (189), por lo que se creó el método de zona flotante (190), que es una derivación del de fusión de zona (191), con la diferencia que se realiza verticalmente, con lo cual no es necesario un contenedor, (45).

Este método se ocupa cuando es necesario darle una purificación ulterior al silicio y para el crecimiento del monocristal por el reacomodo de las moléculas de silicio en la zona fundida.

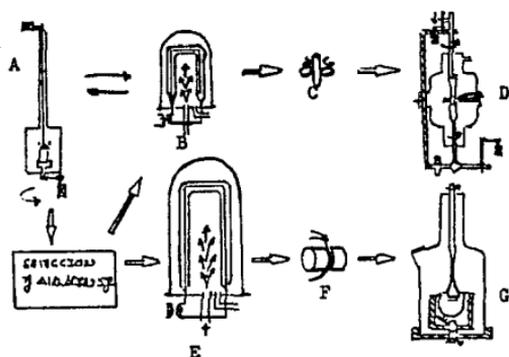


Figura: 42 Diagrama para la obtención del monocristal de silicio; A) Obtención del alambre de silicio B), E) polimerización; C) pulido y esmerilado d) zona flotante; G) Chokralzky. (5)

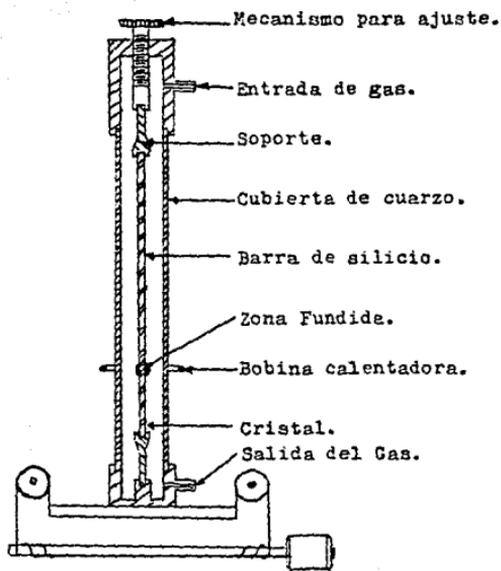


Figura: 43 Aparato para la zona flotante del silicio, (33).

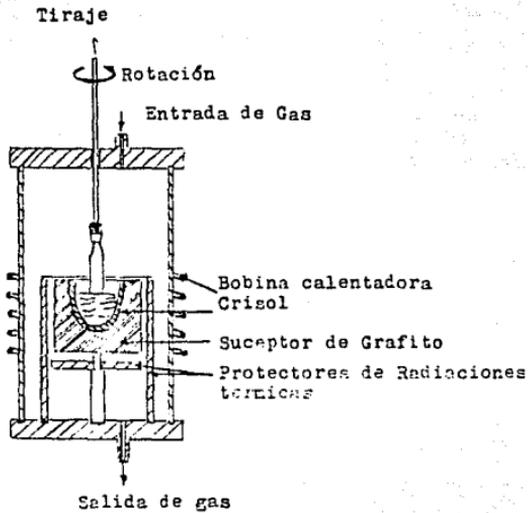


Figura: 44 Esquema del aparato para el crecimiento de monocristal de silicio por el método de tiraje, (88).

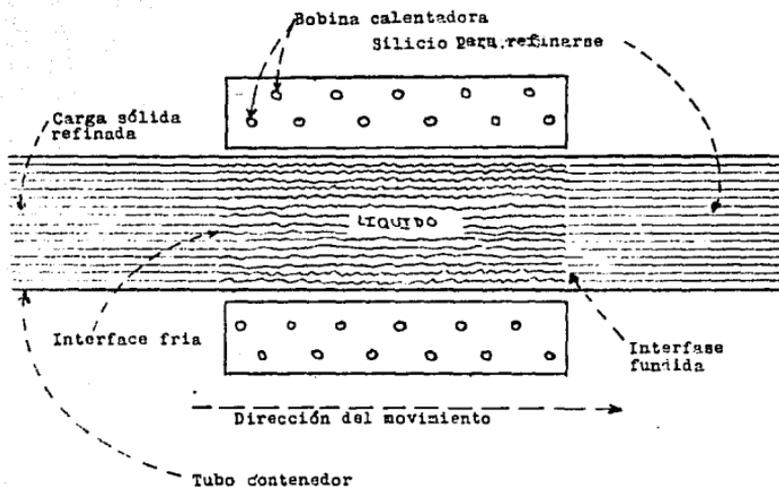


Figura: 45 Diagrama de la refinación de zona, (%).

