

20/15



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROYECTO DE OBTENCION Y CARACTERIZACION DE SILICIO POLICRISTALINO GRADO ELECTRONICO

T E S I S
M A N C O M U N A D A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

JOEL JUAREZ SANTANA

MARIA ESTELA TENA LOEZA



MEXICO, D. F.

1988

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA



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.

INDICE

INTRODUCCION	1
---------------------	----------

CAPITULO I. GENERALIDADES

1.1 ANTECEDENTES	5
1.2 SILICIO	12
1.2.1 ANTECEDENTES	12
1.2.2 PROPIEDADES FISICAS	13
1.2.3 PROPIEDADES QUIMICAS	14
1.2.4 COMPUESTOS	20
1.2.5 USOS	29

CAPITULO II. REVISION HISTORICA DE LOS PROCESOS UTILIZADOS PARA PRODUCIR SILICIO DE ALTA PUREZA

2.1 INTRODUCCION	30
2.2 DESCRIPCION DE PROCESOS	30
2.2.1 METODOS DE OBTENCION DE SILICIO POLICRISTALINO DE ALTA PUREZA	35
2.2.1.1 TETRAYODURO DE SILICIO	35
2.2.1.2 TETRABROMURO DE SILICIO	36
2.2.1.3 TETRACLORURO DE SILICIO	37
2.2.1.4 FLUORURO DE SILICIO	39
2.2.1.5 HIDRURO DE SILICIO	41

2.2.1.6 CUARZO	42
2.2.1.7 TRICLOROSILANO	42

CAPITULO III. SELECCION DEL METODO

3.1 INTRODUCCION	45
3.2 METODOS DE OBTENCION DE SILICIO POLICRISTALINO GRADO ELECTRONICO EMPLEADOS A NIVEL MUNDIAL	45
3.3 ANALISIS TECNICO	56
3.4 SELECCION DEL METODO	56

CAPITULO IV. DESCRIPCION DEL METODO SELECCIONADO

4.1 INTRODUCCION	58
4.2 CONSIDERACIONES TEORICAS	58
4.2.1 MODELO DE DEPOSITO DE SILICIO	59
4.2.1.1 A TEMPERATURAS INFERIORES DE 1700 K	59
4.2.1.2 A TEMPERATURAS SUPERIORES DE 1700 K	61
4.3 MATERIAS PRIMAS	62
4.3.1 TRICLOROSILANO	62
4.3.1.1 PROPIEDADES	62
4.3.1.2 USO	63

4.3.2	ARGON	63
4.3.2.1	PROPIEDADES	64
4.3.2.2	USO	64
4.3.3	HIDROGENO	64
4.3.3.1	PROPIEDADES	64
4.3.3.2	USO	65
4.4	DESCRIPCION DEL REACTOR	65
4.4.1	INTRODUCCION	65
4.4.2	DESCRIPCION DEL REACTOR PROPUESTO	67
4.5	PROCESO	69

CAPITULO V. BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

5.1	BALANCE DE MATERIA	72
5.2	BALANCE DE ENERGIA	77
5.3	CALCULO POR RADIACION	79
5.4	CALCULO DE ESPEORES	83

CAPITULO VI. CARACTERIZACION DE SILICIO POLICRISTALINO

6.1	INTRODUCCION	90
6.2	IMPUREZAS A DETERMINAR	91
6.3	DESCRIPCION GENERAL DE LOS METODOS DE ANALISIS EN MATERIALES SEMICONDUCTORES	91
6.3.1	ESPECTROMETRIA DE MASAS	91

6.3.1.1 ANALISIS EN ESTADO SOLIDO	92
6.3.2 ABSORCION ATOMICA	93
6.3.3 ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES	94
6.3.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X	96
6.3.5 ESPECTROSCOPIA AUGER	97
6.3.6 SIMS (SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY)	98
6.3.7 ESCA (ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS)	99
6.4 METODO SELECCIONADO PARA LA CARACTERIZACION DE SILICIO POLICRISTALINO	100
6.4.1 ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES	101
6.4.1.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	103
6.4.1.2 CONCLUSION	112
CONCLUSIONES Y COMENTARIOS	114
APENDICE I . TABLAS	116
APENDICE II . PROGRAMAS DE CALCULO	129
REFERENCIAS	133
BIBLIOGRAFIA	138

INTRODUCCION

La industria electrónica en nuestro país es muy incipiente, ésta ha estado orientada a la producción de partes y componentes poco sofisticados, como son insumos de la producción de aparatos electrodomésticos o algunos de los equipos de electrónica profesional, incluyendo productos electrónicos de exportación, por lo que se requiere crear una infraestructura adecuada para el desarrollo de esta industria, e iniciar un proceso de autosuficiencia tecnológica en este campo.

Las tecnologías transferidas al país en materia de componentes son obsoletas en los países de origen, requiriéndose, por lo tanto, crear una tecnología propia y disminuir por consiguiente las importaciones, abatiéndose de esta manera los costos.

El mercado mundial de electrónica ha tenido un crecimiento de 10.7 % anual, de aproximadamente 52 billones de dólares en 1969 a 145 billones en 1979. El crecimiento y la demanda de silicio ha sido de 14.2 % anual.

El 62 % de los proveedores de componentes y equipo son norteamericanos, y el resto incluye proveedores japoneses, alemanes occidentales, holandeses y suecos.

La industria de semiconductores requiere de inversiones muy altas así como elevados volúmenes de producción. La tecnología se caracteriza por su gran complejidad, alto

desarrollo y requerimiento de recursos humanos altamente calificados.

Debido a la demanda de semiconductores y a la posibilidad de enfrentar una situación derivada de la suspensión del abastecimiento externo de componentes electrónicos, es necesario crear y mantener una infraestructura, con recursos humanos e instalaciones de producción, capaz de satisfacer la demanda nacional.

El gran avance de la industria electrónica a nivel mundial ha provocado el desarrollo de diversos materiales semiconductores, entre los que destacan el silicio y el germanio. Actualmente, el silicio es el material básico para la industria de semiconductores, debido a que se encuentra en la corteza terrestre en una proporción de 27 %. Este material requiere del más alto grado de pureza conocido (99.99999%), para lograrlo, se requiere un largo y costoso proceso que se inicia con el mineral llamado cuarzita, constituido en su mayor parte de SiO_2 y mediante un proceso de fundición se obtiene silicio grado metalúrgico (98% de pureza). Sin embargo, no es posible fabricar dispositivos electrónicos con este material, por lo que es necesario purificarlo. El método industrial más efectivo consiste en utilizar el silicio metalúrgico en la obtención de un compuesto fácilmente purificable; para ello, el más común es el triclorosilano (SiHCl_3), que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente. El triclorosilano se destila hasta disminuir la concentración de impurezas a proporciones extremadamente

9

bajas (del orden de una parte por 10^9 átomos). Después de la destilación, el triclorosilano muy puro se hace reaccionar con hidrógeno de alta pureza en una cámara especial; de ésta se recupera el silicio que presenta la pureza adecuada para la fabricación de dispositivos electrónicos. Este material se denomina silicio policristalino grado electrónico. En un proceso posterior se obtiene el silicio monocristalino, que es materia prima para la fabricación de los dispositivos semiconductores.

En este trabajo se pretende desarrollar un proceso de obtención de silicio policristalino grado electrónico a nivel planta piloto, diseñar un reactor para este proceso y establecer una metodología de caracterización para silicio policristalino grado electrónico.

El capítulo I presenta aspectos generales del silicio, y éste como un material semiconductor, se explica esquemáticamente de acuerdo a la teoría de bandas con respecto a otros materiales.

El capítulo II contiene una revisión histórica de los procesos utilizados para producir silicio cristalino, así como los procesos de obtención de silicio policristalino de alta pureza clasificados según las materias primas utilizadas.

El capítulo III presenta un análisis de los métodos de obtención de silicio policristalino a nivel mundial, a fin de seleccionar el método más adecuado para la producción de éste.

El capítulo IV muestra, de acuerdo al método

seleccionado, las materias primas , la descripción del reactor y el método de operación.

El capítulo V presenta el balance de materia y energía, y el cálculo del espaciamiento entre placas del reactor.

El capítulo VI presenta una metodología de caracterización de silicio policristalino.

Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y apéndices.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 ANTECEDENTES

Los materiales semiconductores, que hasta hace algunos años sólo eran de interés científico, son en la actualidad de gran importancia comercial.

En el siglo pasado los materiales eléctricos se dividían, según su resistividad, en conductores y aislantes. Sin embargo, existían materiales que presentaban propiedades que no les permitían estar dentro de esta clasificación, por lo que se les llamó semiconductores. Por tanto, existen tres grandes grupos de materiales clasificados según su conductividad eléctrica: metales, semiconductores y aislantes.

Los metales se caracterizan por tener una conductividad muy alta, mientras que los aislantes presentan una conductividad muy baja. Los semiconductores pueden llegar a tener características de uno u otro, es decir, que bajo ciertas condiciones, se pueden comportar como un aislante y presentar una baja conductividad (o alta resistividad), o bien, aumentarla gradualmente hasta tener el comportamiento de un metal.

Históricamente, el primer semiconductor que se estudió fue el selenio, más tarde, el germanio fue el material más usado en la elaboración de dispositivos semiconductores (1940 - 1950). En la actualidad el silicio es el elemento

principal en esa actividad, aunque se usan también otros compuestos semiconductores, tales como son el arseniuro de galio (GaAs), el sulfuro de zinc (ZnS), el antimonio de indio (InSb) y el fosforo de galio (GaP).

El mecanismo de conducción en los materiales semiconductores se realiza de la siguiente manera:

El enlace entre los diferentes átomos para formar una red cristalina, lo llevan a cabo los electrones de valencia. Para que estos electrones de valencia puedan conducir una corriente dentro del material, es necesario proporcionarles una energía adicional que los libere del átomo al que originalmente pertenecían. Estos electrones se convierten en electrones "libres" o de conducción.

La figura (1-1) muestra un esquema representativo de los diferentes niveles de energía de los electrones, de acuerdo con la Teoría de Bandas, donde E_v es la máxima energía que pueden tener los electrones de valencia; E_c , es la energía mínima que tienen los electrones de conducción. Hacia abajo de E_v y hacia arriba de E_c , los electrones pueden tener niveles continuos de energía. A estas regiones se les llama banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC), respectivamente. Generalmente, por la acción de la temperatura (o de cualquier otro estímulo externo, como la luz) los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción.

En el caso de los metales, estas dos bandas se traslapan y se tienen electrones de conducción prácticamente a cualquier temperatura. En los semiconductores y los

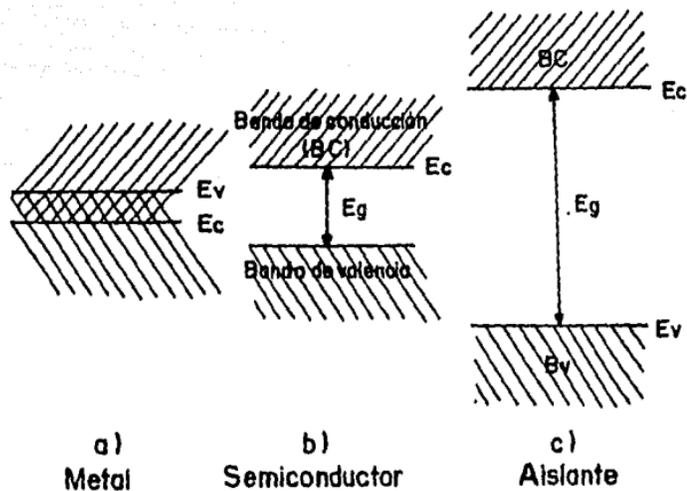


Fig. 1.1 Niveles de energía para los electrones de valencia y de conducción en tres materiales diferentes.

aislantes la banda de conducción está separada de la de valencia. A la región intermedia se le denomina banda de energía prohibida, y su altura, característica de cada material, se designa como E_g .

En el caso de los aislantes, esta E_g es tan grande que se necesita demasiada energía para tener electrones de conducción. El ancho de banda prohibida (E_g) del germanio y el silicio es, respectivamente, de 0.67 y 1.1 eV (electrón - voltio). La conducción en un semiconductor difiere, según se trate de un semiconductor intrínseco, o extrínseco, tipo p ó tipo n. Se toma al silicio para explicar esto.

El silicio es un material que, como se sabe, está situado en el grupo IV de la tabla periódica. Esto significa que cada átomo tiene cuatro electrones de valencia que son compartidos con los átomos vecinos.

Si en la red cristalina, que es similar a la del diamante, figura (1.2), no intervienen átomos de impurezas, se dice que el semiconductor es intrínseco. Cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, éste deja en su lugar lo que se denomina un " hueco " (al cual se le considera como una carga positiva). La conducción puede entonces llevarse a cabo por electrones (carga negativa) en la banda de conducción, o por huecos (carga positiva) en la banda de valencia. En un semiconductor intrínseco, la cantidad de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia es la misma, figura (1.3).

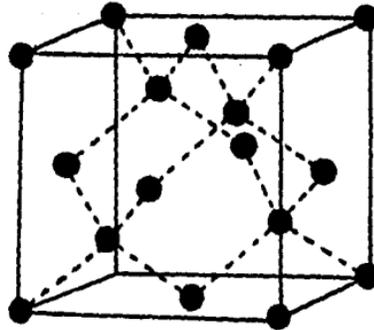


Fig. 1.2 Estructura cristalina del diamante y silicio

A temperatura ambiente, el semiconductor intrínseco es muy mal conductor, pudiendo aumentarse la conducción eléctrica del mismo, incrementando la temperatura.

En la figura (1-4) se muestra cómo se introduce un átomo de fósforo (pentavalente) en la red cristalina. Cuatro electrones de fósforo serán compartidos con los átomos vecinos de silicio, mientras que el quinto electrón estará muy débilmente ligado al átomo. El nivel de energía de este quinto electrón se sitúa dentro de la banda de energía prohibida. Para que este electrón pase a la banda de conducción bastará proporcionarle una pequeña cantidad de energía.

Esta impureza se denomina donadora, pues cede electrones a la red. A temperatura ambiente, la cantidad de electrones en la banda de conducción es mayor que la de huecos en la banda de valencia, con lo que la conducción se realiza por electrones. A este semiconductor se le denomina de tipo n.

Si por el contrario, se introduce en la red un átomo de impureza trivalente, éste tendrá un enlace incompleto con los átomos de silicio. En este caso, se forma un hueco libre que se desplaza por los enlaces de silicio, participando por tanto en la conducción del cristal. A la impureza que capta electrones se le llama aceptora. En este tipo de semiconductor, los portadores de carga mayoritarios serán los huecos (carga positiva) por lo que éste se denomina de tipo p, figura (1-5).

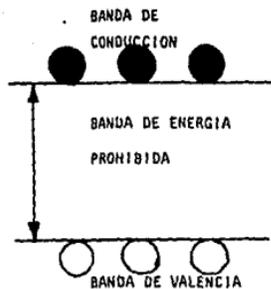


FIGURA 1.3
SEMICONDUCTOR
INTRINSECO

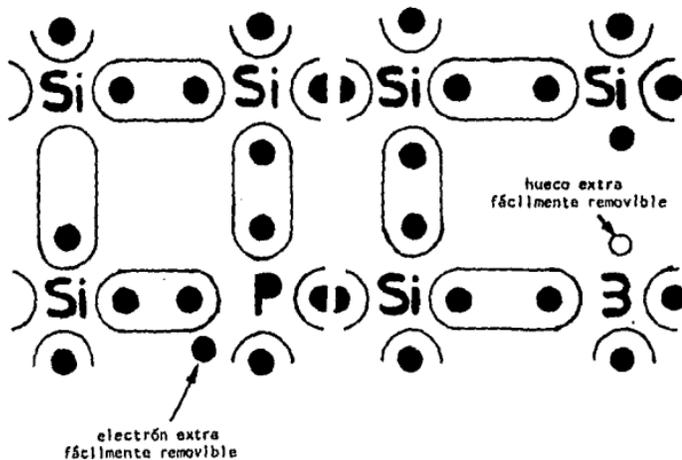


FIGURA 1.4
SEMICONDUCTOR
TIPO "n"

FIGURA 1.5
SEMICONDUCTOR
TIPO "p"

Un semiconductor intrínseco posee baja conductividad, debido a que posee una cantidad mínima de impurezas que son inherentes a él. Al introducir al material una cantidad adecuada de impurezas, se dice que el semiconductor es extrínseco. Las impurezas de uso más frecuente son las que se encuentran en los grupos V (P, As, Sb, Bi) ó III (B, Al, Ga, In) de la tabla periódica. Por tanto, la conductividad puede aumentarse, teniendo la posibilidad de ser tipo p ó tipo n.

1.2 SILICIO

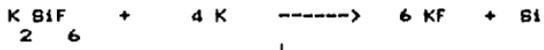
1.2.1 ANTECEDENTES

El silicio es un elemento químico de símbolo Si, número atómico 14, peso atómico 28.0855, número de valencia 4 ; segundo por orden de abundancia en la corteza terrestre con un 27.6% aproximadamente. Existen tres isótopos estables: 28 (abundancia 89.6%), 29 (abundancia 6.2%) y 30 (abundancia 4.2%). Los isótopos artificiales son: 25, 26 , 27, 31 y 32. La red cristalina del silicio es no metálica, del tipo del diamante, (figura 1-2), también el germanio y el estaño gris presentan esta estructura. Existen dos formas alotrópicas: la amorfa y la cristalizada, y dentro de esta última existen dos tipos: la grafitoide y la cristalina.

La variedad cristalina se encuentra en forma de placas grises lustrosas. La variedad grafitoide existe en forma de

placas negras brillantes octaédricas. La variedad llamada amorfa, es posiblemente silicio cristalino en estado de subdivisión extremadamente fino.

El silicio no se encuentra en estado libre en la naturaleza, siempre se halla combinado con oxígeno en materiales orgánicos e inorgánicos. El aislamiento del elemento fue muy largo y difícil. Berzelius, en 1810 descubrió el silicio combinado con el oxígeno en la sílice. En 1811, Gay Lussac y Thenard redujeron tetracloruro de silicio con potasio, obteniendo un polvo café que no identificaron como elemento. La obtención en estado puro la consiguió Berzelius en 1823, por la acción del potasio sobre el fluorosilicato de potasio:



Berzelius conocía sólo el silicio amorfo, pero Wohler y Sainte Claire Deville descubrieron en 1857 la modificación alotrópica del silicio cristalizado en forma fundida y de un color gris acero. Más tarde, Moissan y Siemens [1] estudiaron la solubilidad del silicio en ácido fluorhídrico.

1.2.2 PROPIEDADES FÍSICAS

El silicio presenta altos puntos de fusión y vaporización, debido a su red cristalina y a las pequeñas

distancias interatómicas existentes. Por la alta dependencia que tiene de las impurezas que trae consigo, en trazas, la conductividad eléctrica y la resistencia óhmica varían mucho.

El silicio presenta la propiedad de ser un semiconductor, debido a que las redes cristalinas defectuosas permiten que los átomos liberen electrones.

El silicio es un sólido de color gris o negro metálico, cuando está puro, y de extremada dureza, aunque es muy frágil.

