

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 999**

51 Int. Cl.:
C01B 33/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870936 .5**
96 Fecha de presentación: **20.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2229342**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE ELEMENTOS, TALES COMO BORO, EN HALOGENOSILANOS, ASÍ COMO INSTALACIÓN PARA LA REALIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO.**

30 Prioridad:
14.01.2008 DE 102008004397

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.01.2012

73 Titular/es:
**Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**MÜH, Ekkehard;
RAULEDER, Hartwig y
SCHORK, Reinhold**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 371 999 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la disminución del contenido de elementos, tales como boro, en halógenosilanos, así como instalación para la realización del procedimiento

- 5 El invento se refiere a un procedimiento para la disminución del contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico, preferiblemente de boro y/o aluminio, en halógenosilanos de pureza técnica, para la preparación de halógenosilanos purificados, en particular de clorosilanos altísimamente puros. Además, el invento se refiere a una instalación para la realización de este procedimiento.

- 10 A partir del estado de la técnica se conocen dos procedimientos para la purificación de halógenosilanos, que se basan en la utilización del cloruro de trifenilmetilo en unión con otros compuestos formadores de complejos. Éstos son, por una parte, el procedimiento de múltiples etapas del documento de patente británica GB 975 000, en el que para la separación por destilación de impurezas que contienen fósforo en halógenosilanos, se añadían primeramente tetrahalogenuros de estaño y/o tetrahalogenuros de titanio para la formación de materiales precipitados sólidos. En la siguiente etapa se podía añadir cloruro de trifenilmetilo en un gran exceso al material
15 destilado obtenido, para la formación de materiales precipitados con sales de estaño o titanio así como con eventualmente otras impurezas presentes, entre las cuales se cuentan también boro, aluminio u otras impurezas. En la siguiente etapa se destilaba.

- A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 2006/054325 A2 se conoce un procedimiento de múltiples etapas para la preparación de tetracloruro de silicio de calidad electrónica (Si_{ieg}) o de triclorosilano a partir
20 de tetracloruro de silicio o triclorosilano de pureza técnica. Partiendo de tetracloruro de silicio y/o de triclorosilano de pureza técnica, entre otras, las impurezas que contienen boro (BCl_3) en una primera etapa, mediante la adición de difeniltiocarbazona y de trifenilclorometano se transforman en unos compuestos complejos que hierven a altas temperaturas y en la segunda etapa se eliminan mediante una destilación en columna, en la tercera etapa las impurezas que contienen cloruros de fósforo (PCl_3) y fósforo, las impurezas que contienen arsénico y aluminio y
25 otras impurezas metálicas se separan como residuos de destilación en una segunda destilación en columna. Se expone que para la separación de todas las impurezas es necesaria la utilización de ambos compuestos formadores de complejos, puesto que el trifenilclorometano permite la formación de compuestos complejos de un gran número de impurezas metálicas, con excepción del boro. Tan solo en una cuarta etapa se elimina por destilación el diclorosilano.

- 30 Es misión del presente invento desarrollar un procedimiento más sencillo y por consiguiente más rentable, así como una instalación para la preparación de halógenosilanos, en particular clorosilanos, altísimamente puros, que sean idóneos para la producción de silicio solar o en particular también para la producción de silicio para semiconductores.

- 35 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el procedimiento conforme al invento y la instalación conforme al invento, de un modo correspondiente a las características de las reivindicaciones 1 y 17 de la patente. Unas variantes preferidas de realización se describen en las reivindicaciones dependientes.

- Conforme al invento, se pone a disposición un procedimiento, que permite la preparación de halógenosilanos purificados a partir de halógenosilanos de pureza técnica, en el que se separan casi cuantitativamente los elementos del tercer grupo principal del sistema periódico (III PSE), en particular boro y/o aluminio. En particular se obtienen
40 halógenosilanos altísimamente puros.

Es objeto del invento un procedimiento para la disminución del contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico, en particular del contenido de boro y/o aluminio, en halógenosilanos de pureza técnica, para la preparación de halógenosilanos purificados, que comprende las siguientes etapas:

- 45 a) Reunión de los halógenosilanos que se han de purificar con el cloruro de trifenilmetilo para la formación de compuestos complejos difícilmente solubles en halógenosilanos, y
- b) obtención de halógenosilanos purificados mediante separación de los complejos difícilmente solubles que se han formado, mediante una acción mecánica o respectivamente mediante medidas técnicas mecánicas.