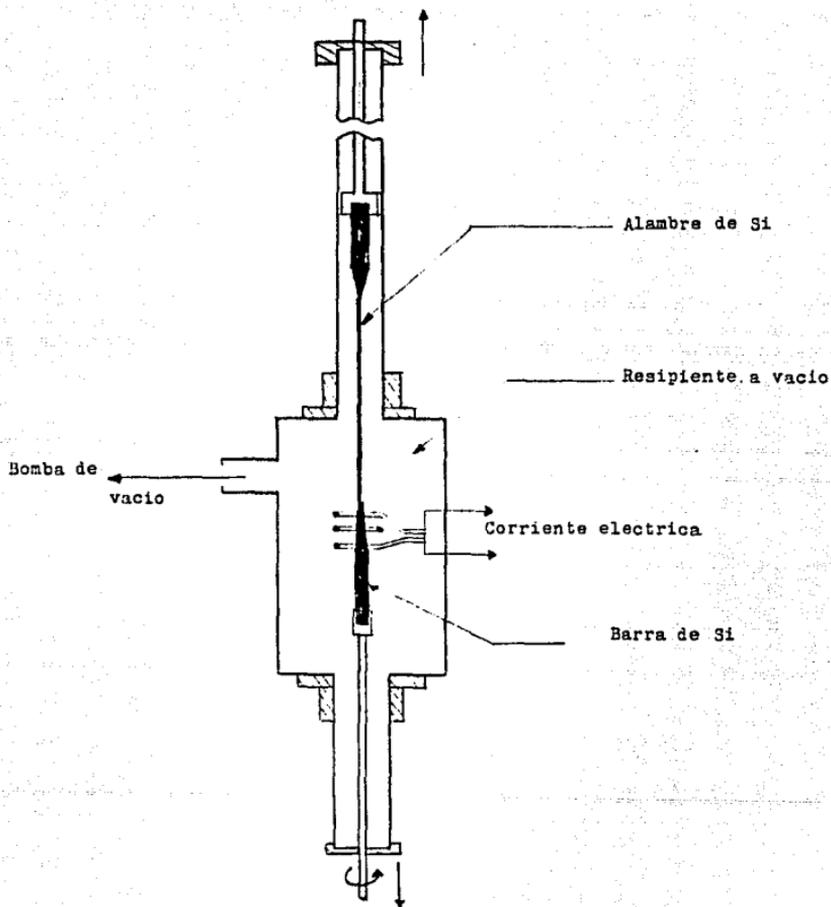


Figura: 46 Producción de alambres de silicio, para usarse como sustratos en la deposición, (5).

El grado de redistribución del soluto (impurezas), ---- está determinado por la longitud (l), la longitud de la varilla L, el número de pasos n y el coeficiente de distribución de las impurezas K.

La distribución del soluto después de un paso puede obtenerse por un balance de material, si los coeficientes de distribución son constantes.

Para un buen mezclado en la fase líquida y una ínfima-difusión del soluto a la fase solidificada, la distribución del soluto para un paso simple estará dada por:

$$C_s = C_o \left[1 - (1-K) \text{EXP} (-Kx/l) \right]$$

donde, x, es la posición de la zona fundida. La distribución por multipasos también puede ser calculada de un balance de materia, para el caso del cálculo numérico se pueden ver las referencias (192-194).

La última distribución después de un número infinito de pasos se muestra en la figura (47) y puede ser calculada para $x < L-1$ de la ecuación.

$$C_s = A \text{EXP} (Bx)$$

donde B y A se calculan de las siguientes relaciones:

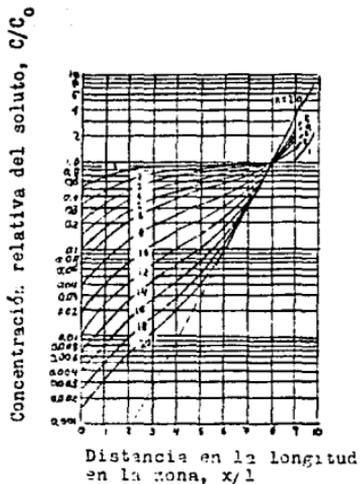


Figura: 47 concentración relativa del soluto C/C_0 (escala logarítmica) contra la distancia en la longitud de la zona, x/l del comienzo de la carga, para varios números de pasos n . L denota la longitud de la carga, (42).
($k=0.5$; $L/l=10$; $n=1-20$)

$$K = B1 / (\text{EXP}(B1) - 1)$$

$$A = C_0 \text{BL} / (\text{EXP}(\text{BL}) - 1)$$

La última distribución representa la separación que se le puede hacer a la muestra.

Las variables dominantes en la fusión de zona son el número de pasos, la relación longitud de la barra/longitud de la zona, velocidad de solidificación, grado de mezclado en la fase líquida. Normalmente se ocupan de 4 a 10 pasos, con una velocidad de pasaje por la zona de alrededor de 20 cm/H, ocupándose para la agitación ó mezclado de la fase líquida campos magnéticos.

Pfan (179,180), el creador de este método nos da un desarrollo completo del proceso (teoría, técnicas, parámetros etc).

Como se determinó, existe un límite en la purificación con lo que normalmente se obtienen puezas del orden de p.p.t.