Debido a que la red cristalográfica del silicio es igual a la del diamante, resulta quebradizo y duro (7 en la escala de Mohs); pero la distancia interatómica (2.352 \AA) es mayor y la energía de enlace menor a la del diamante.

El silicio es un material muy difícil de trabajar, ya que, si se encuentra en estado líquido reacciona con cualquier gas o recipiente. Se ha encontrado que el mejor material para fundir el silicio es el cuarzo amorfo de alta pureza. Con el cuarzo el silicio reacciona al contaminarse el fundido con boro y oxígeno, liberando monóxido de silicio.

La Tabla 1.1 muestra las propiedades físicas del silicio.

1.2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

La estructura atómica, molecular y cristalina, condiciona el carácter químico de los elementos sólidos. De la estructura atómica depende la reactividad química, el tipo de enlace, el número de valencia, el radio del átomo, la

electronegatividad, el potencial de ionización, la afinidad electrónica, etc.

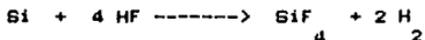
El silicio es débilmente electronegativo y tiene una tendencia mayor a la formación de compuestos con los no metales que con los metales. Por su estructura cristalina es más reactivo que el carbono y menos que el germanio, estaño y plomo; actúa como bivalente al igual que el germanio, y los dos forman geles. Con el hidrógeno forma cuatro enlaces covalentes dirigidos a los vértices de un tetraedro regular, mediante cuatro orbitales híbridos sp^3 . Los cuatro enlaces con otros elementos más electronegativos, como el oxígeno, le comunican el estado de oxidación + 4 y - 4 cuando se une a los elementos menos electronegativos como los metales, formando así, los llamados siliciuros. Así mismo, presenta estados de oxidación + 2 ó - 2 aunque en grado mucho menor al + 4 y - 4. En algunos casos llega a presentar el estado de oxidación - 3. Estos estados de oxidación son el resultado de enlaces de tipo covalente que se presentan en el silicio.

En la corteza terrestre el 86% del silicio se encuentra en forma de silicatos minerales. Este elemento tiende a formar cadenas Si - Si, pero en menor grado que las C - C, ya que éstas presentan una energía de enlace más elevada que las uniones Si - Si.

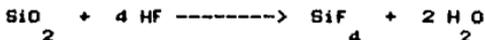
El silicio presenta la propiedad de formar ácidos entrando en el grupo atómico negativo o parte aniónica de los mismos, o bien en los aniones de sus sales. Debido a las

diferentes formas que presenta el silicio, se observan diferentes comportamientos químicos, por ejemplo, si el silicio es cristalino, especialmente puro, es marcadamente inerte a todos los ácidos, incluyendo el ácido fluorhídrico.

El ataque del ácido fluorhídrico al silicio se lleva a cabo liberando hidrógeno:

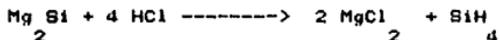


y el SiO_2 con HF no libera hidrógeno:



El ataque del HF se cataliza con compuestos tales como HNO_3 , KMnO_4 , FeCl_3 & H_2O_2 .

El HCl no ataca al silicio puro, pero libera monosilanos por reacción con algún siliciuro metálico:



El H_2SO_4 concentrado oxida lentamente al silicio en polvo. El silicio se disuelve lentamente en H_3PO_4 al 90 % y a

230 °C, dejando un precipitado gelatinoso. El HNO₃ diluido no lo ataca, pero concentrado y caliente o fumante oxida al silicio, estando éste en forma de polvo muy fino.

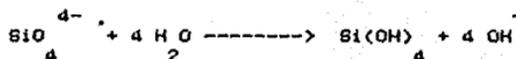
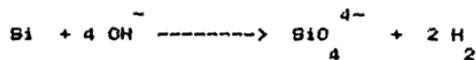
La reacción entre HCl y silicio origina productos tales como SiHCl₃, usando el HCl diluido con hidrógeno. El HBr produce compuestos tales como SiHBr₃.

El silicio absorbe hidrógeno y otros gases, y también el vapor de agua.

El silicio cristalino caliente a 950 °C, en presencia de aire, es atacado por el oxígeno originando el SiO₂ muy lentamente; el óxido de silicio formado de esta manera en un horno a 950 - 1160 °C se conoce como sílice vítrea.

Los halógenos, los Ácidos halogenados y los compuestos halogenados orgánicos, atacan al silicio y a los siliciuros a temperaturas de 300 °C en adelante, con la ayuda de catalizadores o sin ellos.

Todas las formas del silicio reaccionan con sustancias alcalinas acuosas y después son disueltas por ellas:

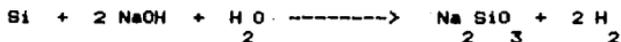


El flúor y el cloro no atacan al silicio; el flúor se combina con el silicio en polvo a temperatura ambiente. Si la masa se calienta a incandescencia y se enfría luego, los cristales formados son de SiF_4 . El cloro gaseoso se combina con el silicio para dar SiCl_4 , sólo en condiciones muy especiales (que no menciona la literatura consultada). Los vapores de bromo atacan sólo a alguna forma reactiva de silicio reducido a temperatura ambiente. El yodo también origina SiI_4 a 500°C . Los vapores de azufre se combinan rápidamente con silicio a 600°C y los de fósforo a 1000°C .

Muchos alquil y aril cloruros y bromuros se usan para obtener organohalosilanos, entre otros compuestos.

Los compuestos oxidantes como el nitrato de sodio, reaccionan fácilmente con silicio a temperatura de 200°C en adelante. Si se hacen circular azufre, haluros de azufre y sulfuro de hidrógeno sobre silicio o siliciuros calientes, se forman sulfuros de silicio y tiohaluros de silicio. El nitrógeno reacciona con el silicio para formar nitruro a unos 1000°C . El carbono se une al silicio para formar carburo de silicio, SiC .

El hidróxido de sodio y el de potasio calientes, reaccionan vigorosamente con el silicio y los siliciuros. La reacción no es tan enérgica con los otros hidróxidos alcalinos. Los carbonatos alcalinos también reaccionan en caliente con el silicio y los siliciuros; se desprende hidrógeno y se forman silicatos.



Los metales pueden reaccionar de tres maneras con el silicio:

a) metales que forman siliciuros por unión directa con el silicio,

b) metales que disuelven al silicio o que son disueltos por él, sin formación de compuestos binarios, y

c) metales que son inertes frente al silicio.

El silicio reacciona con el 79% de los elementos químicos, formando por lo menos 160 compuestos binarios.

El silicio reduce muchos óxidos metálicos y algunos sulfuros. Los metales cuyos óxidos son reducidos son los siguientes: Ce, Cu, Co, Pb, Ni, Na, Li, Fe, Zn, Mn, Mo, Cr, Mg, W, Zr y B; se forma el metal libre o el siliciuro.

Para formar siliciuros, el silicio elemental no reacciona con: Be, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Cu y Sb; el Hg, Pb, Th y Bi son totalmente inertes en presencia de silicio.

El silicio y el carbono reaccionan por difusión, formando carburo de silicio sólido, que es muy estable (se disocia a 2700°C) y poco reactivo, ya que el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico no lo atacan.

1.2.4 COMPUESTOS

La combinación química más importante del silicio es el bióxido o anhídrido silícico, también llamado sílice. El 58.2% de la corteza terrestre está constituida por sílice. Este compuesto, ya libre, o combinado con otros compuestos en las numerosas sales llamadas silicatos, forma parte de muchos minerales y rocas.

Para una clasificación sencilla se presentan los compuestos que se forman con la unión de silicio y otros elementos.

1) SILICIO E HIDROGENO (HIDRUROS)

El silicio forma con el hidrógeno una serie de combinaciones análogas a las correspondientes del carbono (hidrocarburos), como SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 ... $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Sin embargo, la química de los hidruros de silicio no es tan extensa como la de los hidrocarburos, pues está limitada por la debilidad inherente de las cadenas largas de átomos de silicio y por la afinidad de los átomos de silicio hacia los de oxígeno, que altera la estructura de los grandes silanos a siloxanos.

La química de los hidruros de silicio ha experimentado rápidos avances, gracias a los trabajos de A. Stock [2]. Por analogía con los metanos, hidruros saturados, este autor los denomina silanos.

Los silanos presentan semejanza con los alcanos, por lo que respecta a sus propiedades físicas, aunque sus

propiedades químicas son muy diferentes. Las propiedades físicas de estos hidruros y de algunos de sus derivados se listan en la tabla 1-2.

Los hidruros arden espontáneamente en el aire y reaccionan con el agua fría para dar bióxido de silicio e hidrógeno.

Los hidruros más importantes son:

- Monosilano o silicometano	SiH ₄
- Disilano	SiH ₂ 6
- Trisilano	SiH ₃ 8
- Tetrasilano	SiH ₄ 10

2) SILICIO Y HALOGENOS (HALUROS)

El silicio se combina directamente con todos los halógenos, para dar los correspondientes haluros, de fórmula general SiX₄, de los cuales tienen importancia técnica el tetrafluoruro y el tetracloruro.

Los haluros más importantes son:

- Tetrafluoruro de silicio	SiF ₄
- Silicofluoroformo	SiHF ₃

- Tetrabromuro de silicio	SiBr ₄
- Silicobromoformo	SiHBr ₃
- Hexabromuro de silicio	Si Br _{2 6}
- Tetrayoduro de silicio	SiI ₄
- Hexayoduro de silicio	Si I _{2 6}
- Siliceyodoformo	SiHI ₃
- Diyoduro de silicio	Si I _{2 4}
- Tetracloruro de silicio	SiCl ₄
- Hexacloruro de silicio	Si Cl _{2 6}
- Octacloruro de silicio	Si Cl _{3 8}
- Silicocloroformo (triclorosilano)	SiHCl ₃
- Decaclorosilicobutano	Si Cl _{4 10}
- Dodecaclorosilicopentano	Si Cl _{5 2}
- Tetradecaclorosilicohexano	Si Cl _{6 14}

Los derivados halogenados mixtos son:

- Clorobromuro de silicio	SiBrCl ₃
- Cloroyoduro de silicio	SiICl ₃

3) SILICIO Y NITROGENO (NITRUROS)

Por reacción de los hidruros y haluros de silicio con amoníaco, seguido por el calentamiento prolongado de los productos, se forman amino e iminosilanos bastante estables. Por pérdida de amoníaco se obtiene una substancia sólida cuya composición es $[\text{Si} (\text{NH})]$. Por calcinación energética se convierte ésta en nitruro de silicio, Si N .

Los compuestos más importantes son:

- Mononitruro de silicio	SiN
- Sesquinitruro de silicio	Si_2N_3
- Tetranitruro trisilícico	Si_3N_4
- Silicoamida	$\text{Si} (\text{NH})_{24}$
- Silicoimida	$\text{Si} (\text{NH})_2$
- Siliconitrimida	$\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$
- Nitrihidruro de silicio	NSiH

4) SILICIO Y CARBONO (CARBUROS)

Quando una mezcla de arena y carbón se calienta a 3000°C en un horno eléctrico, se pueden obtener los compuestos siguientes:

- Carburo de silicio SiC
- Dicarburo de silicio SiC₂

5) SILICIO , BORO Y AZUFRE

El silicio forma compuestos con boro y azufre , entre los cuales se encuentran los siguientes:

a) SILICIO Y BORO

- Triboruro de silicio SiB₃
- Hexaboruro de silicio SiB₆

b) SILICIO Y AZUFRE

- Sulfuro de silicio SiS₂
- Monosulfuro de silicio SiS
- Tiobromuro de silicio SiSBr₂

6) SILICIUROS METALICOS

La sílice es reducida por el magnesio, calcio, estroncio y bario metálicos, con formación de los siliciuros

respectivos. Se han obtenido siliciuros cristalinos de hierro, cromo, níquel, cobalto, manganeso, cobre, platino y otros metales, por reacción directa entre los componentes, o calentando el metal en atmósfera de cloruro de silicio.

Los compuestos más importantes son:

- Siliciuro de litio	Li Si 6 2
- Siliciuro de calcio	CaSi 2
- Siliciuro de estroncio	SrSi 2
- Siliciuro de bario	BaSi 2
- Siliciuro de magnesio	Mg Si 2
- Siliciuro de cobre	Cu Si 4
- Siliciuro de titanio	TiSi 2
- Siliciuro de circonio	ZrSi 2
- Siliciuro de cerio	CeSi 2
- Siliciuro de torio	ThSi 2
- Siliciuros de vanadio	VSi 2
	V Si 2
- Siliciuro de tántalo	TaSi 2
- Siliciuros de cromo	Cr Si 3

	Cr Si
	3 2
- Siliciuro de molibdeno	MoSi
	2
- Siliciuro de tungsteno	WSi
	2
- Siliciuro de manganeso	Mn Si
	2
- Siliciuros de hierro	Fe Si
	2
	FeSi
- Siliciuros de niquel	Ni Si
	4
	Ni Si
	2
	Ni Si
	3
	Ni Si
	3 2
	NiSi
	Ni Si
	2 3
- Siliciuros de cobalto	Co Si
	2
	CoSi
	CoSi
	2
	CoSi
	3
	Co Si
	3 2
- Siliciuros de paladio	PdSi
	Pd Si
	2

- Siliciuros de platino



7) SILICIO Y OXIGENO

El silicio y el oxígeno forman compuestos de diferentes estados de oxidación, entre los cuales se encuentran los siguientes:

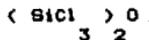
- Oxido de silicio



- Dióxido de silicio (sílice)

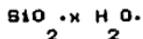


- Oxido triclorosilícico



8) ACIDOS

Los ácidos silícicos, todos ellos muy débiles, pueden considerarse como formas diferentes de la sílice hidratada,



Ordinariamente se acepta la existencia de cuatro ácidos silícicos:

- Acido ortosilícico



- Acido metasilícico



- Acido polisilícico H Si O
4 3 8
- Acido disilícico H Si O
2 2 5

9) ACIDOS COMPLEJOS CONTENIENDO SILICIO

Los más importantes son:

- Acido silicooxálico H Si O
2 2 4
 - Acido silicomesoálico H Si O
4 3 6
 - Anhídrido silicofórmico H Si O
2 2 3
 - Siliconas - R Si - O -
2
- R=radical
monovalente
orgánico

10) SILICATOS

Todos los silicatos, salvo los alcalinos, son insolubles en el agua. En la naturaleza existe una gran variedad de silicatos formando parte de las diversas rocas que constituyen la corteza terrestre.

1-2.5 USOS

A causa de su fragilidad intrínseca, el silicio no tiene aplicaciones industriales como metal. El empleo principal del silicio de elevada pureza es como semiconductor en transistores, rectificadores y celdas solares. Puede ser cocido con materiales cerámicos para obtener artículos resistentes al calor. El silicio sirve como catalizador de autooxidación y como elemento en las celdas fotoeléctricas. Los espejos para uso dental están formados por una superficie reflectora de silicio. El metal también se emplea en la preparación de siliciuros y para el recubrimiento de diversos materiales. También se emplea en cantidades comerciales como material de partida en la síntesis de siliconas. Las aleaciones de silicio (llamadas siliciuros aunque no sean compuestos definidos) se emplean en la industria metalúrgica para alear, desoxidar y reducir otros agentes formadores de aleaciones tales como el manganeso, cromo, wolframio y molibdeno.

CAPITULO II

REVISION HISTORICA DE LOS PROCESOS UTILIZADOS PARA PRODUCIR SILICIO DE ALTA PUREZA

2-1 INTRODUCCION

A lo largo del presente siglo, se han desarrollado diversos métodos de producción de silicio de alta pureza. De estos métodos, algunos constituyen sólo variantes y de acuerdo a la materia prima de que parten, se pueden clasificar en:

- a) Tetrayoduro de silicio
- b) Tetrabromuro de silicio
- c) Tetracloruro de silicio
- d) Fluoruro de silicio
- e) Hidruro de silicio
- f) Cuarzo
- g) Triclorosilano

2-2 DESCRIPCION DE PROCESOS

El procedimiento de cristalización puede efectuarse por varios métodos, sin embargo, desde el punto de vista industrial, los más eficientes son el Czochralski, el CVD (crystal vapour deposition), el de purificación ácida, y el de zona flotante. Estos métodos se describen a continuación:

A) METODO CZOCHRALSKI

La técnica Czochralski consiste en fundir el metal que se desea hacer crecer en un crisol de cuarzo, y disminuir la temperatura hasta unos cuantos grados arriba del punto de solidificación; enseguida se introduce en el fundido un trozo monocristalino del mismo material, hasta que se forme una interfase sólido-líquido. Los átomos del material fundido tienen más energía que los de la semilla y tienden a ocupar los lugares de mínima energía que ésta le proporciona. Cuando todos los lugares de una capa de átomos se han ocupado, ésta puede retirarse (tirando de la semilla) para formar otra y así sucesivamente, figura 2.1.

Una ventaja de este método es que el cristal crece siguiendo el mismo patrón que el de la semilla, por lo que de antemano es posible definir la orientación del cristal que va a crecer. Utiliza como materia prima silicio policristalino.

B) METODO DE PURIFICACION ACIDA

Este método se utiliza particularmente cuando se quieren remover cantidades grandes de impurezas. Se lleva a cabo utilizando ácidos, como HCl, HI, en diferentes concentraciones, incluyendo agua regia, de esta manera, se segregan las impurezas y bajo óptimas condiciones, se obtiene una pureza de 99.94%. Si el procedimiento se lleva a cabo con suficiente cuidado, se pueden evitar pérdidas de silicio. La pureza obtenida no cumple con los requerimientos del silicio policristalino grado electrónico, cuya pureza debe ser de 99.9999%.