- 50 Antes de la separación de los compuestos complejos mediante medidas técnicas mecánicas, la mezcla de reacción se puede tratar térmicamente, por ejemplo calentar, con el fin de coagular en primer lugar los compuestos complejos que por regla general resultan en forma floculenta, de manera tal que ellos se puedan separar con facilidad. De manera preferida se obtienen halógenosilanos altísimamente puros. Después de la separación de los compuestos complejos precipitados se puede hacer seguir una etapa de destilación, con el fin de purificar todavía más los halógenosilanos. Como una acción mecánica o respectivamente como medidas técnicas mecánicas se entiende(n) las siguientes medidas técnicas tales como filtración, sedimentación, decantación, desnatado (despumación) y/o

centrifugación, siendo preferida la filtración. Estas medidas técnicas se pueden llevar a cabo de una manera discontinua o también continua.

De acuerdo con una forma de realización, el procedimiento conforme al invento se puede realizar de tal manera que la etapa (a), es decir la reunión de los halógenosilanos que se han de purificar con el cloruro de trifenilmetilo para la formación de los compuestos complejos, se efectúa en un dispositivo destinado a la formación de compuestos complejos (2), a partir del cual los halógenosilanos y los compuestos complejos se transfieren parcialmente a una unidad de separación (3), en particular a una unidad de separación (3) dispuesta por separado, destinada a la separación de los compuestos complejos en la etapa (b). De acuerdo con este modo de realización del procedimiento, por lo tanto, la etapa (a) se efectúa por separado con respecto de la etapa (b), en particular de un modo separado en el espacio. En esta unidad de separación (3) se efectúa luego la separación, preferiblemente en primer lugar mediante una acción mecánica, y eventualmente se puede hacer seguir una destilación de los halógenosilanos, con el fin de obtener halógenosilanos altamente puros, de manera preferida tetraclorosilano, triclorosilano y/o diclorosilano altamente puros. Conforme al invento, las etapas (a) y (b) se incorporan en un procedimiento continuo para la preparación de halógenosilanos altísimamente puros, partiendo preferiblemente de una conversión química de silicio metalúrgico.

La ventaja de esta forma de realización del procedimiento está basada en el hecho de que la operación de formación de compuestos complejos está separada con respecto de la operación de separación y de este modo la operación de separación de elementos del tercer grupo principal, tales como boro y/o aluminio o respectivamente compuestos que contienen éstos, se puede integrar en un procedimiento global continuo. Esto se puede realizar por ejemplo de tal manera que por lo menos un dispositivo 2 para la formación de compuestos complejos, preferiblemente varios dispositivos 2 conectados en paralelo, esté(n) asociado(s) con una unidad de separación 3. El dispositivo o respectivamente los dispositivos 2 para la formación de compuestos complejos se puede(n) llenar o atravesar con halógenosilanos por ejemplo por tandas (de una manera discontinua) o de una manera continua – reactor por tandas o reactor tubular -, el contenido de elementos del tercer grupo principal, tales como boro, y eventualmente de otras impurezas se puede determinar analíticamente. A continuación, los halógenosilanos que se han de purificar se reúnen con el cloruro de trifenilmetilo, preferiblemente con un exceso ligero de $\leq 20\%$ en moles, de manera especialmente preferida de $\leq 10\%$ en moles, de manera muy especialmente preferida de $\leq 5\%$ en moles o menos, en relación con la impurificación con elementos del tercer grupo principal del PSE.

En tal caso, la mezcla de reacción resultante puede ser homogeneizada, con el fin de garantizar una completa formación de compuestos complejos, por ejemplo de los compuestos que contienen boro. La homogeneización se puede efectuar mediante agitación o dentro del reactor tubular mediante formación de turbulencia (arremolinamiento). A continuación, los halógenosilanos y eventualmente los compuestos complejos se transfieren a la unidad de separación 3. Allí siguen ventajosamente en primer lugar una separación de los compuestos complejos difícilmente solubles con medidas técnicas mecánicas y eventualmente a continuación un tratamiento por destilación de los halógenosilanos purificados, con el fin de obtener halógenosilanos altísimamente puros.