En el caso que se tuviera contaminación por boro (K= 0.8) no se elimina totalmente por este método, Theuerer (195) desarrolló un método para la eliminación de boro, por un tratamiento de la zona fundida, el proceso involucra la oxidación del boro, evaporandose los productos oxidados, logrando se resistividades del orden de 3 000 ohms-cm en el silicio.

CONCLUSIONES

El silicio es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza, por siempre, se encuentra en forma de óxido (SiO_2) o silicatos, por su gran estabilidad, se requieren reducciones drásticas en el proceso de extracción del elemento, siendo del 99% el orden de pureza del silicio metálico, por lo que para su uso en semiconductores se requieren etapas adicionales de purificación química, en general se pueden resumir como:

- a) Producción de un compuesto de silicio.
- b) Purificación del compuesto de silicio.
- c) Descomposición del compuesto de silicio.
- d) Reciclaje de los reactivos no reaccionados.

Como conclusiones particulares de los métodos se obtiene:

- El proceso de SiCl_4 reducido con Zn, fue el primer proceso industrial, sin embargo la pureza del silicio resultante depende de la pureza del Zn empleado, por lo que se tiene que emplear un método adicional de ultrapurificación del Zn aumentando los costos de producción.

- El proceso de descomposición térmica del silano (SiH_4), se emplea una etapa adicional después de la creación del clorosilano para su producción, este proceso requiere menores temperaturas de descomposición, sin embargo por su fácil descomposición se tienen riesgos de explosión al entrar en contacto con trazas de alcali, agua, o aire por lo que es un proceso poco usado industrialmente.

En la gráfica (48), se puede observar que a menor temperatura, el SiH_4 tiene mayor velocidad de depositación que el triclorosilano, el triclorosilano y el tetracloruro de silicio, pero tiene los inconvenientes de su manipulación. Además de que su generación es de por si una etapa de purificación.

- El proceso de producción del silicio por la reducción con hidrógeno del SiHCl_3 es el más económicamente viable, el más usado industrialmente a la fecha, teniendo grandes aplicaciones para la tecnología de los semiconductores, por lograr grandes cantidades de producción a un relativo bajo precio. Al ser más estable que los silanos no se corre el riesgo de explosión.

El proceso en general varía, solo en la parte de la

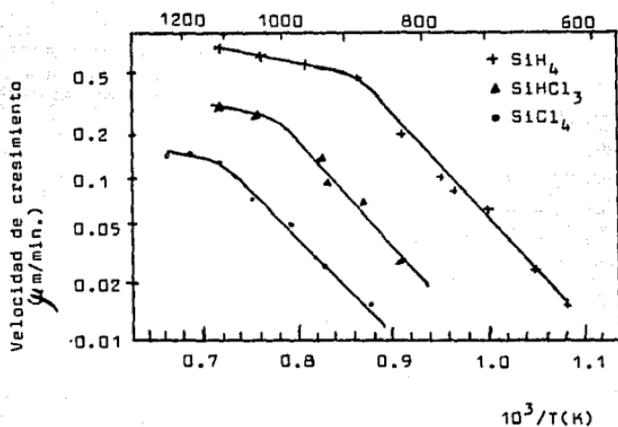


Figura: 48 Velocidad de crecimiento, contra el inverso de la temperatura, para varios compuestos, en la obtención del silicio ultrapuro.

reducción del clorosilano con hidrógeno, ya como se ha podido confirmar existen diferentes reactores para tal propósito, sin embargo, el que ha tenido más aplicación es utilizando como sustrato para la reducción, una varilla de silicio ultrapuro, de esta forma se consiguen mejores purezas, teniendo la ventaja de poderse utilizar directamente, dado un diámetro estandar para el método de tiraje (Chochralsky) para la elaboración del monocristal de silicio en la fabricación de los semiconductores.

En la producción de silicio, la etapa de reducción del clorosilano, se lleva a cabo por creación de la especie SiCl_2 , y su adsorción por el sustrato (SiCl^*) reaccionando con el hidrógeno circundante para la deposición del silicio.

- Los procesos adicionales que mencionamos o no son económicamente factibles o no dan los requerimientos de pureza necesarios para el desarrollo en semiconductores, utilizándose normalmente para celdas solares, sin embargo, como se puede observar, también existen algunos métodos relativamente nuevos que desarrollan las purezas requeridas, necesitando ser probados más a fondo para determinar su factibilidad.

- La purificación física (fusión de zona), da una purificación ulterior al silicio ocupándose normalmente para el crecimiento del monocristal (zona flotante), teniendo el inconveniente de no poder remover totalmente al boro ($k = 0.8$) por lo que se tiene que ocupar una etapa o proceso adicional por su eliminación.

La fusión de zona del silicio se realiza verticalmente por lo que se denomina zona flotante, ya que la temperatura de fusión del silicio reacciona este, con todo material como contenedor (197), por lo que al realizar este proceso, se evita el contacto del contenedor, no contaminado al silicio.

La producción de semiconductores (198), requiere purezas de orden de 99.999999% o más para el desarrollo de esta tecnología y sus avances (198, 202).