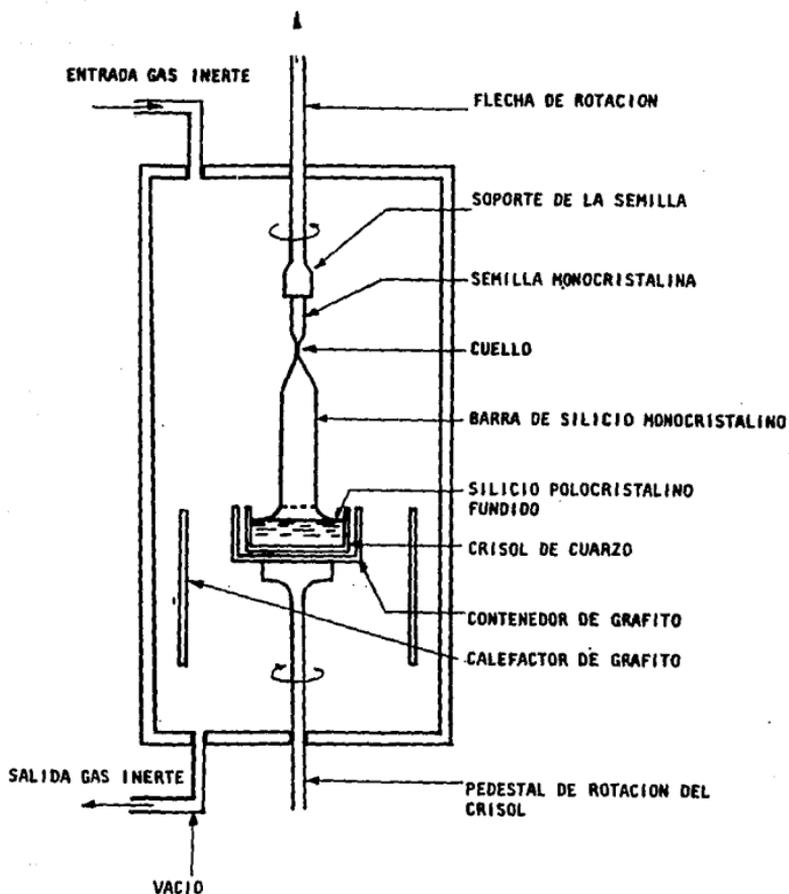


FIGURA 2.1 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL HORNO PARA EL CRECIMIENTO DE CRISTALES DE SILICIO MONOCRISTALINO POR EL METODO CZOCHRALSKI

C) METODO DE PURIFICACION POR ZONA FLOTANTE

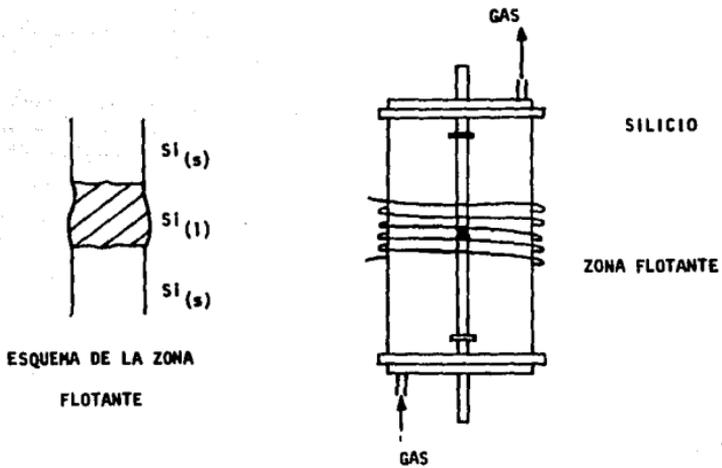
Este método consiste en hacer descender lentamente una barra de silicio a través de una bobina recorrida por una corriente de alta frecuencia. El silicio fundido permanece fijo al sólido por capilaridad y las impurezas se segregan hacia la parte líquida. Dependiendo del valor de su coeficiente de segregación, las impurezas pueden concentrarse tanto en la parte que solidifica primero, como en la parte que solidifica al final.

Mediante un horno de inducción se funde el silicio (1420°C) y se desplaza lentamente a la zona fundida (algunos milímetros por minuto) en un sentido determinado, ya sea desplazando el crisol o desplazando las bobinas de inducción. Al desplazarse la zona fundida, la parte que se solidifica es más pura que la parte líquida, es decir, que las impurezas se segregan hacia la parte que solidifica al final. En la figura 2-2 se muestra un esquema del método descrito.

D) METODO DE CRECIMIENTO CVD (CRYSTAL VAPOUR DEPOSITION)

Los metales y materiales semiconductores con alto punto de fusión pueden prepararse con la pureza requerida para la fabricación de dispositivos electrónicos mediante el método CVD, en el cual la formación del elemento se lleva a cabo mediante la descomposición de compuestos gaseosos sobre un alambre incandescente.

FIGURA 2.2



ESQUEMA DEL HORNO DE PURIFICACION POR ZONA FLOTANTE

De esta manera, se puede " crecer " silicio policristalino con una pureza de hasta 99.999999% si las condiciones son adecuadas. En la figura 4-2 se muestra un reactor en el que se utiliza este método.

2.2.1 METODOS DE OBTENCION DE SILICIO POLICRISTALINO DE ALTA PUREZA

De acuerdo a las materias primas utilizadas para obtener silicio policristalino de alta pureza, se presentan los siguientes métodos:

2.2.1.1 TETRAYODURO DE SILICIO

El tetrayoduro de silicio se utiliza por su fácil descomposición en el método de crecimiento CVD.

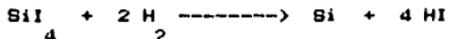
El proceso se opera de tal forma que la circulación del metal requerido se realiza con regeneración continua del yoduro volátil, a partir del metal impuro que se introduce en el mismo aparato, junto con las impurezas restantes. Se dice entonces que se lleva a cabo una reacción de transporte químico.

Este método puede ser aplicado al silicio, pero A. E. van Arkel [3] encontró dificultades, debido a que el silicio no es metal y las barras delgadas obtenidas en los alambres calientes donde se realiza el depósito no pueden utilizarse nuevamente.

En 1954 F. B. Litton y H. C. Andersen [4] mostraron, que la regeneración del yoduro en el mismo recipiente es

posible siguiendo una operación intermitente en la cual el tetrayoduro de silicio, que ha sido previamente fraccionado, es transportado en argón; obtuvieron silicio de alta pureza con un rendimiento de 30 - 40 %.

En 1957 G. Szekely [5] modificó el proceso, de manera que se pudiera trabajar a presión atmosférica. La descomposición térmica del tetrayoduro de silicio y su reducción con hidrógeno en una superficie caliente, ocurren de acuerdo a la ecuación:



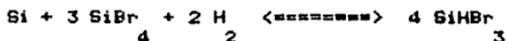
La mezcla de gases de alta pureza a presión normal, circula a través de un tubo de grafito, calentado a temperaturas de 900 y 1000 ° C. Este método permite obtener el elemento en capas compactas cristalinas con el grado de pureza requerido para semiconductores.

2.2.1.2 TETRABROMURO DE SILICIO

En 1957, H. Schafer y B. Morcher [6] estudiaron el fenómeno de transporte para silicio en la descomposición térmica de tetrabromosilano, obteniendo rendimientos de 30 - 40 %. En el mismo año, R. C. Sangster y colaboradores [7] estudiaron la reducción por medio de pirólisis de tetrabromuro de silicio de alta pureza en atmósfera de hidrógeno puro, llevándose a cabo el depósito de silicio

mediante el método CVD.

Woerner y Moore [8] en 1978, estudiaron el proceso para el transporte de silicio que puede ser representado por la ecuación:



El silicio crudo en polvo se trata en un reactor de lecho fluidizado con una mezcla de gases altamente purificados y calentados a 650 °C. El producto de reacción pasado sobre esta mezcla se purifica, y entonces, se somete a desproporción a 800 °C, obteniéndose silicio de alta pureza. Los productos gaseosos se recirculan (proceso Schumacher).

2.2-1.3 TETRACLORURO DE SILICIO

J. N. Pring y W. Fielding [9], en experimentos llevados a cabo en 1909, observaron al utilizar SiCl_4 para producir silicio, que la descomposición térmica del haluro de silicio es muy pequeña aún a 1600 °C, obteniéndose mezclas de dicloruros. Al agregar hidrógeno, se producía una capa delgada de carburo de silicio sobre un filamento de carbón muy caliente, y sobre ésta, se formaba un depósito de silicio cristalino.

En 1927 R. Holbing [10], utilizó una mezcla de vapor de hidrógeno y tetracloruro de silicio, y un filamento de

carbón o tungsteno a bajas temperaturas, obtuvo barras de silicio compactas. Las barras alcanzaron un espesor de aproximadamente 4 mm y una pureza de 99.92%. La temperatura de la superficie de la barra fue de 900 °C.

H. V. Wartenberg [11] encontró posteriormente que la mezcla gaseosa de tetracloruro de silicio e hidrógeno era inadecuada para la preparación de silicio de alta pureza, debido principalmente a los estrictos requerimientos de la pureza del hidrógeno.

H. Schafer y J. Nickl [12] , en investigaciones posteriores establecieron que el transporte de silicio en la pirólisis de tetraclorosilano podía llevarse a cabo sin la presencia de hidrógeno.

Existen dos procesos de importancia industrial en los que SiCl_4 se reduce con elementos metálicos.

En 1949 D. W. Lyon, C. M. Olson y E. D. Lewis [13] reprodujeron el método descrito casi 90 años antes por Beketoff [14]. El cloruro de silicio es transportado en una corriente de hidrógeno, actuando sobre vapor de zinc, en un tubo de porcelana. El primer experimento fracasó, el interior de la pared del tubo se cubrió con cristales lustrosos de silicio, mientras que en las partes frías de éste se separó una pequeña cantidad de zinc, que se mezcló con cristales de silicio. Posteriormente el proceso fue optimizado, utilizando 86 Kg de SiCl_4 de alta pureza y 65 - 68 Kg de Zn al 99.9% de pureza, en un aparato de cuarzo a 950 °C, con nitrógeno puro como gas de transporte, y un tiempo

por corrida de 30 horas, se obtuvieron 7 Kg de silicio muy puro.

La operación que se denomina " Proceso Batelle ", consiste en que la reacción en fase gaseosa se produce en un reactor de lecho fluidizado, en el cual, la temperatura es mayor a 918° C, debido a la posibilidad de que el zinc se condense. La temperatura no debe exceder de 927° C, ya que puede favorecer la formación de SiCl_2 . El tamaño de las partículas de silicio obtenidas varía entre 500 y 1000 micrómetros.

En el segundo proceso para la preparación de silicio puro, un metal es introducido como agente reductor. Este proceso es denominado " proceso Westinghouse ".

El cloruro de silicio y el vapor de sodio son llevados dentro del plasma de un horno de arco, en una atmósfera de hidrógeno - argón a aproximadamente 1727° C.

Debido a que la temperatura del horno está controlada, el silicio se puede separar como líquido, en una centrifuga, del cloruro de sodio producido, el cual se encuentra en estado gaseoso.

2.2.1.4 FLUORURO DE SILICIO

El tetrafluoruro de silicio, SiF_4 , aparece como un subproducto, indeseado en la preparación de superfosfatos a partir de fosfatos naturales, por tanto, fue de especial interés utilizarlo en la producción de silicio. A. Sanjurjo y colaboradores [15], intentaron la preparación

de una solución de ácido fluorosilícico, H SiF_2 , precipitando la sal de sodio, descomponiéndola térmicamente para regenerar el tetrafluoruro y reduciéndolo después a 650°C con sodio metálico en forma de finas gotas en el reactor. El calor de formación del silicio es suficiente para mantener la temperatura constante.

El producto de reacción es separado por disolución del fluoruro de sodio en agua acidificada, el elemento se obtiene como un polvo cristalino de color café con un tamaño de partícula de aproximadamente 150 micrómetros. La separación puede ser efectuada por fusión del producto de reacción [16] ; cuando resultan dos líquidos inmiscibles la separación se hace muy fácilmente, y mediante una extracción líquido - líquido las impurezas indeseables pueden ser removidas, obteniéndose de esta manera silicio muy puro.

El " Proceso Moturola " , utiliza la interacción del tetrafluoruro de silicio, que ha sido previamente purificado, y silicio impuro a 1100°C , que resulta de la formación de SiF_2 gaseoso. La separación se realiza en frío como un sólido polimérico (SiF_2) ; el paso final consiste en la descomposición del polímero a 250°C , obteniéndose el silicio muy puro (99.99%); posteriormente se recicla el tetrafluoruro de silicio proveniente de esta descomposición.

2.2-1.5 HIDRURO DE SILICIO

El monosilano, SiH_4 , se ha utilizado para preparar silicio de alta pureza. El método propuesto por A. Bottcher en 1953 [17], se utiliza para separar elementos con un carácter metálico (siendo el silicio uno de éstos), de sus compuestos volátiles, mediante descargas, a fin de obtener los metales como recubrimientos de los electrodos.

Posteriormente, E. Amberger y E. Wiberg [18] en 1955 estudiaron la descomposición de mezclas de monosilano e hidrógeno, encontraron que el tipo de descargas es de crítica importancia para el resultado.

La descomposición homogénea en fase gaseosa de monosilano se aplicó para la producción de silicio de alta pureza en el llamado " Proceso Union Carbide " [19]-

El monosilano muy puro requerido se obtuvo por desproporción de dicloromonosilano, SiH_2Cl_2 , con un catalizador a 60°C y 3 atmósferas de presión. El tetraclorosilano producido al mismo tiempo reacciona con silicio metalúrgico, hidrógeno y un catalizador en un lecho fluidizado a 500°C y 30 atmósferas de presión para dar silicocloroformo. De éste, el dicloromonosilano se obtuvo por desproporción en presencia de una resina de amina terciaria, a 55°C y 3 atmósferas de presión, el clorosilano obtenido al mismo tiempo se recircula al proceso. Para obtener 1 Kg de silicio muy puro, se necesitan aproximadamente 1000 partes de SiCl_4 .

2.2-1-6 CUARZO

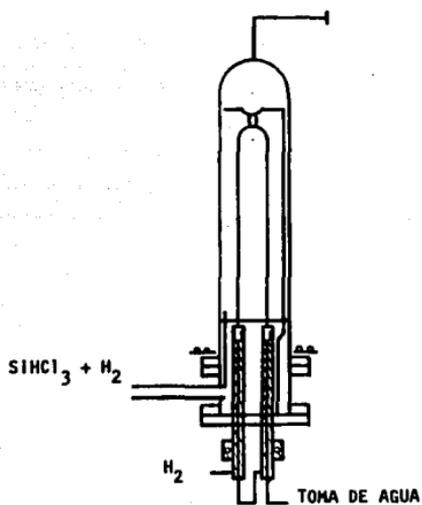
Se han hecho intentos para preparar silicio puro, mediante una reducción directa de cuarzo con carbón; es un proceso que parece ser mucho más simple que los descritos anteriormente. De acuerdo con L. P. Hunt y V. Rosay [20], pueden ser utilizados los depósitos de cuarzo natural, los cuales son frecuentemente muy grandes, y también son suficientemente puros como fuente de material crudo. Utilizando un arco eléctrico, se puede preparar silicio con una pureza de 99.99%. Se presentan impurezas de aluminio y fierro en cantidades de 50 a 100 ppm y menos de 10 ppm de cada una del resto de las impurezas, tales como boro, fósforo y ciertos metales presentes [21].

2.2-1-7 TRICLOROSILANO

Con el triclorosilano también se utiliza el método de crecimiento CVD, para la obtención de silicio policristalino, mediante su descomposición, en presencia de una atmósfera de hidrógeno en exceso, a una temperatura entre 800 y 1000 °C.

P. C. Van der Linden y J. de Jonge [22] describen un aparato para la preparación de silicio puro por descomposición térmica de triclorosilano en un filamento de tántalo en una atmósfera de hidrógeno (figura 2 . 3). El silicio policristalino se obtiene en forma de barras con un

FIGURA 2.3



VISTA ESQUEMATICA DE LA CELDA DE REACCION DEL METODO
VAN DER LINDEN

diámetro de aproximadamente 15 mm y una longitud de 20 a 40 cm. El rendimiento de silicio es de 45 a 50% si se calcula el contenido de silicio a partir de triclorosilano.

Los reactores utilizados han sufrido modificaciones, desde el de paredes de cuarzo , utilizado a nivel laboratorio, hasta los de aceros resistentes a la corrosión a alta temperatura, utilizados actualmente a nivel industrial.

Se han realizado variaciones a este método, en las cuales se utiliza diclorosilano, o una mezcla de triclorosilano y tetracloruro de silicio, en los porcentajes: 80 - 20 , 70 - 30 y 55 - 45, respectivamente [23]. Esta última mezcla (55 - 45) proporciona mayor cantidad de producto.

CAPITULO III

SELECCION DEL METODO

3.1 INTRODUCCION

La selección del método de producción de silicio policristalino grado electrónico, se basa en el estudio de los métodos empleados a nivel mundial. Este estudio se lleva a cabo realizando un análisis técnico, en el cual los parámetros considerados son: pureza, rendimiento, número de reacciones que se efectúan, disponibilidad de materias primas tanto en el extranjero como en México, presión, temperatura, tiempo de reacción, fase y catalizadores.

3.2 METODOS DE OBTENCION DE SILICIO POLICRISTALINO GRADO ELECTRONICO EMPLEADOS A NIVEL MUNDIAL

A continuación se presenta una revisión de los principales métodos:

1) PREPARACION DE SILICIO PURO . Van der Linden [24].

a) MATERIAS PRIMAS: SiHCl_3 (g)

H_2 (g)

b) PARAMETROS : Control de flujo de H_2

Mezcla con SiHCl_3 + H_2 a una velocidad
de 1 litro / minuto (durante 15 minutos)

Temperatura de mezclado = 1100°C

Temperatura de depósito < 1100°C

Intensidad = 70 - 160 Amperio

Tiempo de reacción = 36 horas

c) RENDIMIENTO: 45 - 50 %

d) PUREZA: 99.9999 %

e) COMENTARIOS: Con 1 Kg de SiHCl_3 se deposita una
cantidad de 100 g de silicio.

Velocidad de depósito aproximada de 10 g
 Si / h .

Se obtuvo 50 % de silicio, calculado con
respecto a SiHCl_3 .

2) PREPARACION DE SILICIO PURO POR REDUCCION DE
TETRAYODURO DE SILICIO CON HIDROGENO. G. Szekely [25].

a) MATERIAS PRIMAS: SiI_4 (1)

H₂ purificado con respecto al
oxígeno

Si metalúrgico en polvo

b) PARAMETROS:

Temperatura de reducción = 720 °C

Flujo de H₂ = Flujo de SiI_4

Temperatura de depósito = 204 °C

Velocidad de H₂ = 1500 ml / min (a
TPB)

Tiempo de reacción = 80 horas

c) RENDIMIENTO:

Rendimiento químico aproximado a 96%

Rendimiento (bajando impurezas) =
55%

Depósito de 4.4 g de silicio/dm²/h

d) PUREZA:

99.97 %

e) COMENTARIOS:

El método se lleva a cabo a nivel
laboratorio.

3) PRODUCCION DE SILICIO ELEMENTAL. Du Pont [26].

a) MATERIAS PRIMAS: SiCl_4 (g)

Zn (g), grado comercial de alta pureza

Gas inerte (nitrógeno o argón), altamente puro

b) PARAMETROS:

Temperaturas de:

SiCl_4 (g) a la entrada = 950°C

Zn (g) a la entrada = 925°C

Zona de pre-reacción = 975°C

Zona de reacción principal = 950°C

Temperatura máxima = 1100°C

Flujo de Zn = 5.2 lb / h

Flujo de SiCl_4 = 8.2 lb / h

Tiempo = 60 horas

c) RENDIMIENTO:

Se obtienen 4 lb de Si en la zona de pre-reacción y 40 lb de Si en la zona principal de reacción: 40 - 45 %

d) PUREZA:

El silicio obtenido en la zona principal de reacción es de alta pureza y de alta calidad semiconductoras: 99.9 %

- e) **COMENTARIOS:** La temperatura en las zonas de reacción debe estar arriba del punto de ebullición de los metales reductores y abajo del punto de ebullición del silicio.
Pueden usarse diferentes haluros de silicio.

4) **METODO PARA PRODUCIR SILICIO ULTRAPURO.**
Siemens [27].