Mediante las formaciones de compuestos complejos llevadas a cabo en paralelo, de manera discontinua, semicontinua o continua (etapa a) y la subsiguiente separación de los halógenosilanos, el procedimiento conforme al invento se puede integrar en un procedimiento global continuo para la preparación de halógenosilanos altísimamente puros partiendo de una hidrohalogonación de silicio metalúrgico.

Los elementos del tercer grupo principal del sistema periódico (IIIa PSE) que son relevantes para el procedimiento, cuyo contenido en los halógenosilanos de pureza técnica se ha de disminuir, son en particular boro o aluminio, así como compuestos que contienen boro y/o aluminio, que son condicionados por el proceso de tratamiento. En general, el cloruro de trifenilmetilo puede formar compuestos complejos con todos los típicos ácidos de Lewis. Éstos, junto al boro y el aluminio pueden ser también estaño, titanio, vanadio y/o antimonio o compuestos que contienen estos metales ajenos (extraños).

En unas convenientes variantes de realización, el procedimiento conforme al invento se puede llevar de las más diferentes maneras. Así, después de la reunión de los halógenosilanos con el cloruro de trifenilmetilo, se puede efectuar primeramente una separación mediante medidas técnicas mecánicas de los compuestos complejos difícilmente solubles, por ejemplo coagulados, tal como por ejemplo por filtración o centrifugación. Antes de la separación mecánica puede ser ventajoso un tratamiento térmico, por una parte se puede calentar la mezcla de reacción, con el fin de coagular los compuestos complejos difícilmente solubles y de esta manera hacerlos separables con mayor facilidad y/o la mezcla de reacción se enfría con el fin de disminuir aun más la solubilidad de los compuestos complejos. Por ejemplo, la mezcla de reacción se puede enfriar a aproximadamente 0°C o a unas temperaturas comprendidas entre 10°C y -40°C , para luego llevar a cabo la separación de los compuestos complejos. Después de la separación mediante medidas técnicas mecánicas puede hacerse seguir una purificación por destilación de los halógenosilanos. Por ejemplo, una destilación por evaporación súbita a través de un evaporador tubular o de una columna de camino corto. Usualmente la purificación por destilación, por ejemplo de los halógenosilanos tetracloruro de silicio y/o triclorosilano, se efectúa a través de una columna con una temperatura en la parte superior (cabeza) de aproximadamente $31,8^{\circ}\text{C}$ y $56,7^{\circ}\text{C}$ y una presión de 1.013,25 hPa o 1.013,25

milibares absolutos (mbar_{abs}). A unas presiones más altas o más bajas, la temperatura en la cabeza se modifica de una manera correspondiente. Los compuestos de bajo punto de ebullición se pueden destilar convenientemente bajo una presión elevada.

5 Dependiendo de cual sea el posterior sector de uso de los halógenosilanos purificados obtenidos, de manera preferida de los halógenosilanos altísimamente puros, ya es suficiente la sola separación de los compuestos complejos difícilmente solubles mediante medidas técnicas mecánicas. Esto puede realizarse de manera preferida mediante una filtración en una o dos veces. El contenido de boro en los halógenosilanos altísimamente puros que se han obtenido es en particular de $\leq 50 \mu\text{g/kg}$, de manera preferida de $\leq 20 \mu\text{g/kg}$ y de manera especialmente preferida de $\leq 5 \mu\text{g/kg}$ de boro por cada kilogramo de halógenosilano.

10 El procedimiento conforme al invento, que comprende las etapas (a) y (b), puede ser incorporado en un procedimiento continuo para la preparación de halógenosilanos altísimamente puros, partiendo en particular de una hidrohalogenación de silicio metalúrgico.