Hulanyak (203), nos da una revisión de algunos otros compuestos semiconductores, que podrían ser una alternativa en el desarrollo de una tecnología propia, que es de vital importancia para el desarrollo nacional.

Del trabajo anterior se recomienda el desarrollo y establecimiento de la producción del Silicio policristalino ultrapuro, para ocuparse como material básico para la producción de semiconductores en la industria electrónica.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS

PROCESOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS	ESCALA
Descomposición térmica de Cl_2 rosilanos.	<ul style="list-style-type: none"> *Facilidad de manipulación y de obtención de los Cl_2 rosilanos su pueden purificar por destilación. *Existe una variedad de tipos de reactores para su depositación. *Se obtienen purezas del orden de 99.99999% (ultra puro). 	<ul style="list-style-type: none"> *Utiliza varias etapas de purificación, destilación complejometría etc. 	<ul style="list-style-type: none"> *Industrialmente el más usado.
Descomposición térmica del SiH_4 .	<ul style="list-style-type: none"> *Menor temperatura de deposición que la de los Cl_2 rosilanos. *La obtención del SiH_4 es en si una etapa de purificación. *Da los requerimientos de pureza. 	<ul style="list-style-type: none"> *Su manipulación, riesgos de Explosión con trazas de alcalis, agua, aire. *Se requiere una etapa adicional que la de los Cl_2 rosilanos ya que se parte de estos para su obtención. 	<ul style="list-style-type: none"> *Poco comercial.
Reducción del SiCl_4 con Zn metálico.	<ul style="list-style-type: none"> *Facilidad de manipulación y de obtención del SiCl_4. *En el Zn la solubilidad del silicio es baja. *El Zn es soluble en muchos solventes. 	<ul style="list-style-type: none"> *La pureza del silicio está en función de la pureza del Zn. *No da los requerimientos de pureza. 	<ul style="list-style-type: none"> *Laboratorio.
Descomposición del SiH_4 .	<ul style="list-style-type: none"> *Se obtienen purezas aceptables. 	<ul style="list-style-type: none"> *El costo del I_2 hace necesario un proceso adicional para su recuperación. *Se requieren presiones bajas y las tuberías calentarse. 	<ul style="list-style-type: none"> *Poco comercial Laboratorio.
Otros métodos	<ul style="list-style-type: none"> *Algunos son mas económicos, como el del SiF_4 (electrolítico). 	<ul style="list-style-type: none"> *No dan los requerimientos de pureza. 	<ul style="list-style-type: none"> *Investigación.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- "Los Precandidatos y sus ideas" Edit. El Día (1987) - págs. 245-289.
- 2.- Gaceta U.N.A.M. No. 72 Nov. 9; 1987; págs. 15.
- 3.- M. López Quiroz; Tesis de Maestría en Ing. Electrónica (CIEA-IPN); 1969 "Posibilidades de producción y refinación de monocristales de silicio en México".
- 4.- A. Pedroza; E. Chavira; R. Fournier; "Ciencia y Desarrollo"; 70,25-38 (1986).
- 5.- H. Hans; H. Herzer; Erhardsietl Festkörper Probleme - XV "Advances in solid state physics" Edit. Pergamon -- 279-315 (1975).
- 6.- B. E. Deal; D.M. Early "Journal of Electrochemical Society" 126 (1), 20c-32c (1979).
- 7.- P. Malvino "Principios de Electricidad" Ed. Macgraw -- Hill Mex. 1982.
- 8.- J. Wyart "Neveau traite de Chemie Minerale" Tomo VIII "Silicium"; Masson et. Cie. Editeurs.
- 9.- M. Chappey "Composants a Semiconducteurs" ed. Dunord, Paris (1986).
- 10.- "Progres in Semiconducteurs" Ed. Jhon Willey and Sons V. 1 pags. 3-35 (1957).
- 11.- Enciclopedia de Tecnología Química Kirk Othmer vol. 13 pag. 624-32.

- 12.- Enciclopedia de Tecnología Química Kirk Othmer vol. 18 pags. 111-125.
- 13.- F.J. Hyde "Introducción a los semiconductores" Ed. Urmo.
- 14.- J.I. Ponke; D.E. Carlson "Annual Review of Material Science" vol. 10, 43-47 (1980).
- 15.- Enciclopedia de tecnología química Kirk Othmer vol. 20 págs. 826-845.
- 16.- H.F. Wolf "Silicon Semiconducteurs Data" Ed. Pergamos Press.
- 17.- C.D. Thurmond; W.G. Pfann "Metals Handbook" vol. 1 8th edit. pág. 1221.
- 18.- J.M. Wilson "Semiconducteurs Technology" edit. by G.W. Conn.
- 19.- H.V. Wartenberg "Z. Anorg. Allgem. Chem." 265,186-200 (1951).
- 20.- "Moderns Materials" Advances in developments and applications pags. 284-299.
- 21.- W.R. Runyan "Silicon Semiconducteurs Technology" Texas Instruments electronics series Ed. Macgraw Hill.
- 22.- "Annual Review of Material Sience" 3, 318-19 (1973).
- 23.- V.K. Kapur et. al. US Pat. 4388 286 Jan 27 1982.
- 24.- Enciclopedia de Tecnología Química Kirk Othmer vol. 20 pags. 846-54.
- 25.- A. Pedroza et. al. "Ciencia y Desarrollo" 70, 25-38 (1986).
- 26.- "Progres in Semiconducteurs" 38-9 (1956).