- a) **MATERIAS PRIMAS:** El miembro portador es silicio parcialmente puro
Hidrógeno (g)
Haluro de silicio (g)
- b) **PARAMETROS:** Temperatura del recipiente = 300-800 ° C
durante el depósito.
Temperatura óptima durante el depósito del portador = 1100 ° C
Recipiente enfriado con agua, para producir una velocidad de flujo de una mezcla de reacción.

Tiempo de reacción = 200 horas

c) RENDIMIENTO: 40 - 45 %

Se ve afectado por la producción de los haluros en forma de aceite, que en promedio contienen 25% de Si.

d) PUREZA: 99.99 %

e) COMENTARIOS:

Se forman haluros de silicio como aceite y se pierden en el proceso; son de alto peso molecular.

El aceite de los haluros presenta autoignición al contacto con el aire, por lo cual, existe peligro al sacar las barras de silicio y limpiar el recipiente.

Para economía del proceso, es mejor si se comienza con la barra más delgada.

El recipiente requiere de un recubrimiento de oro o molibdeno para preservar la transparencia, por lo tanto, resulta muy costoso.

5) PROCESO PARA PRODUCIR SILICIO EXTRA PURO. P. Gerhard
[28].

a) MATERIAS PRIMAS: SiHCl_3 (g)

H_2 , muy puro y extremadamente seco

b) PARAMETROS: Temperaturas en dos secciones del tubo:

950 °C y 950 °C

Velocidades de los flujos de H_2 :

i) 100 l / h (la mezcla resultante contiene menos del 20 % de SiHCl_3).

ii) 200 - 300 l / h (la mezcla resultante contiene el 20 % de SiHCl_3).

Tiempo de corrida = 80 - 100 horas

Presión atmosférica

c) RENDIMIENTO: De 4 partes de SiHCl_3 se obtiene una parte de Si: 25 %

d) PUREZA: Se obtiene silicio cristalino denso espectrográficamente puro.

99.9 %

- e) **COMENTARIOS:** En lugar de H_2 se pueden utilizar: HCl , HF , HBr , HI ó mezclas de ellos. Se puede efectuar a otras presiones. El producto se lava con HF , sosa cáustica y agua destilada.

La reacción efectuada es:



6) **PREPARACION DE SILICIO HIPERPURO.** D. W. Lyon [29].

a) **MATERIAS PRIMAS:** $SiCl_4$ (g)

Zn (v)

N_2 (g)

HCl

b) **PARAMETROS:** Temperatura del reactor principal: $950^\circ C$.

Temperatura de trampa = $550^\circ C$

Temperatura hervidor = $700-750^\circ C$

Temperatura vaporizador de $SiCl_4$ = $625 - 675^\circ C$.

Temperatura tubo de salida=1000-
1025 °C

Tiempo de reacción = 30 horas

c) RENDIMIENTO: Se obtiene por corrida 7 Kg de Si, a partir de 86 Kg de SiCl₄ y 65 - 68 Kg de Zn: 50 %

d) PUREZA: La pureza del silicio obtenido es de 99.97 %.

7) MANUFACTURA DE SILICIO METALICO A PARTIR DE DICLOROSILANO. H. B. Bradley [30] .

a) MATERIAS PRIMAS: SiH₂Cl₂ (g)

H₂ (g)

Gases inertes

b) PARAMETROS: Tiempo de residencia = 3/10 segundo (en el reactor).

El flujo debe estar de acuerdo al

tiempo de residencia.

Temperatura de precalentamiento =
 800°C (a la entrada de cada
reactor).

La concentración de diclorosilano
alimentado es aproximadamente 3-30 %
mol.

Temperatura de operación más
efectiva = $1050 - 1150^{\circ}\text{C}$.

Temperatura máxima de las paredes =
 $300 - 350^{\circ}\text{C}$.

Temperatura de la chaqueta es
aproximadamente 300°C .

Tiempo de reacción = 100 horas

c) RENDIMIENTO: Se puede obtener 50 % mol de Si
metálico.

d) PUREZA: 99.999999 %

e) COMENTARIOS: Se utiliza para obtener silicio
policristalino y capas de silicio
epitaxial.
Se produce una gran cantidad de HCl,
lo cual puede representar un serio

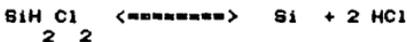
problema, debido a la corrosión que ocasiona.

Los gases de salida producidos son: SiHCl_2 , HCl , H_2 y pequeñas cantidades de SiHCl_3 y SiCl_4 .

Esta mezcla se puede reciclar y sirve para remover el HCl restante.

El proceso se lleva a cabo en un sistema de reactores en serie (máximo 6), con lo que se obtiene una mayor eficiencia.

Las reacciones efectuadas son:



3.3 ANALISIS TECNICO

El análisis técnico (heurístico) se ha desarrollado considerando la información existente acerca de las diversas alternativas para la producción de silicio policristalino grado electrónico (Tabla 3-1).

La selección del método mediante este análisis se lleva a cabo considerando la importancia de todos los parámetros, de esta manera, se le han asignado escalas de calificación a cada parámetro en particular, con objeto de diferenciar los más importantes de aquellos de menor importancia (Tabla 3.2).

3.4 SELECCION DEL METODO

Una vez realizado el análisis técnico, se puede observar que los métodos de Van der Linden y Bradley cuentan con las mejores características (representadas mediante las puntuaciones), donde la pureza constituye un factor de especial importancia, debido a la elevada calidad requerida en los dispositivos semiconductores (99.99999 %), por lo cual pueden ser descartados los métodos restantes.

De esta manera, se propone una adaptación de los métodos de Van der Linden y Bradley a nivel planta piloto, utilizando como materias primas triclorosilano e hidrógeno, y como gas inerte argón, en un reactor de tipo campana, el cual se presenta en el capítulo IV.

La razón de utilizar triclorosilano en lugar de diclorosilano o algún halosilano, se debe a la disponibilidad

comercial del primero, tanto en el extranjero como en México,
y a que actualmente se produce a nivel planta piloto en el
país.

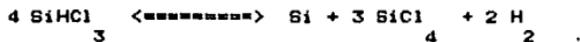
CAPITULO IV

DESCRIPCION DEL METODO SELECCIONADO

4.1 INTRODUCCION

La descomposición térmica y la reducción de clorosilanos con hidrógeno, son de gran importancia técnica para la producción de silicio policristalino apropiado para la industria electrónica. De estos clorosilanos, el triclorosilano es el más comúnmente usado en un reactor de crecimiento del policristal.

Es posible que ambos tipos de reacción (descomposición térmica y reducción de triclorosilano con hidrógeno) se lleven a cabo paralelamente. Estas reacciones se resumen como sigue:



4.2 CONSIDERACIONES TEORICAS

La cinética de reacción de depósito de silicio ha sido estudiada por diversos autores [31], durante el crecimiento epitaxial de silicio.

Se determinó que la reacción era heterogénea y se propusieron algunos mecanismos de reacción. Laskafeld , Rosnov [32] justificaron la suposición, mediante un modelo, de que el factor controlante, en un rango de temperaturas de 1350 a 1500 K del proceso de depósito de silicio, es la difusión del clorosilano en la superficie de la barra de silicio usada para el depósito. El uso práctico del modelo de la velocidad del grado de depósito requiere que la dependencia del coeficiente de transferencia de masa en todos los parámetros de operación sea conocido. La ecuación se describe por medio del modelo de depósito de silicio.

4.2.1 MODELO DE DEPOSITO DE SILICIO

4.2.1.1 A TEMPERATURAS INFERIORES DE 1700 K

Este modelo se basa en el control difusional del proceso de depósito de silicio. Se supone la existencia de una capa laminar adyacente a la superficie de depósito, en la cual se realiza la difusión de hidrógeno y clorosilanos. La cinética química entre esta capa laminar y la superficie que reacciona con el silicio, en una secuencia de pasos, es rápida.

La reacción de los gases produce difusión en el límite de la capa y se mezcla en la corriente de gas principal y regresa a la capa laminar. En este último paso se produce HCl, el cual es otro factor que controla la velocidad de depósito de silicio.

A temperaturas abajo de 1700° K (1300 - 1500° K, para fines prácticos), la velocidad de reacción está limitada por la velocidad de difusión de los reactivos y por la recuperación de silicio en la interfase gas - sólido.

Para el intervalo de 1300 - 1500° K, la ecuación que representa la cinética de depósito de silicio es:

$$\frac{dW_{Si}}{dt} = 1.425LDr^{0.56} V^{0.56} \exp(-7000/T) Pcs(1-2.2Cl/H)$$

...(1)

donde:

$$\frac{dW_{Si}}{dt} = \text{velocidad de depósito de silicio, gramos/minuto}$$

L = longitud del filamento de silicio, cm

Dr = diámetro de la barra de silicio, cm

V = velocidad de flujo volumétrico, litro/minuto

T = temperatura de depósito, °K

Pcs = presión parcial de clorosilanos en el volumen de la corriente de reacción, atmósferas

Cl/H = velocidad de cloro - hidrógeno de la mezcla de reacción con hidrógeno

Para calcular Cl/H, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Cl/H = \frac{2 pDCS + 3 pCS + 4 pTET}{2 - pTCS - 2 pTET} \dots (2)$$

donde:

pDCS = presión parcial de diclorosilano

pTCS = presión parcial de triclorosilano

pTET = presión parcial de tetracloruro de silicio

4-2-1.2 A TEMPERATURAS SUPERIORES DE 1700 °K

El modelo sugiere que la reacción de producción de silicio a temperaturas mayores de 1700 °K, se controla por la ecuación de cinética química:

$$\frac{dW_{Si}}{dt} = 1.85E-7 A p_{CS} V \exp(1350/T) \dots (3)$$

T mayor o igual a 1700 °K

donde:

$$\frac{dW_{Si}}{dt} = \text{velocidad de depósito del silicio, gramos / minuto}$$

A = Área de la superficie del filamento, cm²

pCS = presión parcial de clorosilanos en un volumen
de la corriente de reacción, atmósferas

V = velocidad de flujo volumétrico, litro / minuto

T = temperatura de depósito, K

Para temperaturas arriba de 1700^o K, la velocidad de depósito es lineal con respecto al área de la superficie de depósito, presión parcial de clorosilanos y velocidad de flujo.

4.3 MATERIAS PRIMAS

4.3.1 TRICLOROBILANO

SiHCl₃, silicocloroformo.

4.3.1.1 Propiedades

Líquido incoloro, muy volátil, soluble en benceno, éter, heptano y percloroetileno, se descompone con el agua.

p. f. - 126.5^o C

p. e. 31.7^o C

peso específico 1.336

índice de refracción 1.3990

punto de inflamación -14^o C

Δ H vap 6.35 Kcal

Δ S vap 20 Kcal

longitud de enlace Si - Cl 2.021

longitud de enlace Si - H 1.47

momento dipolar 0.97

ecuación de presión de vapor:

$$\log p = (-1666.95/T)+1.75 \log T-0.005585 T+5.70249$$

El triclorosilano que se utiliza en el reactor debe presentar, además, las siguientes características, medidas en fase líquida:

Composición, % mínimo	99
Otros clorosilanos, % máximo	0.1
Carbón, p-p-m. máximo	3.0
Aluminio, p-p-m. máximo	N A
Fierro, p-p-m. máximo	N A
N A : no admitido	

4.3.1.2 Uso

Materia prima en la obtención de silicio policristalino grado electrónico (99.99999 % de pureza).

4.3.2 ARGON

Ar. Elemento de número atómico 18, perteneciente al grupo VIII de la tabla periódica. Existe en la atmósfera en una proporción de 0.94% en volumen. Peso atómico 39.348.

4.3.2.1 Propiedades

Gas monoatómico incoloro, inodoro, insípido, no se conoce ninguna combinación química estable con otros elementos, ligeramente soluble en agua, no combustible y no tóxico.

p.f. -109.3° C

p.e. -185.8° C

peso específico 1.38 (aire = 1)

volumen específico a 21° C y 1 atm $0.606 \text{ m}^3/\text{Kg}$

4.3.2.2 Uso

El argón se utiliza como gas de purga y para mantener una atmósfera inerte dentro del reactor.

4.3.3 HIDROGENO

H. Elemento de número atómico 1, grupo IA de la tabla periódica, peso atómico 1.0080, valencia + 1; isótopos: deuterio (^2H), tritio (^3H), es el elemento más ligero.

4.3.3.1 Propiedades

Gas, muy poco soluble en agua, alcohol y éter, no tóxico, no corrosivo, puede presentarse en estado cristalino de 1 a 4° K.

densidad 0.0899 g /l
peso específico referido al aire 0.0694
volumen específico $1.21 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$ (21 ° C)
p.f. -259 ° C
p.e. -252 ° C
T de autoignición 580 ° C
Líquido: p. e. -253 ° C
P crítica 13.4 atm
peso específico 0.144

El hidrógeno que se utiliza en el reactor debe ser de alta pureza.

4.3.3.2 Uso

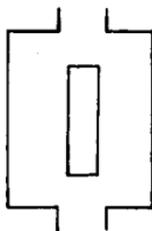
El hidrógeno se utiliza como agente reductor.

4.4 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR

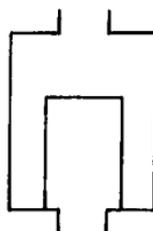
4.4.1 INTRODUCCIÓN

Para el crecimiento de silicio policristalino, se han utilizado diferentes tipos de reactores (figura 4.1), los cuales se diferencian básicamente en el arreglo de uno o varios filamentos contenidos en su interior.

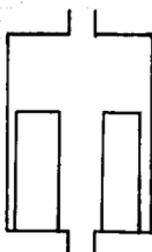
Los reactores utilizados a nivel industrial son: el de horquilla única, el de doble horquilla y el reactor avanzado (multifilamento). En cuanto al de filamento único, que



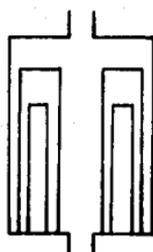
Filamento único



Horquilla única



Doble horquilla



Reactor avanzado
Multifilamento

Fig. 4.1 Esquemas de reactores usados en la producción de silicio policristalino

normalmente es el más pequeño, se utiliza a nivel laboratorio, y se construye con una campana de cuarzo transparente; por tanto, es un alto costo para su baja producción.

El reactor de horquilla única es el que se ha seleccionado, debido a su simplicidad y a que es adecuado en una planta piloto.

4.4.2 DESCRIPCION DEL REACTOR PROPUESTO

El reactor (figura 4-2), puede ser fabricado con un acero de alta calidad, resistente a temperaturas elevadas, de aproximadamente 1200°C , a una presión del orden de 5 atmósferas y a la corrosión provocada por la mezcla de reacción y sus subproductos. A continuación se mencionan sus partes principales:

- 1) Vénturi para la entrada de los gases al reactor.
- 2) Entrada de agua de enfriamiento.
- 3) Salida de agua de enfriamiento.
- 4) Tapa.
- 5) Ventana de cuarzo transparente.
- 6) Filamento de silicio.
- 7) Campana de doble pared.
- 8) Espaciamiento entre placas por el cual fluye el agua de enfriamiento.

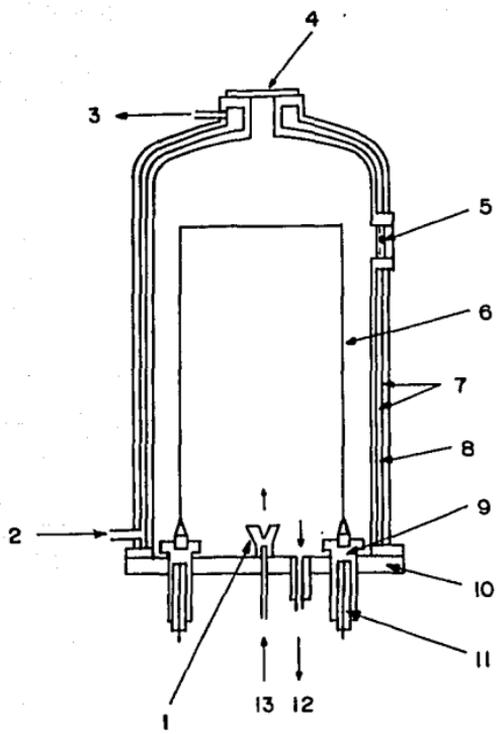


Fig. 4.2 Esquema del reactor.

- 9) Soportes del filamento.
- 10) Base plato del reactor.
- 11) Conexión eléctrica al filamento.
- 12) Salida de los gases (de purga y mezcla de gases de reacción).
- 13) Entrada de la mezcla de triclorosilano e hidrógeno y/o gas inerte (argón).

4.5 PROCESO

El proceso industrial utiliza reactores en serie para obtener una alta eficiencia. Un proceso sencillo consta de un sólo reactor de características similares a los utilizados industrialmente. El método de operación del reactor para crecimiento de silicio se describe a continuación:

a) Purga del reactor con un gas inerte, que puede ser argón, neón, nitrógeno, entre otros.

b) El depósito se lleva a cabo sobre un filamento de silicio. El filamento se calienta hasta una temperatura ligeramente arriba de la de depósito que es 1200°C , se ha encontrado en la práctica que la temperatura de depósito en la superficie varía entre 1150 y 1250°C , debido a descomposición térmica y reducción con hidrógeno, del triclorosilano.

c) Alimentación de triclorosilano e hidrógeno previamente mezclados y precalentados a una temperatura de aproximadamente 800 C.

d) Se debe mantener la reacción durante un tiempo determinado por el diámetro deseado de la barra de silicio, que puede ser de 2 a 4 pulgadas; este tiempo varía entre 100 y 200 horas.

e) Durante el proceso, el reactor es enfriado en forma continua con agua.

f) Apagar el reactor. Una vez que éste se haya enfriado, se debe purgar nuevamente con gas inerte.

El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 4.3.

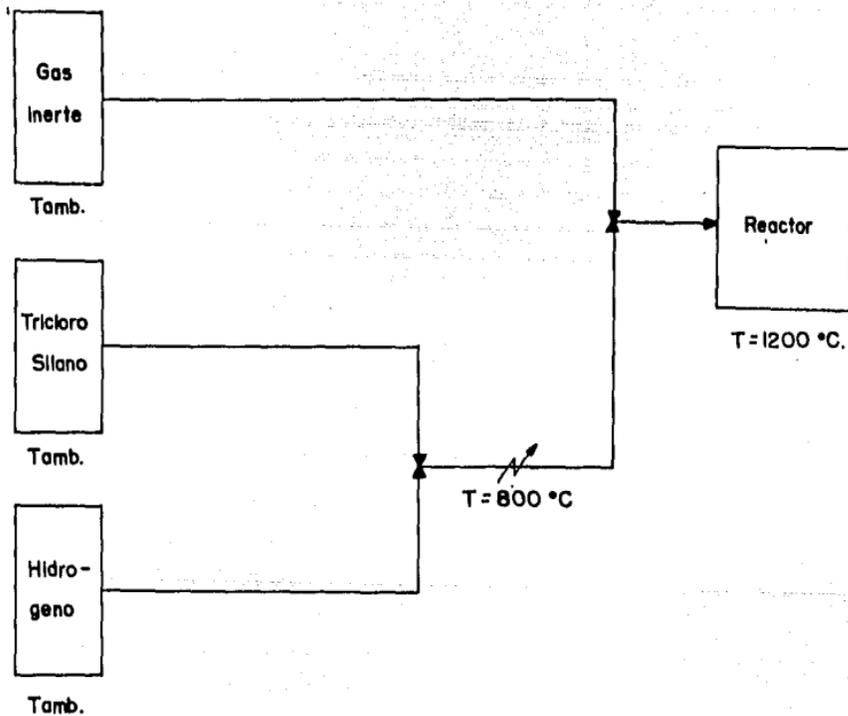


Fig. 4.3 Diagrama de flujo del proceso.