15 Como halógenosilanos se entienden de manera preferida clorosilanos y/o bromosilanos, prefiriéndose de manera especial el tetracloruro de silicio, el triclorosilano y/o mezclas de estos silanos, eventualmente con otros silanos halogenados, tales como diclorosilano y/o monoclorosilano. Por lo tanto, el procedimiento es generalmente bien apropiado para la disminución del contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico en halógenosilanos, cuando la solubilidad de los compuestos complejos formados es correspondientemente pequeña y/o estos compuestos tienen un punto o respectivamente intervalo de ebullición comparable al de los halógenosilanos, o pasarían como un azeótropo con los halógenosilanos. Los compuestos que contienen elementos del tercer grupo principal del sistema periódico, por lo tanto, se pueden separar por destilación en parte solo con dificultades o no se pueden separar en absoluto con respecto de los halógenosilanos. Como punto de ebullición, que está situado en la región del punto de ebullición de un halógenosilano, se considera un punto de ebullición que está situado en la región de $\pm 20^\circ\text{C}$ del punto de ebullición de uno de los halógenosilanos a la presión normal (aproximadamente 1.013,25 hPa ó 1.013,25 mbar).

25 Convenientemente, el procedimiento se puede usar también para la purificación de tetrabromosilano, tribromosilano y/o mezclas de halógenosilanos. Por lo general en los halógenosilanos cada halógeno puede ser seleccionado, independientemente de otros átomos de halógeno, entre el conjunto formado por flúor, cloro, bromo o yodo, de manera tal que por ejemplo pueden estar contenidos también halógenosilanos mixtos tales como $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2\text{F}$ o SiBr_2ClF . Junto a estos compuestos preferentemente monómeros, sin embargo, pueden disminuirse correspondientemente en cuanto a su contenido de boro también unos compuestos dímeros o de peso molecular más alto, tales como hexaclorodisilano, decaclorotetrasilano, octaclorotrisilano, pentaclorodisilano, tetraclorodisilano así como mezclas líquidas que contienen halógenosilanos monómeros, dímeros, oligómeros y/o polímeros lineales, ramificados y/o cíclicos.

35 Como halógenosilanos de pureza técnica se entienden unos halógenosilanos impurificados, en particular unos halógenosilanos cuyo contenido de halógenosilanos es de $\geq 97\%$ en peso y que tienen un cierto contenido de elementos del tercer grupo principal, en particular el contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico está situado en cada caso en hasta 0,1 % en peso, por ejemplo el contenido está situado entre $\leq 0,1\%$ en peso y $\geq 100 \mu\text{g/kg}$ de cada elemento. De manera preferida ellos tienen por lo menos un contenido de 99,00 % en peso, por ejemplo un contenido de por lo menos 99,9 % en peso del o de los halógenosilanos deseados y están impurificados con elementos del tercer grupo principal de acuerdo con la anterior definición. Por ejemplo, la composición puede tener un contenido de 97,5 % en peso de tetracloruro de silicio y de 2,2 % en peso de triclorosilano (HSiCl_3), o alrededor de 85 % en peso de SiCl_4 y 15 % en peso de HSiCl_3 , o también hasta 99,0 % en peso de tetracloruro de silicio.

45 Como halógenosilanos purificados se consideran los halógenosilanos técnicos cuyo contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico se ha disminuido después de haber llevado a cabo el procedimiento.

50 Como halógenosilanos altísimamente puros se consideran los halógenosilanos con un contenido de halógenosilanos de $\geq 99,9\%$ en peso, de manera preferida de 99,99 % en peso de un halógenosilano, y en particular con una impurificación máxima en cada caso con un elemento del tercer grupo principal del PSE, en particular de compuestos que contienen boro así como también aluminio, de $\leq 50 \mu\text{g/kg}$ en relación con el elemento por cada kilogramo del halógenosilano, en particular de $\leq 25 \mu\text{g/kg}$, de una manera preferida de $\leq 20 \mu\text{g/kg}$, $\leq 15 \mu\text{g/kg}$ o $\leq 10 \mu\text{g/kg}$, siendo especialmente preferida una impurificación de $\leq 5 \mu\text{g/kg}$, $\leq 2 \mu\text{g/kg}$ o $\leq 1 \mu\text{g/kg}$ de cada uno de los elementos en el halógenosilano, conforme al invento en cada caso de boro y aluminio.