- 27.- W.T. Fairchild "Journal of Metals" aug. 1970 pags. 55-8.
- 28.- L.P. Hunt; "Low cost, Low Energy Process for Prodising Silicon" pags. 803-819.
- 29.- Maruj Udy US Pat 2823983 feb 18 1958.
- 30.- T. Johansson; G. Erikson "Jorunal of Electrochemical - Society" 131 (2), 365-70 (1984).
- 31.- Dietzer Wolfgang; Baur Germar Ger. Offen 3320660 13 dec 1984.
- 32.- W.M. Ingle; R.D. Darnell "Journal of Amer. Chemical - Society" 1240-3 (1962).
- 33.- W.M. Ingle; M.S. Pefley "Journal of Electrochemical - Society" 132(5), 1236-40 (1985).
- 34.- J.M. Shmit "Chemical Engennering Kinetic" ed. Mcgraw Hill (1985).
- 35.- Official Gazette US Pat 4092446 May 30 1978.
- 36.- A. Wholstein "Z. Anorg. Allg. Chem." 364(3), 142-147 (1968).
- 37.- N. Niederkorn et. al. "Journal of Physical Chemistry" 1170-73 (12), 1966.
- 38.- G.L. Bangerhein "Semiconducteurs" 12(2), 332-34 (1974).
- 39.- I. Niederkorn; A. Wohl "Reuve Roumaine de Chemie" 11, 85-101 (1966).
- 40.- H. Simmons; W.D. Stillwell "Journal of American Chemical Society" 1529-30 (1934).
- 41.- I. Shihara; J. Ioda "Bull. Chem. Soc. Japan" 32, 636-45 (1959).

- 42.- P. Wladyslaw et. al. Pol. Pat. 118731 31 oct. (1981).
- 43.- P. Gerardhar Ger. Pat. 1054436 apr. 1959.
- 44.- W. Ingle et. al. US appl. 514424 18 jul 1983.
- 45.- Osaka Titanium Co. Jpn. Kokai Tokyo Koho 8137613 10 Jun 1981.
- 46.- Enciclopedia de Tecnología Química Kirk Othmer pags. 826-45 (1975).
- 47.- J.W. Carvalho et. al. Braz Pibr 8005 846 27 apr. 1982.
- 48.- G. Hammer et. al. Ger. Offen 3 203 743 1 aug 1983.
- 49.- Osaka Titanium Co. LTD Jpn. Kokai Tokyo Jp 82129817 12 aug 1982.
- 50.- H. Sawitow; W. Shmit "Métodos de cálculo en los procesos de transferencia de materia" Ed. Halambra pags. - 273-91.
- 51.- G. Rosenberger Ger. Offen. 1021838 Jan 2 1978.
- 52.- G. Rosenberger Ger. Offen. 922466 Jan 17 1955.
- 53.- H.C. Theuerer "Journal of electrochemical Society" 107 (1), 29-32 (1960).
- 54.- R.S. Doornbos US Pat Appl 427082 29 sep 1982.
- 55.- W. Kray; D. Ruzzano et. al. US Appl 359437 18 marzo 1982.
- 56.- Shin-Etsu Chemical Industry SP 8234012 24 feb 1982.
- 57.- Licentia Patent-Verwaltung GmbH Brit. Pat. 834380 may 7 1960.
- 58.- J.B. Conn US Pat. 2970040 Jan 31 1961.

- 59.- Shi - Etsu Chemical Industry Co. Jp 57140309 30 nov 1980.
- 60.- W.M. Ingle; B.D. Darnell "Journal of electrochemical society" 132(5), 1240 - 43 (1985).
- 61.- Tatarinov Yu et. al. Ger Offen 3207065 8 sep 1983.
- 62.- Dietze Wolfgang Ger. Offen. 218078 30 nov 1980.
- 63.- Dietze Wolfgang Ger. Offen. 2918060 30 nov 1980.
- 64.- T.O. Sedwich "Journal of electrochemical Society" - 111(12), 1381-3(1964).
- 65.- "Physics and Technology of Sem. Devices" Cap. I pags. - 7-83.
- 66.- H.C. Thuerer "Journal of Electrochemical Society" 108, 649 (1961)
- 67.- E.G. Bylander "Journal of Electrochemical Society" - 109, 1171 (1962).
- 68.- W. Steinmeier "Philips Research Repts." 18, 78-81 (1963).
- 69.- J.M. Charig; B.A. Joyce "Journal of electrochemical Society" 109(10), 957-62 (1962).
- 70.- A.M. Stein "Journal of Electrochemical Society" 111, 483-84 (1964).
- 71.- P.C. Van der Linden; J. Dejonge "Rev. Trav. Chim." 78, 964 (1969).
- 72.- "Zetschrift fur Anorg. Allg. Chem." 332, 113-216 (1964).
- 73.- "Chem. Zeitung" 97(3), 151-5 (1973).
- 74.- H.B. Bradley et. al. US Pat 3745043 10 Jul 1973.