CAPITULO V

BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

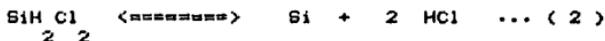
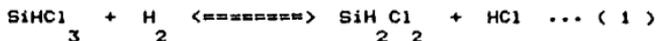
5-1 BALANCE DE MATERIA

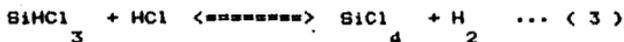
El balance de materia es un requisito esencial en la ingeniería básica de una planta para poder diseñar las operaciones más simples, calcular el tamaño del equipo y considerar las interrelaciones entre equipos.

En una planta que ya esté operando, el balance de materia es una herramienta muy útil para mejorar la eficiencia de un proceso, ya que ayuda a identificar la naturaleza, la magnitud y la localización de cada fuente de pérdida de eficiencia.

El principio esencial de un balance de materia es el de la determinación cuantitativa de todos los materiales que entran y salen de un proceso.

Mediante el balance de materia se puede conocer el rendimiento de silicio policristalino, como producto final. Tomando en cuenta las materias primas hidrógeno, H_2 , y triclorosilano, $SiHCl_3$, ambos grado electrónico, deben conocerse las reacciones que se efectúan para obtener el silicio, siendo las principales las siguientes:





El balance de materia se realizó con las concentraciones teóricas recomendadas para el proceso [33] que son: 60% en volumen de triclorosilano y 40% en volumen de hidrógeno, y se consideró una eficiencia del 70%.

Para simplificar el cálculo del balance se consideró un flujo total de 100 litros/hora en la alimentación, siendo la cantidad en kilogramos de triclorosilano e hidrógeno las siguientes:

- Triclorosilano : Densidad = 1.336 E -3 g / ml

$$m = \text{densidad} * \text{volumen}$$

$$m = 1.336 \text{ E-3 g / ml} * 60 \text{ E3 ml}$$

$$m = 80.16 \text{ g con una pureza de 99-9\%}$$

- Hidrógeno : Densidad = 8.33 E -5 g / ml

$$m = \text{densidad} * \text{volumen}$$

$$m = 8.33 \text{ E-5 g / ml} * 40 \text{ E3 ml}$$

$$m = 3.332 \text{ g}$$

Las cantidades de los productos que reaccionan, se determinaron mediante el programa BALANCE GENERAL DE MATERIA (Apéndice II).

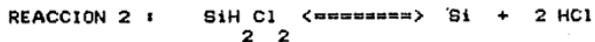
En la figura 5.1 se muestra un esquema del balance general mediante cálculo estequiométrico.

El balance de materia se presenta, tomando en cuenta el orden en que se efectúan las reacciones, en las tablas siguientes, donde:

- P. M. = peso molecular
- INIC. = inicial
- REAC. = reacciona
- NO REAC. = no reacciona
- EXC. = exceso
- FORM. = formado

UNIDADES: gramos

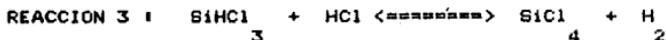
REACCION 1 :						
	SiHCl_3	+	H_2	<=====>	SiH_2Cl_2	+ HCl
	3		2		2	2
COMPUESTO	P.M.	INIC.	REAC.	NO REAC.	EXC.	FORM.
SiHCl_3	135.5	80.1600	56.1120	20.0480	-----	-----
H_2	2	3.3320	0.8282	0.3550	2.1488	-----
SiH_2Cl_2	101	-----	-----	-----	-----	41.8252
HCl	36.5	-----	-----	-----	-----	15.1150



COMPUESTO	P.M.	INIC.	REAC.	NO REAC.	EXC.	FORM.
SiHCl ₂	101	41.8252	29.2776	12.5476	-----	-----
Si	28	-----	-----	-----	-----	8.1166
2 HCl	73	-----	-----	-----	-----	21.1610

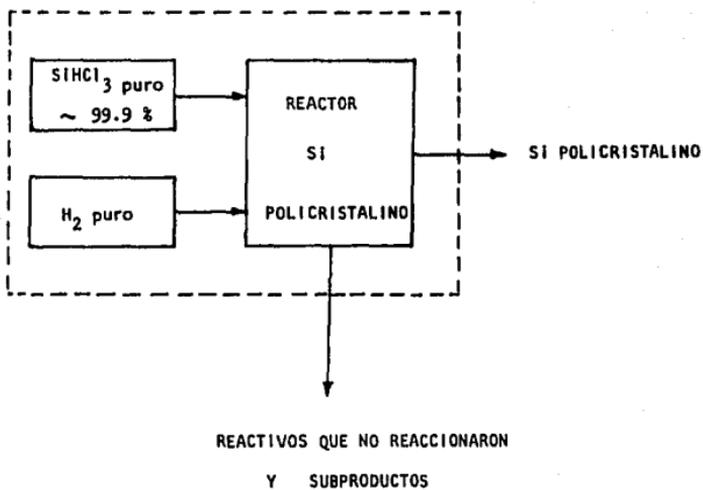
Por tanto, para cada 80.1600 g de SiHCl₃ se obtienen 8.1166 g de Si, considerando un 70 % de eficiencia.

La reacción 3 se considera como parásita, debido a la formación de SiCl₄, que disminuye la eficiencia del proceso.



COMPUESTO	P.M.	INIC.	REAC.	NO REAC.	EXC.	FORM.
SiHCl ₃	135.5	24.0480	16.8336	7.2144	-----	-----
HCl	36.5	36.2760	4.5345	1.9434	29.7981	-----
SiCl ₄	170	-----	-----	-----	-----	21.1196
H ₂	2	-----	-----	-----	-----	0.2485

FIGURA 5.1



ESQUEMA DEL BALANCE GENERAL DE MATERIA.

5.2 BALANCE DE ENERGIA

Una vez elaborado el balance de materia, se puede realizar el balance de energía. Sus elementos principales son el calor de reacción, que es el neto entre el calor de formación de los productos y el calor de formación de los reactivos a la temperatura de la reacción; el calor latente, necesario siempre que hay un cambio de fase y los calores específicos necesarios para calcular cambios de temperatura.

El balance de energía se lleva a cabo utilizando la ecuación de Bernoulli [34], para el balance general, que incluye los conceptos de energía cinética; energía potencial, fricciones y trabajo (cuando se requiere de bombas), esta ecuación se presenta a continuación:

$$\frac{1}{2} \frac{V_a^2}{g_c} + \frac{P_a}{d} + \frac{g}{g_c} Z_a + W_o = \frac{1}{2} \frac{V_b^2}{g_c} + \frac{P_b}{d} + \frac{g}{g_c} Z_b + H_{fs}$$

donde:

V = velocidad

P = presión

d = densidad

Z = altura

W_o = trabajo

g = aceleración de la gravedad

H_{fs} = suma de fricciones = f * v * L / 2 * g_c * D

f = factor de fricción

L = longitud

FIGURA 5.2

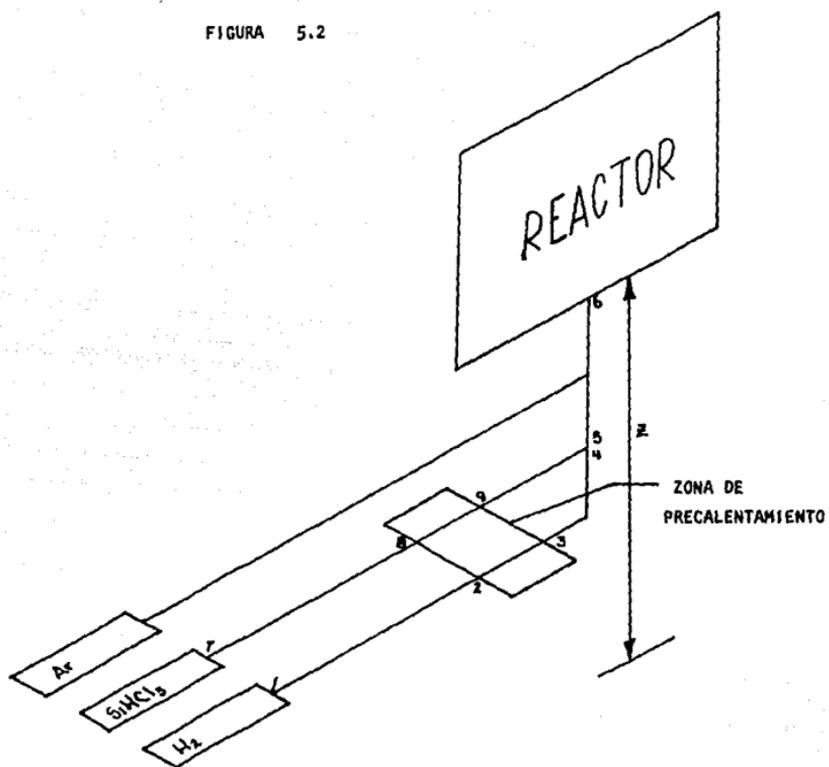


DIAGRAMA DEL SISTEMA DE TUBERIAS

D = diámetro

$$g_c = 9.8076 \text{ (Kg * m / Kgf * seg }^2 \text{)}$$

Los resultados de este balance se presentan en la tabla 5.1., y el diagrama de tuberías utilizado para su cálculo se presenta en la figura 5.2.

5.3 CALCULO POR RADIACION

La radiación es la transmisión de energía a través del espacio mediante ondas electromagnéticas. Si la radiación se transmite a través del vacío no se transforma en calor u otra forma de energía, ni sufre desviaciones en su trayectoria. Si se encuentra materia en su camino la radiación puede ser transmitida, reflejada o absorbida. La radiación involucra la transferencia de energía radiante desde una fuente a un receptor.

Se efectúa el cálculo por radiación con objeto de determinar el calor irradiado hacia la pared interna del reactor, y por tanto poder calcular el espaciamiento entre las placas por las cuales pasará el agua de enfriamiento.

Se ha considerado la radiación de una barra concéntrica (de 2 pulgadas de diámetro) a un tubo de radio r, a fin de calcular el calor irradiado, Q, hacia la pared interna del reactor (figura 5.3).

El cálculo de calor irradiado se realizó de la siguiente forma:

$$Q = F_a F_e A_s \left(T_1^4 - T_2^4 \right)$$

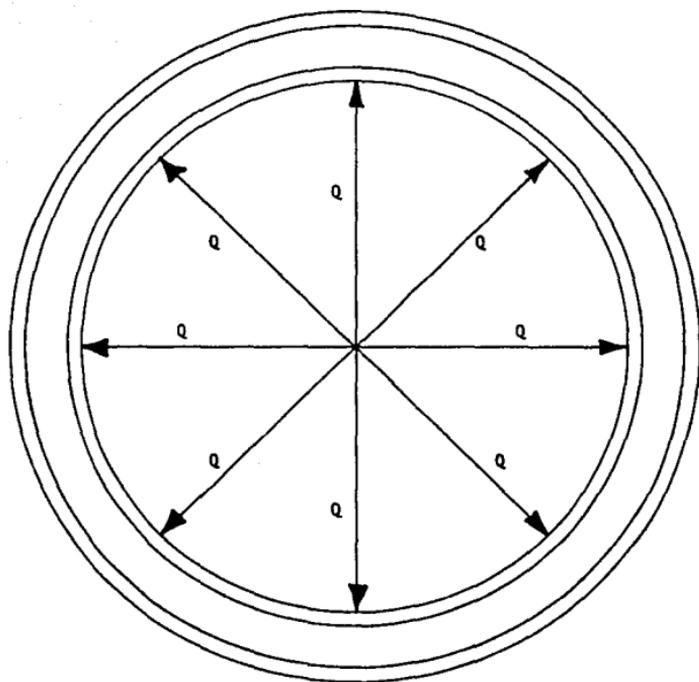


FIGURA 5.3 ESQUEMA DEL FLUJO DE CALOR POR RADIACION HACIA LA PARED INTERNA DEL REACTOR

donde:

Fa = factor geométrico de configuración

Fe = factor de corrección de emisividad

A = superficie de la barra de silicio

s = constante de Stefan-Boltzman = $0.173 \text{ E-8} [\text{BTU/h ft}^2 \text{ o } 4 \text{ R}]$

T = temperatura, °R

Para cilindros concéntricos infinitos con superficies

A1 y A2, Fa = 1.

El factor de corrección de emisividad se calcula de la siguiente manera:

$$Fe = \frac{1}{\frac{1}{e_1} + \frac{A_1}{A_2} [(1/e_2) - 1]}$$

donde:

e₁ = emisividad de la barra de silicio

e₂ = emisividad del cilindro

A1 = superficie de la barra de silicio, ft² / ft lin

A2 = superficie del cilindro, ft² / ft lin

Area del cilindro por pie lineal

$$A = 2 \pi r h$$

donde:

$$PI = 3.1416$$

r = radio

h = altura

Para la barra de 2 pulgadas tenemos:

$$A_1 = 2 PI (2) (12) = 150.796 \text{ in}^2 = 1.047 \text{ ft}^2$$

Para el cilindro tenemos:

$$A_2 = 2 PI (11.81) (12) = 890.45 \text{ in}^2 = 6.18 \text{ ft}^2$$

ϵ_1 = emisividad del silicio = 0.932

1

ϵ_2 = emisividad del acero inoxidable = 0.66

2

$$F_e = \frac{1}{\frac{1}{0.932} + \frac{1.047}{6.18} [(1/0.66) - 1]}$$

$$F_e = 0.86189$$

T₁ = temperatura de la barra de silicio = 1200 °C = 2652 °R

T₂ = temperatura del cilindro = 900 °C aproximadamente = 2112 °R

Sustituyendo los valores en la ecuación del calor por radiación, tenemos:

$$Q = 1 (0.8619) (1.0470) (0.173E-8) (2652^4 - 2112^4)$$

$$Q = 46160.273 \text{ BTU / h ft lin}$$

5.4 CALCULO DE ESPESORES

El cálculo de espaciamiento entre las paredes del reactor (figura 5.4) se ha llevado a cabo con la siguiente ecuación (5.1):

$$q = \frac{T_1 - T_4}{\frac{2.3}{2 \text{ PI}} \left[\frac{1}{KA} \log \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{KB} \log \frac{D_3}{D_2} + \frac{1}{KC} \log \frac{D_4}{D_3} \right]}$$

donde:

K = conductividad térmica

D = diámetro, in

T = temperatura, °F

D1= diámetro interior de la placa interna del reactor

D2= diámetro exterior de la placa interna del reactor

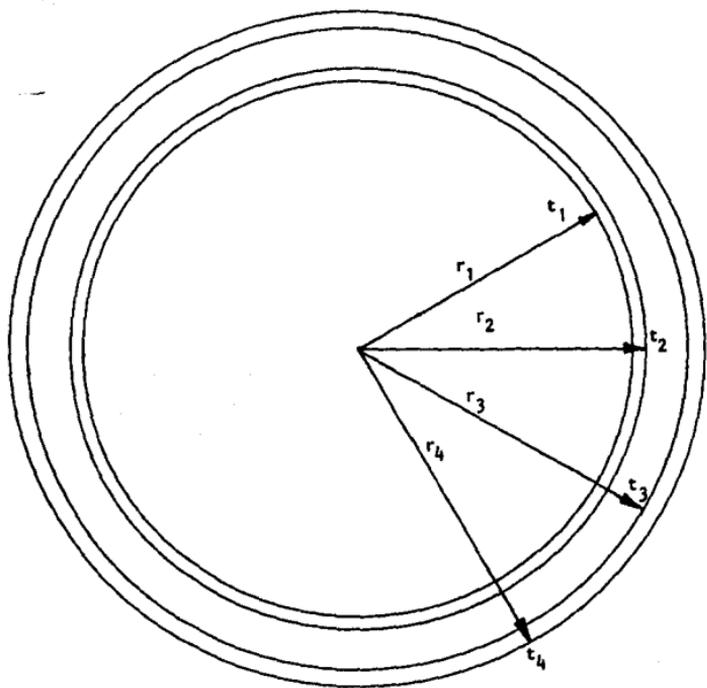
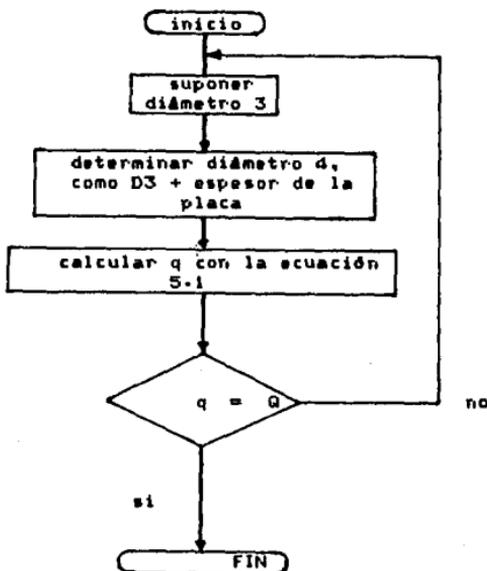


FIGURA 5.4 ESQUEMA DEL ESPACIAMIENTO ENTRE PLACAS

D3= diámetro interior de la placa externa del reactor
 D4= diámetro exterior de la placa externa del reactor
 T1= temperatura interior de la placa interna del reactor
 T2= temperatura exterior de la placa interna del reactor
 T3= temperatura interior de la placa externa del reactor
 T4= temperatura exterior de la placa externa del reactor
 KA= KC= conductividad térmica del acero
 KB= conductividad térmica del agua

Conociendo el diámetro D1 y el espesor de las placas de acero(0.5 in), se puede utilizar el siguiente método de cálculo:



donde:

q = calor calculado con la ecuación 5-1

Q = calor irradiado de la barra de silicio en crecimiento

El procedimiento de cálculo es iterativo y se utiliza el programa CALCULO DE DIAMETROS [ESPACIAMIENTO ENTRE PLACAS] (Apéndice II), donde:

$$D1 = 23.622 \text{ in}$$

$$D2 = 24.622 \text{ in}$$

$$D4 = D3 + 1 \text{ in}$$

$$T1 = 900 \text{ }^{\circ}\text{C} = 1655 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

$$T4 = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 77 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

$$KA = KC = 21$$

$$KB = 0.398$$

Una vez terminado el cálculo se obtienen los valores de diámetros, y por tanto, el espaciamiento entre las placas.