55 Los compuestos que contienen boro son por ejemplo tricloruro de boro o ésteres de boro. En general, todos los compuestos que contienen boro, preparados en el caso de la síntesis de los halógenosilanos o conjuntamente arrastrados en el proceso, son disminuidos hasta llegar a un contenido residual en particular de $\leq 20 \mu\text{g/kg}$, de manera preferida de $\leq 5 \mu\text{g/kg}$, $\leq 2 \mu\text{g/kg}$, de manera especialmente preferida hasta $\leq 1 \mu\text{g/kg}$ de boro por cada kilogramo de halógenosilano. En general, el boro y/o un compuesto que contiene boro se puede disminuir en un 50

hasta 99,9 % en peso dependiendo de su concentración de partida. Lo correspondiente es válido para el aluminio o para los compuestos que contienen aluminio. Un compuesto típico que contiene aluminio es el AlCl_3 .

Conforme al invento, en la etapa a) del procedimiento se añade de manera preferida el compuesto formador de complejos cloruro de trifenilmetilo en una cantidad tal que se sobrepasa el producto de solubilidad del o de los compuestos complejos formados de un elemento del tercer grupo principal del sistema periódico (IIIa PSE), en particular el de los compuestos que contienen este elemento, de manera especialmente preferida el de los compuestos que contienen boro y/o aluminio, con cloruro de trifenilmetilo, y se forma un material precipitado a base del o de los compuestos complejos. En este caso es especialmente preferido que la cantidad del cloruro de trifenilmetilo añadido se dimensione de tal manera que este compuesto se añada solamente en un pequeño exceso de aproximadamente ≤ 20 % en moles, en particular de ≤ 10 % en moles, de manera especialmente preferida de ≤ 5 % en moles, en relación con la impurificación con elementos del tercer grupo principal del sistema periódico.

Por lo tanto, antes de la reunión con el cloruro de trifenilmetilo se debería de determinar el contenido de impurezas en los halógenosilanos de pureza técnica, en particular el contenido de los elementos del grupo IIIa del PSE y eventualmente de otras impurezas, que forman con el cloruro de trifenilmetilo unos compuestos complejos difícilmente volátiles y/o difícilmente solubles. Éstos son, en particular, los compuestos que contienen boro y/o aluminio que más arriba se han expuesto. La determinación del contenido se puede efectuar por ejemplo mediante una ICP-MS (espectrometría de masas con una fuente de plasma de acoplamiento inductivo). Dependiendo de los contenidos de estos elementos (IIIa PSE) y/o eventualmente de otras impurezas, que reaccionan con el cloruro de trifenilmetilo, se puede determinar entonces la cantidad necesaria del cloruro de trifenilmetilo.

Hasta ahora, en el estado de la técnica se añadía el cloruro de trifenilmetilo en un manifiesto exceso con respecto a los compuestos de boro contenidos. De acuerdo con el procedimiento conforme al invento, la necesaria cantidad del cloruro de trifenilmetilo se puede adaptar al grado de impurificación. De esta manera, la cantidad añadida del cloruro de trifenilmetilo se puede adaptar, de un modo protector del medio ambiente, por ejemplo con mayor exactitud al producto de solubilidad de los compuestos complejos de boro difícilmente solubles. Para la mejor comprensión del modo de proceder se ha de remitir a las explicaciones en los Ejemplos de aplicación.

La adición del cloruro de trifenilmetilo en la etapa a) del procedimiento se puede efectuar por adición dosificada en una sola vez o también de un modo escalonado. En tal caso, dependiendo del tipo de la instalación o de la realización del procedimiento, la adición se puede efectuar como un material sólido o también en estado disuelto en un disolvente. Como disolventes se pueden utilizar disolventes inertes, de alto punto de ebullición, o preferiblemente un halógenosilano altísimamente puro, tal como tetracloruro de silicio y/o triclorosilano. De esta manera, la adición del cloruro de trifenilmetilo se puede dosificar con mucha exactitud y se puede conseguir una buena mezcladura a fondo en un breve período de tiempo.