- 75.- E. Sirt; K. Reuscheil "Z. Anorg. Allgem. Chem." 332 -
(3-4), 113-216 (1964).
- 76.- J.C. Schumacher US Pat. 408404. Apr. 1978.
- 77.- B,R, Berlat US Pat 3809571 may 7 1974.
- 78.- Japan Pat 593910 26 Aug 1982 (Chemical Abstracts 101
154 83m).
- 79.- S. Yoshihiko et. al. Japan Kokai Tokyo Koho JP 7713302
3 nov 1977.
- 80.- Kamamura, Hirots et. al. Japan Kokai Tokyo Koho JP
77128826 28 oct 1977.
- 81.- Takayama Suda Co. Ltd JP 59115739 5 jul 1981.
- 82.- X.J. Shen; X. Jinshul 1(2), 3-15 (1982).
- 83.- E. Helmut et. al. Ger (East) DD 206170 18 Jan 1984.
- 84.- W.G. Pfan; Humnd "Metals Handbook" vol 1 pag. 1221 8th
edition.
- 85.- Y.P. Jeffrey "Corrosion (heaston)" 4(2), 63-9(1985).
- 86.- E.J. Mchal et. al. US Pat 4292344 sep 1981.
- 87.- Shin-Etsu Chemical Industry Co. JP Kokai Tokyo Koho JP
57140310 30 aug 1982.
- 88.- Shin-Etsu Chemical Industry Co. JP Kokai Tokyo Koho JP
82135708 21 aug 1982.
- 89.- D.N. Jewte et. al. US Pag 4123989 nov 7 1978.
- 90.- Tamasaburo Yano et. al. Jap. 41121(60) Apr 22 1961.
- 91.- Siemens A.G. Brit 1332583 3 oct 1973.
- 92.- M.A. Rodyers et. al. US Pat 4170667 oct 9 1979.
- 93.- V.A. Ivanov et. al. "Stali Aplanov" 72, 54-61(1976).

- 94.- V.A. Ivanov "Tsvent Met." 8, 53-6 (1976).
- 95.- A.K. Crozoduv et. al. "Tsuetn. Met." 6, 65-8 (1983).
- 96.- C.L. Yaws; J.W. Miller "Solid State Technology" Jun - 1979, pags. 63-6.
- 97.- J.G. Fish US Pat 3682594 8 aug 1972.
- 98.- Paduvania Francois et. al. US Pat 4092446 30 may 1978.
- 99.- Neveau Traite de Chemie Minerale Tome VIII Silicium; - Masson et. cie edit. per R. Galas; P. Pascal; J. Wyart.
- 100.- R.P. Manchap et. al. "Journal of Electrochemical Society" 132(5), 1236-40 (1985).
- 101.- Shin-shong Lin "Journal of Electrochemical Society" - 123(4), 512-14 (1976).
- 102.- M. Duchemin; M.M. Bonnet "Journal of Electrochemical Society" 125(4) 637-44 (1978).
- 103.- J.P. Macarty "Semiconducteurs" 34(2), 234-5 (1986).
- 104.- T.R. Hogness et. al. "Journal of American Chemical Society" 58, 108-12(1936).
- 105.- F. Feher et. al. "Z. Anorg. Chemie" 303, 294-302 (1959).
- 106.- Neveau Traite de Chemie Minerale Tome VIII Silicium - Masson et Cie Editeurs.
- 107.- K. Tatsuo Japan Kokai 77151616 dec 16 1977.
- 108.- I. Shapiro et. al. "Journal of American Chemical Society" 74, 901-4(1952).
- 109.- C.H. Lewis et. al. "Journal of Electrochemical Society" 108(12), 112-18(1961).
- 110.- A.E. Finholt et. al. "Journal of Amer. Chem. Society". 69, 2692-96(1974).