Los resultados de las iteraciones se presentan a continuación:

Q obtenido = 46160 BTU / h ft

* D3 (in)	* D4 (in)	q calculado (BTU / h ft)
25.62	26.62	95421.34
26.62	27.62	49546.74
26.70	27.70	47791.04
26.75	27.75	46732.06
26.80	27.80	45720.85
26.77	27.77	46322.03

Se eligió el diámetro 3 , D3, igual a 26.77 pulgadas,
donde $q \approx Q$, por tanto:

$$D3 = 26.77 \text{ in } \text{ y } D4 = 27.77 \text{ in}$$

Con las ecuaciones 5-2, 5-3 y 5-4 se obtienen las
temperaturas en cada una de las paredes:

$$T1 = T2 + (2.3 q / 2 \text{ PI } K_a) \log (D1/D2) \dots (5.2)$$

$$T2 = T3 + (2.3 q / 2 \text{ PI } K_b) \log (D3/D2) \dots (5.3)$$

$$T3 = T4 + (2.3 q / 2 \text{ PI } K_c) \log (D4/D3) \dots (5.4)$$

sustituyendo los valores en las ecuaciones anteriores:

$$T3 = 77 + (2.3 * 46160 / 2 \text{ PI } * 21) \log (27.77/26.77)$$

$$T3 = 89.82 \text{ } ^\circ \text{ F } = 32.12 \text{ } ^\circ \text{ C}$$

$$T2=89.85+(2.3*46160/2 \text{ PI} * 0.398)\log(26.77/24.62)$$

$$T2 = 1633.5^{\circ} \text{ F} = 889.7^{\circ} \text{ C}$$

La figura 5.5 muestra el diagrama de perfil de temperatura.

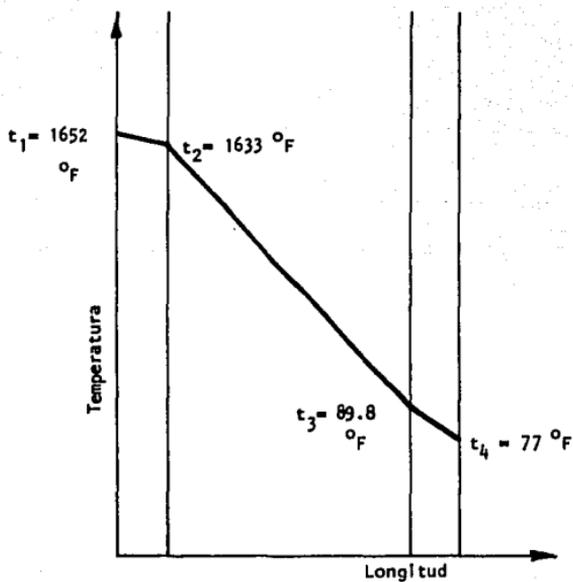


FIGURA 5.5 PERFIL DE TEMPERATURAS EN LAS PAREDES DEL REACTOR

CAPITULO VI

CARACTERIZACION DE SILICIO POLICRISTALINO

6.1 INTRODUCCION

En todo proceso, es de gran importancia realizar el control de calidad, tanto de materias primas como de producto terminado, con el propósito de cumplir con las especificaciones requeridas. En los materiales semiconductores, el control de calidad es de particular importancia, dado que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas modifica considerablemente sus propiedades físicas, por lo cual, se han desarrollado diversas técnicas para determinar las impurezas presentes. Entre estos métodos se encuentran:

- a) Espectrometría de masas.
- b) Absorción atómica.
- c) Análisis por activación con neutrones.

Estos métodos son los más importantes, debido a que proporcionan la sensibilidad requerida para la detección de trazas de impurezas de hasta partes por billón (p.p.b.).

Existen otros métodos físicos como el ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), el SIMS (secondary ion mass spectrometry), el de espectrometría Auger, y fluorescencia de rayos X, que sólo dan un límite de detección de concentración de hasta 0.1% y por lo tanto, sólo pueden utilizarse en análisis preliminares para la determinación de

impurezas en superficies con una concentración superior a este valor.

6.2 IMPUREZAS A DETERMINAR

Es necesario determinar los elementos de mayor interés e importancia para la industria de los semiconductores, debido a que cantidades de 10^{12} a 10^{14} átomos por centímetro cúbico pueden afectar seriamente las propiedades eléctricas; cantidades tan pequeñas como 0.01 p.p.m. de impurezas de tipo donador o aceptor, tienen un efecto marcado en estas propiedades.

La tabla 6.1 muestra los elementos de interés listados en grupos por orden de importancia, para el silicio grado semiconductor. En el Grupo 1 se encuentran los elementos de mayor interés, debido a que afectan en gran proporción las características de los dispositivos de silicio; en el Grupo 2, los que siguen en importancia, y así los siguientes.

6.3 DESCRIPCION GENERAL DE LOS METODOS DE ANALISIS EN MATERIALES SEMICONDUCTORES

6.3.1 ESPECTROMETRIA DE MASAS [35]

El espectrómetro de masas produce partículas cargadas, que consisten del ion progenitor y de fragmentos iónicos de la molécula original, y separa estos iones de acuerdo con su proporción de masa/carga. El espectro de masas es un registro de los números de las diferentes clases de iones. Los

requerimientos de tamaño de muestra para sólidos y líquidos van desde unos cuantos miligramos hasta décimas de microgramos, siempre y cuando el material pueda existir en estado gaseoso a la temperatura y presión de operación de la fuente de iones. El tamaño promedio de la muestra para análisis rutinarios de gases es de 0.1 ml en condiciones normales, pero pueden analizarse muestras de 10^{-8} ml.

De los espectrómetros de masas puede obtenerse una abundante información concerniente a la composición de las muestras de compuestos orgánicos y para el análisis elemental de muestras en estado sólido. Los espectrómetros de masas tienen una sensibilidad de un átomo de impureza en 10^8 átomos de la muestra que se analiza.

6-3.1.1 ANALISIS EN ESTADO SOLIDO

La espectrometría de masas en el estado sólido, en contraste con la emisión óptica, tiene un espectro muy simple. El espectro de masas de cada elemento consiste de una línea principal repetida a valores de masas fraccionarios, pero a intensidades reducidas, debido a la presencia de iones de cargas múltiples. La intensidad de las líneas de cualquier elemento a la misma concentración atómica, es siempre aproximadamente igual para la mayoría de los compuestos, lo que facilita bastante el análisis semicuantitativo. Se pueden obtener relaciones de señal / ruido de 10^6 a 1 con espectrómetros de doble enfoque, así que no sólo es posible detectar trazas de impurezas, sino que se pueden emplear muestras en el intervalo de submicrogramos. Pueden

distinguirse los contaminantes de la superficie de las impurezas totales, ya que la chispa al vacío inicialmente muestrea la superficie del sólido. Se dispone de técnicas para manejar aislante, e incluso se puede analizar el residuo sólido remanente de una gota de líquido evaporada. La sensibilidad es de casi 1 parte en 10^8 átomos y está limitada básicamente por la dispersión de los iones en movimiento, a través del instrumento, causada por átomos residuales de gas.

6.3.2 ABSORCIÓN ATÓMICA [36]

Este método consiste en introducir una fina rocío de la solución problema en la flama, donde se produce un proceso de desolvatación, vaporización y atomización. El uso de un rocío de solución permite una distribución uniforme de la muestra en todo el cuerpo de la flama y la introducción de una porción representativa de cualquier muestra de la flama. Los dispositivos para absorción sin flama son útiles cuando la muestra se reduce o está en estado sólido.

En la espectroscopia de absorción atómica, se hace pasar por la flama la radiación de una fuente externa de luz, que emite las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. Los gases de la flama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento

investigado de un estado electrónico normal a un estado de mayor excitación. La radiación no absorbida pasa entonces a través del monocromador, que aisla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector. La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la flama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado.

Los límites de detección de la absorción atómica (AA) se muestran a continuación:

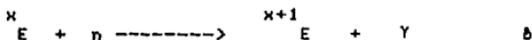
METODO	TAMANO DE	LIMITE DE DETECCION
	LA MUESTRA	CONCENTRACION
AA, flama y plasma	100 mg	⁻⁷ 10
AA, horno de grafito	10 mg	⁻⁸ 10

6.3.3 ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES [37]

El análisis por activación con neutrones se basa en la formación de un isótopo radiactivo por medio de la captura de neutrones por parte de los núcleos de la sustancia analizada. La mayor parte de los elementos producen, al ser irradiados con neutrones térmicos, una especie radiactiva con el mismo número atómico, pero con una unidad de masa más que el progenitor, mediante una reacción (n, γ). Una vez que se captura el neutrón se emite un rayo gama cuya energía es

igual a la energía de enlace del neutrón más su energía cinética.

La reacción es:



donde:

E = cualquier elemento de la tabla periódica

x = masa atómica

n = neutrón

γ = radiación gama

La presencia de un elemento en una muestra de cualquier combinación química, puede detectarse analizando la radiactividad inducida en la muestra, después de exponerla a un bombardeo neutrónico durante un lapso de tiempo. La identificación puede llevarse a cabo midiendo la vida media, la energía de las partículas beta, o analizando el espectro de rayos gama usando métodos de centelleo o un detector de semiconductor y un analizador de canales múltiples.

La irradiación se lleva a cabo colocando la muestra por analizar bajo el efecto de un intenso flujo de neutrones térmicos o rápidos, durante un periodo de tiempo suficiente para producir una cantidad detectable del radioisótopo deseado. La sensibilidad del método depende de la cantidad de radiactividad inducida en la impureza bajo análisis. La

cantidad de actividad está dada por la siguiente ecuación:

$$N_{\text{d.p.s.}} = \psi \sigma N (1 - e^{-\lambda t})$$

donde:

$N_{\text{d.p.s.}}$ = actividad inducida, desintegraciones por segundo

ψ = flujo, neutrones / $\text{cm}^2 \text{ s}$

σ = sección transversal de captura, barns ($10^{-24} \text{ cm}^2 / \text{núcleo}$)

N = número de átomos del núcleo blanco

λ = constante de decaimiento = $0.693 / \text{tiempo de vida media}$

t = tiempo de irradiación

Siendo σ , n y λ propiedades del material, la sensibilidad del método depende del flujo y tiempo de irradiación.

Su sensibilidad es aproximadamente 10^{-9} en un miligramo de muestra.

6.3.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X [38]

Los espectros de rayos X característicos se excitan cuando se irradia un espécimen con un haz de radiación X de longitud de onda suficientemente corta. Las intensidades de los rayos X fluorescentes resultantes son casi mil veces más bajas que la de un haz de rayos X obtenido por excitación directa con electrones. El método de fluorescencia requiere

de tubos de rayos X de alta intensidad, detectores muy sensibles y sistemas ópticos de rayos X adecuados. La intensidad es importante, pues afecta el tiempo que se necesitará para medir el espectro. Se tiene que acumular un cierto número de cuantos en el detector para que el error estadístico de la medición se reduzca lo suficiente. Así la sensibilidad del análisis, esto es, la concentración detectable más baja de un determinado elemento en el espécimen, dependerá de la relación pico - radiación de fondo para las líneas espectrales. Se presentan pocos casos de interferencia espectral, debido a la relativa simplicidad de los espectros de rayos X.

El nivel más bajo de los límites de detección se encuentra en el rango de unas pocas partes por millón a un porcentaje pequeño, dependiendo del elemento de interés y de la composición residual de la muestra.

6.3.5 ESPECTROSCOPIA AUGER [39]

Cuando un cuerpo sólido es bombardeado por electrones, existe un cierto número de éstos, llamados secundarios, cuyas energías van desde cero hasta la energía de los electrones incidentes o primarios. Este fenómeno es objeto de aplicaciones prácticas en los multiplicadores electrónicos. El espectro de energía de estos electrones secundarios presenta un aspecto típico para cada elemento, que consiste en dos grandes picos situados en los extremos del espectro y que reciben el nombre de pico elástico y pico inelástico. La

región intermedia, que va del pico inelástico al pico elástico, es más o menos plana y está formada por electrones que han perdido una cierta cantidad de energía en su recorrido por el sólido.

Un análisis detallado muestra además la presencia de otros picos de menor intensidad que se sitúan en la región inelástica desde unos pocos eV hasta cerca del punto elástico, a éstos se les llama picos Auger, cuyas energías son características de los átomos que los producen. El proceso Auger consiste en la desexcitación no radiactiva de un hueco en un nivel profundo de un átomo.

6.3.6 SIMS (SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY) [40]

La espectrometría de masa del ion secundario (SIMS) es una prueba análoga al análisis de microsondeo del electrón. Una irradiación de los iones primarios es enfocada a un área seleccionada de un espécimen causando la expulsión de electrones, átomos y de iones. Los iones secundarios, que constituyen una pequeña sección (10^{-2} ó menos) de átomos removidos, son identificados por espectrometría de masas. La técnica tiene numerosas ventajas sobre el análisis de microsondeo del electrón (EMA) incluyendo generalmente:

- mayores sensibilidades, frecuentemente menores que 1 p.p.m.;
- una completa cobertura de la tabla periódica, incluyendo hidrógeno, helio y litio;
- una menor profundidad de muestreo del orden de 10 nm;
- la habilidad de medir la abundancia relativa isotópica; y
- la capacidad de análisis de la profundidad interna como una consecuencia natural del

proceso de esreado. Las desventajas principales del SIMS incluyen la amplitud de la variación de las sensibilidades para diferentes elementos, debido a las grandes variaciones de los rendimientos del ion; alto costo; dificultades en la interpretación espectral debido a los límites de resolución de masa; capacidad cuantitativa restringida; y su naturaleza destructiva inherente, la cual puede consumir una muestra antes de que pueda ser completamente analizada.

El límite de detección del SIMS es aproximadamente 10^9 átomo de impureza en 10^9 átomos.

6.3.7 ESCA (ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS)[41]

Entre las técnicas instrumentales que se han desarrollado, la espectroscopia del electrón por análisis químico (ESCA) es una de las más apropiadas para examen de superficies. Es sensible y cuantitativo y pueden obtenerse señales de cada elemento. El ESCA refleja cambios químicos en los enlaces o en el estado de oxidación en la superficie del material.

La cantidad de material requerido para obtener un espectro (ESCA) adecuado es muy pequeña, del orden de 10^{-6} g. Sin embargo, se han realizado mediciones en muestras de 10^{-8} g ó menos.

Aunque el ESCA es un método en extremo sensible a pequeñas cantidades de muchas especies, no es una técnica adecuada para el análisis de trazas debido a que su límite de detección en la superficie es de 0.1 % de concentración.

6.4 METODO SELECCIONADO PARA LA CARACTERIZACION DE SILICIO POLICRISTALINO

El incremento en el uso de silicio ultrapuro en componentes semiconductores ha dado como resultado un severo problema analítico. Las características de los dispositivos de silicio dependen en gran medida de los efectos de los elementos de impurezas que se presentan en cantidades muy pequeñas. La concentración de muchos elementos está en el rango de p.p.b. Pocas técnicas convencionales analíticas tienen esta sensibilidad.

Los análisis espectroscópicos o colorimétricos son poco sensibles debido a que los límites de detección de estos métodos son del orden de 1 p.p.m. Estos y otros métodos se utilizan para la determinación de elementos individuales, los cuales dan una sensibilidad tan buena o mejor que 1 p.p.m. El método de activación con neutrones se puede aplicar satisfactoriamente debido a que su sensibilidad es del orden de p.p.b., y la mayoría de los elementos presentes en silicio pueden detectarse.

El método por activación con neutrones tiene varias ventajas:

- 1) Es un método muy sensible que detecta impurezas del orden de 10^{-3} a 10^{-7} microgramos / gramo.
- 2) Es muy específico, pues la radiactividad inducida es característica de la sustancia analizada.
- 3) La interferencia de otros elementos durante el análisis es mínima.

Después de irradiar la muestra, el único problema que puede presentarse es el de la contaminación con un material radiactivo. El análisis por activación con neutrones tiene algunas limitaciones, pues puede suceder que la sustancia analizada tenga una sección transversal de captura de neutrones muy baja, que el isótopo formado no sea radiactivo, que su vida media sea muy larga o corta, o que su radiación no se preste a una medición precisa debido a la debilidad de las partículas beta, o a la captura de electrones.

6.4.1 ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES

Se han desarrollado métodos para determinar impurezas en una muestra de silicio grado electrónico por análisis por activación con neutrones. Los métodos utilizan espectrometría gama y separaciones radioquímicas con contador beta.

La espectrometría gama tiene la ventaja de la rapidez, especialmente porque no se realizan separaciones radioquímicas, pero es inútil cuando la impureza activada tiene una emisión beta.

Se propone para el presente proyecto utilizar separaciones radioquímicas, debido a que el método de espectrometría gama no tiene la sensibilidad requerida.

El método de separación radioquímica comprende los siguientes pasos:

1) Irradiación de muestras de silicio junto con cantidades pesadas de los elementos a ser usados como estándares.

2) Disolución de la muestra irradiada junto con cantidades (microgramos) de isótopos inactivos de los elementos a determinar. Remover el silicio activo mediante vaporizaciones con una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico.

3) Separación de impurezas activadas por técnicas radioquímicas.

4) Medición de la intensidad beta del elemento impureza separado y activado.

5) Verificación de la medición del isótopo por vida media y determinación de energía.

Por comparación se determina la concentración de impurezas. Las muestras de silicio se colocan en cápsulas de aluminio para irradiación junto con cápsulas de cuarzo que deben contener cantidades pesadas de los óxidos de los elementos que se van a determinar. La actividad de las impurezas separadas se compara con la actividad del estándar, debido a que la masa del estándar es conocida, la masa del elemento se puede calcular. Utilizando este método, se puede

eliminar la inseguridad en los valores de sección eficaz, flujo de neutrones, vida media y detección del coeficiente del contador, siempre y cuando cada parámetro sea idéntico en el estándar y la correspondiente impureza.

6-4.1.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

A) ELEMENTOS A DETERMINAR

Los elementos de los grupos III (boro, aluminio, galio, indio y talio) y V (nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto) son especialmente importantes, debido a que cuando son añadidos en cantidades conocidas a silicio puro, como elementos donadores o aceptores, modifican sus propiedades eléctricas. Los elementos hierro, cobre, zinc, plata y cadmio, son importantes, debido a que afectan marcadamente el tiempo de vida de los dispositivos de silicio, ya que son conductores y afectan también las propiedades eléctricas. Sin embargo, Kant y colaboradores [42] consideran de especial importancia los siguientes elementos: fósforo, hierro, cobre, zinc, galio, arsénico, plata, cadmio, indio, antimonio, talio y bismuto.

B) DATOS NUCLEARES

Cuando un núcleo es sujeto a un flujo de neutrones, el principal proceso nuclear es la reacción n, γ . El núcleo bombardeado, con la sección eficaz para esta reacción, el

isótopo producido, con su vida media, y el máximo de energía de los rayos beta emitidos se presentan en la tabla 6.2. Además de las actividades presentadas, se producen otros radioisótopos de hierro, cobre, zinc, galio, plata, cadmio, indio, antimonio y talio. Sin embargo, se eliminan de esta consideración debido a su vida media corta o a sus secciones eficaces pequeñas o a que tienen otro tipo de decaimiento aparte del beta.