Al mismo tiempo que o después de la reunión de los halógenosilanos de pureza técnica con el cloruro de trifenilmetilo en la etapa de procedimiento a), la mezcla de reacción se puede tratar térmicamente. El tratamiento térmico, tal como se ha expuesto al comienzo, puede consistir en calentar, por ejemplo para la coagulación de los compuestos complejos floculentos y/o para la compleción de la reacción. Alternativamente, la mezcla de reacción primeramente se puede calentar y a continuación enfriar, con el fin de completar eventualmente la reacción y a continuación disminuir más aun la solubilidad de los compuestos complejos. Los compuestos complejos precipitados son separados luego a partir de la mezcla de reacción enfriada.

Se calienta de manera preferida a unas temperaturas del baño de 30°C a 100°C , de manera preferida comprendidas entre 50°C y 85°C , en este caso el material precipitado floculento se coagula en común crecientemente y flota por arriba sobre el halógenosilano. Seguidamente se enfría de manera preferida sin agitación y se separa por filtración, se desnata, se centrifuga o se decanta. De acuerdo con una alternativa del procedimiento, el material precipitado coagulado puede ser separado por decantación en una primera etapa y la mezcla de reacción se somete a una filtración tan solo en una siguiente etapa. De esta manera, se puede aumentar el período de tiempo en estado útil del filtro. De acuerdo con una forma de realización, la reunión con el cloruro de trifenilmetilo puede efectuarse mediando agitación, eventualmente seguida por un calentamiento de la mezcla de reacción, en particular sin agitar, al que puede seguir el enfriamiento de la mezcla de reacción, en particular sin agitar. Seguidamente puede efectuarse una separación de los compuestos complejos mediante medidas técnicas mecánicas.

Como medios de filtración entran en consideración en el procedimiento conforme al invento en particular filtros de membranas o absolutos con unos diámetros medios de poros de ≤ 100 μm . Se prefieren unos medios de filtración con unos diámetros medios de poros de ≤ 10 μm o ≤ 1 μm , siendo especialmente preferidos los medios de filtración con unos diámetros de poros de $\leq 0,2$ μm . Unos diámetros de poros más pequeños, tales como los de $\leq 0,10$ μm o mejor de $\leq 0,05$ μm , en particular de $\leq 0,02$ μm , se pueden emplear asimismo, habiéndose de tomar en consideración las presiones o las pérdidas de presión que se han de usar crecientemente durante la filtración.

Dependiendo de la realización del procedimiento, el tratamiento conforme al invento de los halógenosilanos puede precisar en primer lugar una cuidadosa desecación del cloruro de trifenilmetilo, con el fin de reprimir una hidrólisis de

los halógenosilanos que se han de purificar, cuando está prevista una separación puramente mecánica de los compuestos complejos difícilmente solubles, en particular de los compuestos complejos que contienen boro, que se han formado. A continuación, los halógenosilanos se reúnen con el cloruro de trifenilmetilo secado bajo una atmósfera de un gas protector, y eventualmente se agita. De una manera más apropiada sigue a continuación un tratamiento térmico bajo una presión normal a lo largo de varias horas. Usualmente, la mezcla de reacción es tratada durante un período de tiempo comprendido entre 5 minutos hasta 10 horas, por regla general hasta de una hora. La recuperación o la separación para la preparación de los halógenosilanos purificados se efectúa por regla general mediante filtración, centrifugación y/o decantación. La realización del procedimiento puede efectuarse, según las necesidades, de una manera discontinua o continua. En el caso de un posterior tratamiento por destilación de los halógenosilanos no perturba la humedad, en particular una pequeña cantidad de humedad residual, puesto que se forman de manera preferida unos productos de hidrólisis, que hierven a una temperatura más elevada, de compuestos que contienen boro, los cuales se pueden separar por destilación.

Los Ejemplos 1a hasta 1d muestran que para la disminución del contenido de boro directamente después de la adición del cloruro de trifenilmetilo se puede efectuar la separación mecánica de los compuestos complejos difícilmente solubles. Un cierto período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción no conduce a ninguna disminución adicional del contenido de boro en los halógenosilanos purificados, en particular en los halógenosilanos altísimamente puros. Asimismo, no se necesita indispensablemente un tratamiento térmico de la mezcla de reacción en el sentido de un calentamiento con el fin de completar la reacción, realizándose sin embargo que el calentamiento conduce a una ventajosa coagulación de los materiales precipitados, que se pueden separar mecánicamente con mayor facilidad.