- 111.- H. Simmons; W.D. Stillweli "Journal of Amer. Chem. Soc." 56, 1531-35 (1934).
- 112.- F. Feher et. al. "Z. Anorg. Chem." 303, 283-93(1960).
- 113.- W.C. Johnson; S. Isenberg "Journal of Amer. Chem. Soc." 57, 1349-53 (1935).
- 114.- J.M. Wilson US Pat 2888328 May 26 1959.
- 115.- W.C. Johnson; T.R. Jogness "Journal of Amer. Chem. Soc." 56, 1252 (1934).
- 116.- L.M. Coleman et. al. US Pat. 4340574 Aug 1980.
- 117.- A. Yusa et. al. "Journal of Electrochemical Society" 122(12), 1700-5(1975).
- 118.- E.G. Gaswell US Pat 2971607 feb 17 1961.
- 119.- J. Bolem "Pure and Appl. Chem" 50, 435-47 (1978).
- 120.- B.M. Wilson Ger Offen 3311650 oct 13 1983 US Appl 363823 marz 31 1982.
- 121.- Y. Bann et. al. International Symposium on silicon materials science and technology; Silicon Semiconducteurs; The Electrochemical Society pags 292-30 (1977).
- 122.- N. Philippe et. al. EUR. Pat. Appl. Ep 100268 feb 8 1984.
- 123.- T.O. Chu; H.C. Mollenkopf "Journal of Electrochemical Society" 122(12), 1681-85 (1975).
- 124.- M.E. Coltrin et. al. "Journal of Electrochemical Society" 131(2), 425-33 (1984).
- 125.- P.R. Choudhury; P.L. Hower "Journal of Electrochemical Society" 120(2), 1761-66 (1973).

- 126.- D.W. Lyon "Journal of Electrochemical Society" 96(6),-
360-63 (1949).
- 127.- Diet H. Butter; C. Molson US Pat 2773745 Dec 11 1956.
- 128.- D.K. Kartman; P. Ostapincovich "Metals Pgress". 70,
100-3 (1956).
- 129.- J.M. Bucher; M.F. Brownning "Report 1981, DOE/PL/95 4
339-81/21" 106 p.
- 130.- D.A. Seifert; M.F. Brownning "A.I.Ch.E. Symp. Ser." -
78 (2 16), 104-15 (1982).
- 131.- C.M. Molson US Pat. 2883269 Apr 21 1959.
- 132.- R.S. Aries; A.P. Sachas "Dechema Monograph" 33,83-8
(1959).
- 133.- W.A. Adeock; R.C. Sangster Brit 799876 Aug 13 1958.
- 134.- F. Bischoff Ger Offen. 1030816 may 29 1958.
- 135.- M. Macpher; D.E. Bolger Brit 833621.
- 136.- G. Szekely "Journal of Electrochemical Society" 104(11),
663-67(1957).
- 137.- F.B. Liton; H.C. Andersen "Journal of electrochemical-
society" 101(6), 287-92(1954).
- 138.- H.C. Andersen; L. H. Belz "Journal of American Chemi-
cal Society" 75, 4828 (19
- 139.- B. Rubin et. al. "Journal of electrochemical society"
104(11), 656-60(1957).
- 140.- H. Shafer; B. Morcher "Z. ANORG. Allgem. Chemie. 290,
279 (1957).

- 141.- R. Lesser; E. Erben "Z. Anorg. Allgem. Chemie" 309, -
297-303 (1961).
- 142.- Ray.C. Ellis Jr. "Journal of electrochemical society"
107(3), 22-5(1960).
- 143.- J.W. Iruine et. al. US Pat 2944874 jul 12 1960.
- 144.- C.S. Herrick; J.G. Kieble "Journal of electrochemical
society" 107(2), 11-7 (1960).
- 145.- L.V. Mcarty "Journal of electrochemical society" 106
(2), 1036-42 (1959).
- 146.- G.H. Moats "solid state physics" Electronics Telecommu-
nication Proc. Inter. Brussels, 1-8 (1960).
- 147.- "Chemical and Eng. News" 15, 5007 (1956).
- 148.- J.L. Schumacher US Pat 408404 apr 11 1978.
- 149.- R.C. Yung et. al. "Journal of amer. chem. soc." 52,
1464-69 (1930).
- 150.- R.C. Sanyster; E.F. Maverck "Journal of electrochemi--
cal society" 104(5), 317-19 (1957).
- 151.- A. Sanjurjo et. al. "Journal of Electrochemical Socie-
ty" 128(1), 179-84 (1981).
- 152.- Onada Chemical Ind. Co. Jp. Kokai 8211, 815 jan 21
1982.
- 153.- V.K. Kapur US 4298587 nov 3 1981.
- 154.- J.M. Olson US Pat Appl 387115 30 sep 1983.
- 155.- J.N. Carman US Pat 4188369 feb 12 1980.
- 156.- R.A. Frosch US Pat 4176166 Nov 27 1979.
- 157.- T.L. Chu; S.S. Chu "Journal of Electrochemical Socie-
ty" 130(2), 455-7 (1983).