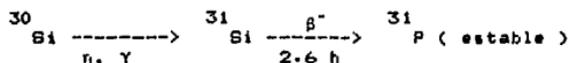
C) MUESTRAS

Se debe utilizar silicio de alta pureza grado semiconductor que se obtiene comercialmente, y silicio producido en el reactor propuesto. Se analizan dos lotes espectroscópicamente puros.

Los óxidos de los elementos a ser determinados en las muestras de silicio se colocan en pequeñas cápsulas de cuarzo. Los estándares y las muestras se someten al mismo flujo de neutrones.

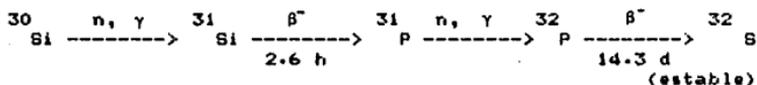
D) DATOS DE IRRADIACION

Las muestras y los estándares deben irradiarse durante 15 días aproximadamente en un reactor nuclear con un flujo de neutrones térmicos de $3E12$ neutrones / cm^2 s. La reacción nuclear principal que ocurre bajo las condiciones de irradiación es la n, γ .



La producción inicial de silicio activo en grandes cantidades no presenta serios problemas: su corta vida media produce ³¹Si para decaer a fósforo estable antes de que comience el trabajo de separación; la mayor parte del silicio se pierde por transformación a tetrafluoruro de silicio, durante la disolución con ácido clorhídrico.

La reacción de determinación de fósforo completa, se puede escribir de la siguiente manera:



De acuerdo a lo anterior, se observa que hay dos fuentes de fósforo-32 activo: i) alguna impureza de fósforo-31 presente originalmente en el silicio, y ii) el producido por la reacción anterior.

Para el tiempo de irradiación usado, la contribución de fósforo-31, es insignificante si el fósforo está inicialmente presente en cantidad mayor a 0.1 p.p.m. Para concentraciones de fósforo menores a 0.1 p.p.m. el fósforo formado de silicio-30, debe ser sustraído del total de fósforo-32 activo. En el último caso, el método comparativo no es aplicable, y deben usarse las técnicas de conteo beta.

Para obtener la alta sensibilidad requerida, es necesario irradiar cantidades de silicio relativamente grandes. Debido a la baja absorción de neutrones a través de la sección eficaz del silicio, es posible usar cantidades de

silicio relativamente grandes sin una apreciable disminución del flujo de neutrones.

E) TRATAMIENTO DE LA MUESTRA DE SILICIO DESPUES DE LA IRRADIACION

Después de la irradiación, una pieza de silicio de 1 a 2 gramos, se coloca en un plato de platino y la superficie se limpia completamente con una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico, para eliminar algunos contaminantes superficiales que pueden estar presentes y ser activados.

La muestra se transfiere a otro plato de platino y se añaden microgramos de portadores. La muestra y los portadores se disuelven en una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico concentrados 50:50. Repetidas vaporizaciones con ácido fluorhídrico se realizan hasta que todas las trazas de silicio se eliminan. El residuo, es decir los portadores, se disuelven en un medio adecuado, normalmente ácido clorhídrico, y la solución resultante es llevada a cierto volumen en un matraz volumétrico.

Se toman alícuotas del matraz volumétrico para la separación radioquímica y la purificación de los elementos a determinar. Se añaden cantidades conocidas de portadores isotópicos estables, normalmente 10 mg por determinación. De manera que para asegurar el intercambio isotópico del portador y la especie activada, el portador se añade en su estado de oxidación más alto, ya que en general la especie activada solamente se encontrará en este estado. La solución

se calienta y se deja reposar por lo menos 15 minutos, continuando posteriormente con los procedimientos químicos.

F) PROCEDIMIENTOS QUÍMICOS

El procedimiento para cada elemento, en su totalidad, debe ser específico, es decir, el precipitado final debe estar completamente libre de todos los posibles contaminantes o especies radiactivas que puedan interferir.

Debido a que el fósforo-32 se forma por la irradiación de silicio-30, cada procedimiento radioquímico debe tener un camino específico para la eliminación del elemento que interfiere.

Cada procedimiento debe eliminar silicio-31 activo.

Los procedimientos para Ga, Cu, Zn y As deben ser rápidos, debido a que sus isótopos tienen corta vida.

G) SEPARACIONES POR GRUPO

Para simplificar las separaciones radioquímicas, los elementos se agrupan de la siguiente manera [43] :

GRUPO	ELEMENTOS
A	arsénico, bismuto, galio
B	indio, talio, antimonio
C	plata, cadmio, hierro
D	zinc, cobre
E	fósforo

Los elementos listados no están separados como en un esquema cualitativo. Así, las separaciones se hacen solamente dentro de los grupos. En una alícuota simple para ser analizada nunca se determina más de un grupo.

Los estándares se disuelven en solventes adecuados y se llevan a un volumen; se toman alícuotas apropiadas para la determinación de su contenido radiactivo. Los estándares se precipitan para montaje, usando el mismo precipitado final como el desconocido, y entonces los dos se cuentan consecutivamente.

1) SEPARACION DEL GRUPO A

El arsénico, el bismuto y el galio se separan como sigue: el arsénico como trisulfuro de arsénico, el galio por extracción con éter. El bismuto permanece en la solución original.

GALIO. El galio se extrae del éter con agua precipitando como hidróxido, se limpia dos veces con trisulfuro de arsénico y trisulfuro de bismuto, se limpia con carbonato de bario e hidróxido férrico, se extrae de nuevo con éter usando fósforo como portador de retención, reextrayendo con agua y precipitando como hidroxiquinolato de galio; se lava, seca, pesa y se monta en el contador.

ARSENICO. El trisulfuro de arsénico se disuelve en amoníaco, se limpia con hidróxido de lantano, se precipita como

trisulfuro de arsénico, usando galio, antimonio y fósforo como portadores de retención; se disuelve, destila como tricloruro de arsénico, se reduce a metal, se filtra, lava, seca, pesa y se monta como arsénico metálico en el contador.

BISMUTO. El bismuto se precipita varias veces como hidróxido, usando arsénico, antimonio, bario, estroncio y cobre como portadores de retención; entonces se precipita como fosfato de bismuto, usando arsénico, antimonio, galio, indio y talio como portadores de retención. El bismuto se precipita como trisulfuro de bismuto usando estroncio, indio, galio, bario e itrio como portadores de retención; finalmente se precipita como bismuto metálico, se filtra, lava, seca, pesa y se monta como metal en el contador.

ii) SEPARACION DEL GRUPO B

El talio, indio y antimonio se separan como sigue: el talio como yoduro de talio, el antimonio como trisulfuro de antimonio (pH = 1) y el indio como trisulfuro de indio (pH 3 a 4).

TALIO. El talio se extrae con isopropiléter, usando fósforo, bismuto, cromo e itrio como portadores de retención, se lava con sulfuro de cobre, trisulfuro de bismuto, trisulfuro de arsénico y trisulfuro de antimonio, se limpia con los hidróxidos de indio, galio y fierro. El talio se precipita entonces como yoduro taloso con indio, galio y molibdeno como portadores de retención. Finalmente se precipita , lava,

seca, pesa y monta como cromato taloso en el contador.

INDIO. La solución de indio se lava varias veces con trisulfuro de arsénico, sulfuro cúprico, trisulfuro de bismuto y trisulfuro de antimonio, precipitando varias veces como trisulfuro de indio; se extrae con 8-hidroxiquinolina en cloroformo, y se reextrae en ácido clorhídrico por evaporación del cloroformo. El indio se precipita entonces, se filtra, lava, seca, pesa y se monta para conteo como quinolato de indio.

ANTIMONIO. La solución se lava con trisulfuro de arsénico, se extrae con isopropiléter, usando fósforo como portador de retención, se extrae del éter con hidróxido de potasio 3N, y se precipita como trisulfuro de antimonio. El antimonio se destila como tricloruro de antimonio usando estaño como portador de retención, y finalmente se precipita, filtra, lava, seca, pesa y se monta para conteo como antimonio metálico.

iii) SEPARACION DEL GRUPO C

La plata y el cadmio se separan como sigue: la plata se precipita como cloruro de plata, el cadmio se precipita como sulfuro de cadmio en ácido 0.3N. El hierro sobrenadante en la solución se precipita como hidróxido férrico.

PLATA. La plata se precipita como cloruro de plata usando fósforo como portador de retención, se lava con hidróxido férrico, se precipita, filtra, lava, seca, pesa y se monta para conteo como yodato de plata.

CADMIO. El cadmio se precipita dos veces como sulfuro de cadmio, usando fósforo como portador de retención, se limpia con sulfuro de paladio, se precipita como sulfuro de cadmio, y se lava dos veces con hidróxido férrico. El cadmio se precipita finalmente, se filtra, lava, seca, pesa y se monta para conteo como fosfato de amonio y cadmio.

FIERRO. El hidróxido férrico se precipita, lava, y disuelve en ácido clorhídrico, y el cloruro ferroso se precipita en presencia de fósforo como portador. El fierro se extrae con éter; el hidróxido férrico se reprecipita y se incinera para obtener el óxido, entonces se filtra, seca, pesa y se monta para conteo.

iv) SEPARACION DEL GRUPO D

El cobre y el zinc son separados como sigue: el cobre como sulfuro cúprico en ácido clorhídrico 1N, el zinc como sulfuro de zinc a pH = 7.

COBRE. La solución de cobre se limpia dos veces con fosfato férrico e hidróxido férrico, se precipita como tiocianato cuproso, se reprecipita con α -benzoioxima de cobre, y

finalmente se filtra, lava, seca, pesa y se monta para conteo como tiocianato cuproso.

ZINC. El zinc se precipita dos veces con tiocianato de zinc mercurio, usando fósforo como portador de retención y ácido oxálico como agente complejante. La solución se lava con el exceso de mercurio como sulfuro mercurico; el zinc precipita como sulfuro de zinc, se disuelve, se lava dos veces con hidróxido férrico y finalmente se precipita, lava, seca, pesa y se monta para conteo como tiocianato de zinc mercurio.

v) SEPARACION DEL GRUPO E

FOSFORO. El itrio, arsénico y cobre como retenedores se agregan a la solución de fósforo, y arsénico y cobre se precipitan con sulfuro de hidrógeno. El fosfato de magnesio y amoníaco precipita entonces, se lava, disuelve en ácido clorhídrico, y se lava con arsénico, antimonio, cobre y paladio; el fosfato de magnesio y amoníaco se reprecipita. Este precipitado se disuelve y lava con oxalato de lantano. Finalmente el fosfato de magnesio y amoníaco se precipita, lava, seca, pesa, monta y se cuenta.

6.4.1.2 CONCLUSION

El procedimiento de caracterización de silicio policristalino grado electrónico, mediante activación con neutrones, resulta el más conveniente por presentar la

sensibilidad requerida, permite determinar varios elementos en una misma corrida sin interferencias, debido a su selectividad.

Sin embargo, esto no significa que se deban descartar los métodos mencionados en la sección 6.1, ya que se pueden utilizar en análisis preliminares en la determinación de trazas de hasta 1 p.p.m.

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

El silicio como material de uso electrónico adquiere importancia comercial debido al valor agregado que acumula en las diferentes etapas del proceso de manufactura para obtener el silicio policristalino que se usará posteriormente en la fabricación de dispositivos semiconductores.

La tecnología del silicio se inicia en los años 1940-60 apareciendo en este periodo los requerimientos de alta pureza.

A fin de lograr estas características, en los últimos años de la década de los cuarentas aparecieron los primeros procesos encaminados a este objetivo.

La finalidad de este proyecto es desarrollar en México una tecnología propia y recursos humanos capacitados, que permitan disminuir las importaciones en el campo de la industria electrónica, así como la dependencia tecnológica del extranjero.

En este trabajo se propuso un proceso de obtención de silicio policristalino grado electrónico, el diseño del reactor para la producción de éste, y una metodología de caracterización del producto.

El proceso de obtención de silicio policristalino se llevó a cabo considerando los diversos métodos de producción de este material, existentes a nivel mundial, tanto industriales como de laboratorio.

El proceso seleccionado mediante un análisis técnico, se realiza utilizando el método CVD (Chemical Vapour Deposition), este proceso fue patentado por Siemens y sobre éste se han optimizado los procesos actuales.

La decisión de diseñar un reactor a nivel planta piloto en lugar de uno a nivel laboratorio obedeció a que los costos de construcción son semejantes, y a las condiciones de seguridad difíciles de obtener en un reactor de laboratorio.

Se diseñó un reactor, que de construirse, implica un costo aproximado de 100 millones de pesos, que puede llevar a cabo alguna sociedad de inversión o el gobierno federal mediante alguna de sus dependencias.

El montaje de las técnicas de caracterización, presentó algunas dificultades, ya que los reactivos que se requieren para preparar las muestras son también de grado electrónico, difíciles de obtener en el país. La caracterización del material también implica un costo considerable, además de un tiempo muy largo (aproximadamente 2 meses) correspondiente al periodo de irradiación y análisis, así como la obtención de los permisos para irradiación de muestras.

Este tipo de proceso de manufactura requiere de una integración desde que se inicia la reducción del silicio grado metalúrgico hasta que se obtienen las obleas para producir los dispositivos semiconductores, y esto en países como el nuestro, resulta difícil debido a que la industria electrónica depende en alto grado de la importación.

A P E N D I C E I

T A B L A S

TABLA 1-1 PROPIEDADES FISICAS

CONSTANTES FISICAS DEL SILICIO

Punto de fusión	1410 °C
Punto de ebullición	2477 °C
Δ H de fusión	11100 cal/g atom
Δ H vaporización, liq.	71000 cal/g atom
Δ H sublimación	90000 cal/g atom a 25 °C
Ecuación para la P _{vap}	
líquido	logp=-18.550/T+9.55
sólido	logp=-19.720/T+10.20
Temperatura crítica	4920 °K
Presión crítica	1450 atm
Calor específico, cp	0.0271 cal/g °C, -253 °C a -196 °C 0.1774 cal/g °C, 10 °C a 100 °C
Entropía, std	4.52 cal/g atom °C (sólido) 40.13 cal/g atom °C (gas)
Estructura cristalina	diamante
Constantes cristalinas	a=5.41962 a 18 °C a=5.41987 a 25 °C
Energía cristalina	490 cal/g atom a 103 °K
Densidad a 20 °C	2.327 g/cc

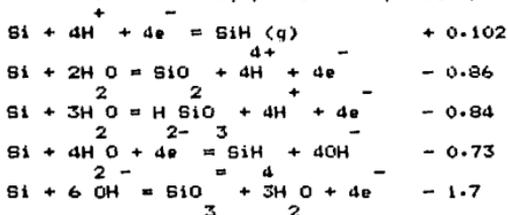
Dureza	7.0 Mho
	240 Kg/mm ² Brinell
	72.6 Rockwell A
	1320 Kg/mm ²
Elasticidad	C = 28.9E11 dinas/cm ² ₁₁
	C = 23.4E11 dinas/cm ² ₁₂
	C = 5.54E11 dinas/cm ² ₄₄
Módulo de Young	10890 Kg/mm ²
Módulo de torsión	4050 Kg/mm ²
Conductividad térmica	0.20 cal/cm seg °C a 20 °C
Calor de combustión	6800 cal/g
Resistencia óhmica	40 ohm-cm a 25 °C
Constante dieléctrica	13
Afinidad electrónica	Si + e = Si ⁻ - 1.22 eV
	Si + e = Si ²⁻ - 5.46 eV
	Si + e = Si ³⁻ - 8.42 eV
	Si + e = Si ⁴⁺
Polarización iónica	0.084 para Si
Electronegatividad	1.90 Pauling
	1.74 electrostático

DISTANCIAS INTERATOMICAS PARA Si - Si

En Si gas	2.52 A ^o
En Si Cl ₂	2.59 A ^o
En Si H ₂	2.32 A ^o
En (CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂	2.34 A ^o
En Si cristalino	2.352 A ^o

POTENCIALES ESTANDARES DE ELECTRODO DEL SILICIO

(Potenciales en volts vs electrodo estandar de hidrogeno a 25 °, concentración molar, y 1 atm de presión)



POTENCIALES DE IONIZACION DEL SILICIO

e removidos	I obs eV	I calc eV	I en cm ⁻¹
1	8.149	8.14	65,743
2	16.34	16.29	131,818
3	33.46	33.35	269,941
4	45.13	44.84	364,098
5	166.4	167.4	1,345,100
6	205.11	207.9	1,654,800
7	246.41	250.5	1,988,000
8	308.87	309.1	2,451,570
9	351.83	357.6	2,838,460
10	401.3	407.2	3,237,400
11	476.0	475.8	3,840,470
12	523.2	521.0	4,221,460

CONSTANTES OPTICAS PARA EL SILICIO

θ en A	Reflectividad	Angulo critico	Indice de ref.
5780	40.9	$77^{\circ} 24'$	4.39
5460	40.3	$77^{\circ} 42'$	4.28
4360	48.1	$78^{\circ} 54'$	4.68
4060	68.2	$79^{\circ} 18'$	4.62
3660	52.8	$79^{\circ} 17'$	4.38
3350	56.6	$78^{\circ} 15'$	3.21
2810	62.3	$77^{\circ} 12'$	2.20
2540	63.8	$73^{\circ} 48'$	1.24

COEFICIENTE DE EXTINCION

0.18
0.21
0.43
0.54
0.65
1.07
1.64
2.38

NOTA: coeficiente de extincion κ en $I/I_0 = e^{-\kappa d} = e^{-4\kappa d/\lambda}$

TABLA 1.2

HIDRUROS DE SILICIO Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS

Compuesto	P.f. ^o (C)	P.eb. ^o (C)	Densidad
SiH ₄	- 185	- 111.90	0.68 -182
SiH ₂	- 132.5	- 14.5	0.686 -25
SiH ₃	- 117.4	+ 52.9	0.743 ^o
SiH ₄	- 90.0	+109.0	0.825 ^o
SiH ₃ Cl	- 118.1	- 30.4	1.145 -113
SiH ₂ Cl ₂	- 122.0	+ 8.3	1.42 -122
SiHCl ₃	- 126.5	+ 31.8	1.35 ^o
SiHBr ₃	- 94	+ 1.9	1.533 ^o
SiH ₂ Br ₂	- 70.1	+ 66.0	2.17 ^o
SiHF ₃	- 110	- 80.2	-----
(SiH) ₃ O	- 143.6	- 15.2	0.881 -80
(SiH) ₃ N	- 105.6	+ 52.0	0.895 -106

TABLE 3-1

P A R A M E T E R S	Von der Linden	Szohely	De Font	Siemens	Garhard	Lyon	Brodley
Pureza (X)	99.99999	99.97	99.9	99.99	99.9	99.97	99.999999
Rendimientos (Z)	45-50	55	45	40-45	25	50	50
No. de Reacciones	2	4	3	4	2	3	1
Disponibilidad de Materias Primas	S1K13 H2	S114 H2	S1C14	S1X4 H2	S1K13 H2	S1C14 Hc1	S1K2C12 H2
Materiales Primas	✓	-	-	-	-	✓	-
Extranjero	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Presión (atmosferas)	1	1	1	1	1	1	> 1
Temperatura (C)	1100	720	1100	1100	850-950	950	1050-1150
Tiempo de reacción (h)	36	80	60	200	80-100	30	100
Fase	g = gas l = líquido	1, g	g	g	g	g	g
Catalizador	-	-	Zn	-	-	Zn	-