- 158.- T.L. Chu; G.A. Van der Leeden "Journal of Electrochemical Society" 125 (4), 661-5 (1978).
- 159.- Maiher I. Boulos US Pat 4379777 apr 12 1983.
- 160.- Peshotan S. Kutual et. al US Pat 4195067 March 25 1980.
- 161.- ANSI ASTM F574-78 American National Standart "Evaluation of polisilicon" p. 1008-1019.
- 162.- E.L. Kern; L.S. Yaggy "International symposium on silicon material science and technology; the electrochemical society, Inc." Edit. by Houy R. Hoff et. al. pags. 52-60.
- 163.- A. Pedroza; E. Chavira; R. Fournier "Ciencia y Desarrollo" 70, 25-38 (1986).
164. J.M. Burd et. al US Pat 4045181 (1977).
- 165.- "Characterization of semic. materials" Texas instrument electronics series by Philippe F. Kane; G.B. Larrabe - Edit. Macgraw Hill.
- 166.- F.G. Viewey-Gutberlet Symposium on silicon device processing Galthersburg EUA 1970 p. 409-11.
- 167.- J.Y.W. Seto "International symposium on silicon material science and technology" the electrochemical society, INc. edit. by Houy R. Hoff et. al. p. 241-47.
- 168.- Enciclopedia de tecnologia química Kirk Othmer Vol. 17 p. 873-74 (1963).
- 169.- G.E. Boyd "Anal. Chem." 21(3), 353-47 (1949).
- 170.- Philippe F. Kane et. al. "Characterization of sem. materials" Texas Instruments Electronics series edit. -- Macgraw Hill.

- 171.- W. Gebauhr; J. Martin "Z. Anal. Chemie." 200, 266-77 (1964).
- 172.- G.H. Morrison; J.F. Cosgrave "Anal. Chem." 27, 810-13 (1959).
- 173.- "Trace analysis of semic. materials" Edited by J.P. Cali Ed. Macmillan Company New York 1964.
- 174.- C.J. Borkowsky "Anal. Chem." 21(3), 348-51 (1949).
- 175.- T.P. Kohman "Anal. Chem." 21(3), 352-67 (1949).
- 176.- R.E. Connally; M.B. Leboeuf "Anal. Chem." 25(7), 1025-100 (1953).
- 177.- Enciclopedia de tecnología química Kirk Othmer 17, 873-4 (1963).
- 178.- J.G. Gorman et. al. "Anal. Chem." 23(3), 438-40 (1951).
- 179.- G. Ehrlich; H. Mat "Z. Anal. Chem." 218, 1-5 (1966).
- 180.- N.B. Hannay "Anal. Chem." 26, 1056 (1954)
- 181.- Hubbara "Journal of Electrochemical Society" 114, 1307-11 (1967).
- 182.- Sridha Kiya US 4353987 oct. 19 1982.
- 183.- E.A. Taft; F.H. Horn "Journal of Electrochemical Society" 105 (2), 81-3 (1958).
- 184.- H.C. Theuerer; J.M. Whelan "Journal of Electrochemical Society" 104 (12), 721-23 (1957).
- 185.- T.L. Chu; S.S. Chu; R.W. Kein "Journal of Electrochemical Society" 125 (4), 595-97 (1978).
- 186.- F. Aigran; F. Englert "Semiconductors" p. 200.
- 187.- Progres in semiconducteurs 1, 3-35 (1957) Edit. by Jhonn Wiley and Sons.

- 188.- A. Pedroza, E. Chavira "Ciencia y Desarrollo" 70,25-8 (1986).
- 189.- Handbook of Semic. Electronics, Hunter, Edit. by Macgraw Hill Cap. 6 pags. 6-14.
- 190.- J.W. Bund; B.D. Stone US Pat. 4045181 30 Aug. 1977.
- 191.- W.R. Wilcox "Enciclopedia de Tecnología Química Kirk-Othmer" 20, 601-673 (1974).
- 192.- W.G. Pfann "Zone Melting" Edit. Jhon Wiley and Sons - (1958), N.Y.
- 193.- W.G. Pfann "Journal of Metals" 4, 747-53 (1954).
- 194.- I.F. Nicolau "J. Mater. Sci." 5,623-44 (1970).
- 195.- H.C. Theuerer "Journal of Metals" 1316-19 (1956).
- 196.- R.H. Perry; D. Green "Perry's Chemical Engeniering - Handbook' 6th Edition Edited by Macgraw Hill Cap. 17 pags. 3-6.
- 197.- V.A. Bruck "Semiconductor Technology" Pags. 87-89.
- 198.- Enciclopedia de Tecnología Química "Kirk-Othmer" Vol. 20 pags. 601-73.
- 199.- E. Sirtl "Semiconductor Silicon" The Electrochemical - Society; International Symposium on Silicon Material - Science and Technology Edited by H.R. HUF et. al. pags. 4-10 (1977).
- 200.- R. Glang; E.S. Wajda "Metallurgy of. Semic. Materials" Edited by J.B. Schoeder.
- 201.- I.A. Lesk "Silicon Semiconductors" The Electrochemical Society; International Symposium on Silicon Material -

- 202.- Science and Technology, Edited by H.R. Huf et. al. -
pags. 243-53 (1977).
- 203.- N. Holonyak, G.E. Stillman "Journal of Electrochemical
Society" 125 (12), 487c-97c (1978).
- 204.- J. Bloem "Pure and Appl. Chem. 50, 435-47 (1978).