TABLE 3.2

P A R A M E T R O S :	Escala de calificación :	Van der Linden	Sekeley	Du Pont	Siemens	Berhard	Lyon	Brodley	CRITERIO (> calificación)
Pureza	0-10	10	6	6	7	6	6	10	> pureza
Rendimientos	0-9	8	9	7	7	4	8	8	> rendimiento
No. de Reacciones	0-9	8	6	7	6	8	7	9	< no. de reacciones
Disponibilidad de Materias Primas	0-8	8	5	5	5	8	5	5	Disponibilidad en México
Presión	0-7	7	7	7	7	7	7	6	Presión atmosférica
Temperatura	0-7	5	7	5	5	6	6	5	< temperatura
Tiempo de reacción	0-7	7	5	6	3	4	7	4	< tiempo de reacción
Fase	0-7	7	5	7	7	7	7	7	Componentes en esta fase
Catalizador	0-6	6	6	5	6	6	5	6	Sin catalizador
TOTAL		46	55	55	55	56	58	60	

TABLA 5 . 1

SISTEMA	LINEA	LOCALIZACION	CEDULA	GASTO 3 [M /SEG]
SiHCl ₃	1	TAN-PREC	40	1.67E-5
SiHCl ₃	2	PREC-Tmezcla	40	1.67E-5
H ₂	1	TAN-PREC	40	1.11E-5
H ₂	2	PREC-Tmezcla	40	1.11E-5
Ar	1	TAN-Tmezcla	40	2.83E-3
MEZCLA	1	Tmezcla-Tmez	40	2.77E-5
MEZCLA TOT	1	Tmez-TREAC	40	2.78E-5

SISTEMA	VELOCIDAD [m/seg]	PRESION 2 [Kg/m ²]	TEMPERATURA 0 [C]	DENSIDAD 3 [g/cm ³]
SiHCl ₃	0.2491	37	25	1.336E-3
SiHCl ₃	0.2491	180	800	6.408E-3
H ₂	0.166	37	25	8.33E-5
H ₂	0.166	180	800	4.005E-4
Ar	0.0117	37	25	1.602E-3
MEZCLA	1.15E-4	360	800	6.408E-3
MEZCLA TOT	1.15E-4	360	800	6.408E-3

donde:

1 = sección fría

2 = sección caliente

TAN = tanque

PREC = precalentamiento

Tmez = T mezcla total

REAC = reactor

TABLA 6-1**IMPUREZAS DE INTERES EN SILICIO GRADO SEMICONDUCTOR**

GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
Boro	Aluminio	Titanio	Cloro
Fierro	Antimonio	Germanio	Azufre
Cobre	Arsénico	Litio	Cromo
Niquel	Galio	Sodio	Cobalto
Magnesio	Indio	Potasio	Vanadio
Manganeso	Fósforo	Plata	Escandio
Tántalo	Bismuto	Cadmio	Berilio
Zinc	Argón	Calcio	Zirconio
Molibdeno	Nitrógeno	Estaño	Selenio
Oxígeno	Oro	Plomo	Niobio
		Platino	

TABLA 6-2

DATOS NUCLEARES PARA ELEMENTOS A DETERMINAR

NUCLEO	SECCION EFICAZ BARNES	FRACCION ABUNDANCIA ISOTOPIICA	ISOTOPO FORMADO (n, Y)	T 1/2	MAXIMA ENERGIA β^- , Mev
31 P	0.23	1.0	32 P	14.3d	1.7
58 Fe	0.7	0.0033	59 Fe	47d	0.26; 0.46
63 Cu	3.9	0.69	64 Cu	12.9h	0.57
68 Zn	0.10	0.187	69 Zn	14h	0.90
71 Ga	3.4	0.398	72 Ga	14h	0.14; 3.15
75 As	4.2	1.0	76 As	27h	1.3; 2.5 3.1
109 Ag	2.8	0.487	110 Ag	270d	0.09; 0.53
114 Cd	1.1	0.288	115 Cd	2.3d	0.6; 1.1
113 In	56.0	0.042	114 In	50d	2.05
121 Sb	6.8	0.572	122 Sb	2.8d	1.4; 1.9
203 Tl	8.0	0.295	204 Tl	2.7a	0.77
209 Bi	0.0017	1.0	210 Bi	5d	1.17

Donde:

h = horas ; d = dias ; a = años.

A P E N D I C E I I

P R O G R A M A S D E C A L C U L O

BALANCE GENERAL DE MATERIA(programa de cálculo)

```

10 T4=170 ; TC=135.5 ; H=2 ; DC=101 ; AC=36.5
20 SI=28 ; DT=1.336 ; DH=3.33E-5
30 INPUT "F TRICLORO= " ; FT
40 INPUT "F HID= " ; FH ; INPUT "TIEMPO= " ; TI
50 MT= FT * TI ; MH= FH * TI
60 MI= MT * .7
70 AN= MI * H / TC
80 A1= MH - AN
90 A= AN * .3
100 B= MI * AC / TC
110 B1= MI * .3 / .7
115 PD= MI * DC / TC
120 DK= PD * .7
130 B2= DK * SI / DC
140 B3= DK * 2 * AC / DC
150 B4= PD * .3
160 BA= B1 * .7
170 BB= BA * AC / TC
180 BC= B + B3
190 BD= BA * T4 / TC
200 BE= BA * H / TC
210 BF= BA * .3 / .7
220 BG= BC - BB
230 BH= BB * .3
240 PRINT "M TRICLORO= " ; MT

```

250 PRINT "M HID= " ; MH

260 PRINT "SI OBTENIDO= " ; B2

donde:

MT = masa de triclorosilano

MH = masa de hidrógeno

MI = cantidad que reacciona de triclorosilano

AN = cantidad que reacciona de hidrógeno

AI = cantidad de hidrógeno restante

A = cantidad que no reacciona de hidrógeno

B = cantidad que se obtiene de cloruro de hidrógeno

BI = cantidad que no reacciona de triclorosilano

PD = cantidad que se obtiene de diclorosilano

DK = cantidad que reacciona de diclorosilano

E2 = cantidad de silicio obtenido

B3 = cantidad que se obtiene de cloruro de hidrógeno

B4 = cantidad que no reacciona de diclorosilano

BA = cantidad que reacciona de triclorosilano

BB = cantidad que reacciona estequiométricamente de
cloruro de hidrógeno

BC = cantidad restante de cloruro de hidrógeno de las
reacciones anteriores

BD = cantidad que se obtiene de tetracloruro de silicio

BE = cantidad que se obtiene de hidrógeno

BF = cantidad restante de triclorosilano

EG = cantidad en exceso de cloruro de hidrógeno

BH = cantidad restante de cloruro de hidrógeno

CALCULO DE DIAMETROS [ESPACIAMIENTO ENTRE PLACAS]

```
10 INPUT "T1= " ; T1 , "T4= " ; T4
20 INPUT "D1= " ; D1 , "D2= " ; D2
30 INPUT "KA= " ; KA , "KB= " ; KB , "KC= " ; KC
35 INPUT "D3= " ; D3 , "D4= " ; D4
40 A= LGT ( D2 / D1 ) / KA
50 B= LGT ( D3 / D2 ) / KB
60 C= LGT ( D4 / D3 ) / KC
70 D= 2.3 * ( A + B + C ) / ( 2 * PI )
80 E= T1 - T4
90 Q= E / D
100 PRINT "Q= " ; Q
110 GOTO 35
```

donde:

T = temperatura
D = diametro
K = conductividad térmica
Q = calor

REFERENCIAS

- 1) Thorpe. Enciclopedia Quimica Industrial. Vol. 6, Parte 1. Sir Edward Thorpe, Ed. Labor, Barcelona (1923)
- 2) Stock, A. Ber. Deut. Chem. Ges., 49, 111 (1916)
- 3) Van Arkel, A. E. and De Boer, J. H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 148, 345-50 (1925)
- 4) Litton, F. B. and Andersen, H. C. J. Am. Electrochem. Soc., 101, 287-92 (1954)
- 5) Schafer, H. and Morcher, B. Z. Anorg. Allgem. Chem., 290, 279-91 (1957)
- 6) Szekely, G. PREPARATION OF PURE SILICON BY THE HYDROGEN REDUCTION OF SILICION TERAIODIDE. J. Electrochem. Soc., 104 [11] 663-67 (1957)
- 7) Sangster, R. C., Maverick, E. F. and Crouch, M. L. GROWTH OF SILICON CRYSTALS BY A VAPOUR PHASE PYROLYTIC DEPOSITION METHOD. J. Electrochem. Soc., 104 [5] 317-19 (1957)
- 8) Woerner, L. M. and Moore, E. B. Ger. Offen. 2919086 (1980) from C. A. 92 (1980) No. 218730

9) Pring, J. N. and Fielding, W. J. Chem. Soc., 95,
1497-1506 (1909)

10) Holbing, R. Z. Angew. Chem., 40, 655-9 (1927)

11) Wartenberg, H. V. Z. Anorg. Allgem. Chem., 265,
186-200 (1951)

12) Schafer, H. and Nickl, J. Z. Anorg. Allgem. Chem.,
274, 250-64 (1953)

13) Lyon, D. W., Olson, C. M. and Lewis, E. D.
PREPARATION OF HYPERPURE SILICON. J. Electrochem. Soc., 96
[6] 359-63 (1949)

14) Beketoff, N. Liebigs Ann.. Chem., 110, 374-6
(1859)

15) Sanjurjo, A., et al. J. Am. Electrochem. Soc., 128,
179-84 (1981)

16) Dietl, J., Helmreich, D. and Birtl, E. J.
Grabmaier Silicon, Springer, Berlin, 43-107 (1981)

17) Bottcher, A. Ger. 863997 (1951 - 53) from C.
(1953) 6349

18) Amberger, E. and Wiberg, E. Diss. Univ. Munchem.,
1-82 (1955)

19) Union Carbide Corp. PROCESS FOR PRODUCING SILICON
TETRACHLORIDE AND REACTION MASS FOR USE IN SUCH PROCESS.
80,105,585.6

20) Hunt, L. P. and Dosay, V. D. Belg. 879715 (1980)
from C. A. 94 No. 124648 (1981)

21) Dietl, J., Helmreich, D. and Birtl, E.,op. cit.

22) Van der Linden, P. C. and De Jonge, J. THE
PREPARATION OF PURE SILICON. RECUEIL, 78, 962-66 (1959)

23) Bawa, M., Truitt, J. and Haynes, W. POLYCRYSTALLINE
SILICON INDUSTRY AND MANUFACTURING TECHNOLOGY. S. C.
Engineering Journal, 147-51 Fall (1980)

24) Van der Linden, P. C. and De Jonge, J.,op. cit.

25) Szekely, G.,op. cit.

26) Krchma, I. J. and Olson, C. M. (du Pont de Nemours
and Company) PRODUCTION OF ELEMENTAL SILICON, U. S.
2,883,269, 21 Apr. 1959, Appl. 535,934, 22 Sept. 1955

27) Bischoff, F. (Siemens & Halske Aktiengesellschaft) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG REINSTEN SILIZIUMS ODER GERMANIUMS ODER ANDERER HALBLEITERSTOFFE , Deutschland 1,030,816, 29 Mai 1958, Appl. 10 Nov. 1953

28) Pauls, G. (Pechiney, Compagnie de Produits Chimiques et Electrometalurgiques) PROCESS FOR MANUFACTURING DENSE, EXTRA PURE SILICON, France, 2,943,918, 5 July 1960, Appl. 637,645, 1 Feb 1957

29) Lyon, D. W., Olson, C. M. and Lewis, E. D., op. cit.

30) Bradley, H. B. (Union Carbide Corp.) MANUFACTURE OF SILICON METAL FROM DICHLOROSILANE, U. S. 3,745,043, Appl. 143,137, 13 May 1971

31) Bawa, M., Goodman, R., and Truitt, J. HYDROGEN REDUCTION OF CHLOROSILANES. S. C. Engineering J., 42-45 Winter (1980)

32) Laskafeld, D. and Roznov, T. KINETICS OF DEPOSITION OF SEMICRYSTALLINE SILICON FROM A MIXTURE OF TRICHLOROSILANE AND HYDROGEN. International Chemical Engineering, 9 [3] 440-7 (1969)

33) Dietl, J., Helmreich, D. and Sirtl, E., op. cit.

- 34) Flow of Fluids, Crane Co.
- 35) Willard, H. H., Merrit, L. L. y Dean, J. A. METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS. Sexta impresión, C. E. C. S. A., México (1984)
- 36) Willard, H. H., Merrit, L. L. y Dean, J. A., idem. Millet, E. J. PROGRESS IN THE ANALYSIS OF CRYSTALLINE SOLID. J. Crystal Growth, 48, 666-82 (1981)
- 37) Willard, H. H., Merrit, L. L. y Dean, J. A., idem.
- 38) Willard, H. H., Merrit, L. L. y Dean, J. A., idem.
- 39) Kane, P. F. and Larabee, G. B. CHARACTERIZATION OF SOLID SURFACES. Third Printing, Plenum Press, New York (1978)
- 40) Kane, P. F. and Larabee, G. B., idem
- 41) Kane, P. F. and Larabee, G. B., idem
- 42) Kant, A., Cali, J. P. and Thompson, H. D. DETERMINATION OF IMPURITIES IN SILICON BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS. Anal. Chem., 28 [12] 1867-71 (1956)
- 43) Kant, A., Cali, J. P. and Thompson, H. D., idem

BIBLIOGRAFIA

LIBROS

1) Bailar, J. C., et al. COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY. Vol 1, Board Pergamon Press, U. S. A. (1957)

2) Bemski, G. SEMICONDUCTORES. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Washington D. C. (1970)

3) Brauer, G. HANDBOOK OF PREPARATIVE INORGANIC CHEMISTRY. Vol. 1, Second edition, Academic Press, U. S. A. (1963)

4) Cannon Sneed, M. and Brasted, R. C. COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY. Vol seven, Second Printing, D. Van Nostrand Company Inc., U. S. A. (1958)

5) DICCIONARIO DE MATERIALES Y PROCESOS DE INGENIERIA. Ed. Labor, España (1970)

6) Furman, N. H. STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS. Vol. 1, Sixth edition, Robert E. Krieger Publishing Company, New York (1975)

7) Gmelin. GMEILINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE
ACHTE UNFLAGE. SILICIUM. Teil B, 15, Verlag Chemie G M B H.
Germany (1959)

8) Grove, A. S. PHYSICS AND TECHNOLOGY OF
SEMICONDUCTOR DEVICES. John Wiley & Sons, Inc., U. S. A.
(1967)

9) Kern, D. G. PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR.
Decimoséptima impresión. C. E. C. S. A., México (1984)

10) Kirk, R. E. and Othmer, D. F. ENCICLOPEDIA DE
TECNOLOGIA QUIMICA. Tomo 14, U. T. E. H. A., México (1963)

11) León López, E. G. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LOS
SEMICONDUCTORES. Colección Ciencia y Tecnología, ESIME, IPN,
Publicaciones Internacionales, S. A., México (1971)

12) Merck. THE MERCK INDEX. Tenth edition, Merck & Co.
Inc., U. S. A. (1983)

13) THE NEW ENCICLOPAEDIA BRITANNICA. Vol. 16, 15th
edition, Encyclopaedia Britannica Inc., U. S. A. (1974)

14) STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS. Vol. three,
Part B, Sixth edition, Van Nostrand Reinhold Company, U. S. A.
(1972)

15) Thorpe. ENCICLOPEDIA QUIMICA INDUSTRIAL. Vol. 6,
Parte 1, Sir Edward Thorpe, Ed. Labor, Barcelona (1923)

16) Ullman, F. ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL.
Sección 2, Tomo 3, Gustavo Gili Editor, Barcelona (1931)

17) Willard, H. H., Merrit, L. L. y Dean, J. A. METODOS
INSTRUMENTALES DE ANALISIS. Sexta impresión, C.E.C.S.A.,
México (1984)

ARTICULOS

1) Bloem, J. ORIENTATION DEPENDENT DESORPTION IN
CRYSTAL GROWTH FROM THE VAPOUR. J. Crystal Growth, 59, 650-52
(1982)

2) Claassen, W. A. P., et al. THE DEPOSITION OF SILICON
FROM SILANE IN A LOW PRESSURE HOT-WALL SYSTEM. J. Crystal
Growth, 57, 259-66 (1982)

3) Donley, M. and Rao, Y. K. COMPLEX HETEROGENEOUS
EQUILIBRIA IN VAPOUR PHASE CRYSTAL GROWTH SYSTEMS. J. Crystal
Growth, 59, 273-78 (1982)

4) Fair, R. B. OXIDATION, IMPURITY, DIFFUSION AND DEFECT GROWTH IN SILICON. AN OVERVIEW. J. Electrochem. Soc., 128 [6] 1360-67 (1981)

5) Farbert, M. and Srivastana, R. D. ENTHALPIES OF FORMATION OF SILANE CHLORIDES. J. Chem. Thermodynamics, 11, 939-44 (1979)

6) Hottier, F. and Cadoret, R. SURFACE PROCESS IN LOW PRESSURE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION. J. Crystal Growth, 52, 199-206 (1981)

7) Klykov, V. I. and Sheftal, N. N. DIAXIAL GROWTH OF SILICON AND GERMANIUM. J. Crystal Growth, 52, 687-91 (1981)

8) Langlais, F., Hottier, F. and Cadoret, R. CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF SILICON UNDER REDUCED PRESSURE IN A HOT WALL REACTOR: EQUILIBRIUM AND KINETICS. J. Crystal Growth, 56, 659-72 (1982)

9) Millet, E. J. PROGRESS IN THE ANALYSIS OF CRYSTALLINE SOLID. J. Crystal Growth, 48, 666-82 (1981)

10) Morrison, G. H. and Cosgrove, J. F. ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE IMPURITIES IN SILICON USING SCINTILLATION

SPECTROMETRY. Anal. Chem., 27 [5] 810-13 (1953)

11) Razouk, R. R., Liu, L. N. and Deal, B. E. KINETICS OF HIGH PRESSURE OXIDATION IN SILICON IN PYROGENIC STEAM. J. Electrochem. Soc., 128 [10] 2214-20 (1981)

12) Theuerer, H. C. PURIFICATION OF SiCl_4 BY ADSORPTION TECHNIQUES. J. Electrochem. Soc., 107 [1] 29-32 (1960)

13) Thompson, B. A., Strausse, B. M. and Leboeuf, M. B. GAMMA SPECTROMETRIC AND RADIOCHEMICAL ANALYSIS FOR IMPURITIES IN ULTRAPURE SILICON. Anal. Chem., 30 [6] 1023-27 (1958)

14) Yusa, A. and Yatsurugi, Y. ULTRAHIGH PURIFICATION OF SILANE FOR SEMICONDUCTOR SILICON. J. Electrochem. Soc., 122 [12] 1700-5 (1975)