Los halógenosilanos purificados preparados de este modo, en particular los halógenosilanos altísimamente puros, de manera preferida el tetracloruro de silicio y/o el triclorosilano altísimamente puros, se pueden utilizar para la producción de capas epitácticas, para la producción de silicio destinado a la producción de lingotes mono-, multi- o policristalinos o de obleas para la producción de celdas solares o para la producción de silicio altísimamente puro para la utilización en la industria de los semiconductores, por ejemplo en piezas componentes electrónicas, o también en la industria farmacéutica para la producción de SiO_2 , para la producción de conductores de ondas luminosas (guías de ondas) o de otros compuestos que contienen silicio.

Es objeto del invento además una instalación (1) así como también su utilización para la disminución del contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico (IIIa PSE), en particular del contenido de boro y/o de aluminio, en halógenosilanos de pureza técnica, para la preparación de halógenosilanos purificados, que comprende un dispositivo para la formación de complejos (2) de compuestos de estos elementos, con el que está asociado en particular un dispositivo dosificador, y una unidad de separación (3) asociada con el dispositivo para la formación de compuestos complejos, en particular la unidad de separación (3) comprende un dispositivo que, mediante una acción mecánica o mediante medidas técnicas mecánicas sobre los halógenosilanos, separa los compuestos complejos precipitados (un material precipitado). El dispositivo para la formación de compuestos complejos (2) y la unidad de separación se pueden unir entre sí directamente. Por ejemplo, el dispositivo (2), un reactor, se puede conectar directamente a una unidad de separación (3), por ejemplo un filtro. De manera preferida, con la instalación se pueden obtener halógenosilanos altísimamente puros.

En una instalación (1) alternativa conforme al invento, la unidad de separación (3) está dispuesta detrás corriente abajo de por lo menos un dispositivo para la formación de compuestos complejos (2), en particular la unidad de separación (3) está separada con respecto del dispositivo para la formación de compuestos complejos (2). Esto permite una integración de la instalación (1) en una instalación global para la preparación de halógenosilanos altísimamente puros partiendo de una hidrohalogenación de silicio metalúrgico, por ejemplo en una instalación global que trabaja de una manera continua. En este caso, el dispositivo para la formación de compuestos complejos (2) puede tener unos reactores conectados en paralelo y/o en serie, tales como reactores por tandas y/o tubulares, destinados a la formación de compuestos complejos y la homogeneización semicontinuas o continuas de la mezcla de reacción, corriente abajo de las cuales está asociada una unidad de separación (3) destinada a la separación de los halógenosilanos con respecto de los compuestos complejos. La unidad de separación (3) comprende conforme al invento por lo menos un dispositivo que, mediante una acción mecánica sobre los halógenosilanos, separa un material precipitado de los compuestos complejos, y eventualmente una unidad de destilación, con la que están asociados un alambique de destilación, una columna o un evaporador tubular y por lo menos un colector de destilación.

Una unidad de separación (3) conforme al invento abarca en particular por lo menos una unidad de filtración, una unidad de decantación, un dispositivo para el desnatado de materiales precipitados flotantes y/o para la separación de materiales precipitados sedimentados, una unidad de centrifugación / centrifugadora, y eventualmente una unidad de destilación. Igualmente, la unidad de separación (3), junto a una unidad de filtración, una unidad de decantación, un dispositivo para el desnatado y/o una centrifugadora, puede tener corriente abajo una columna de destilación o un evaporador tubular, así como en particular un alambique de destilación asociado y por lo menos un colector de destilación para la recogida de los halógenosilanos altísimamente puros, en particular para la recogida fraccionada de los halógenosilanos altísimamente puros. Conforme al invento, varias unidades de separación pueden estar

conectadas en paralelo o en serie y/o pueden estar dispuestas en una combinación de una conexión en serie y de una conexión en paralelo. Convenientemente se pueden combinar entre sí también diferentes unidades de separación, por ejemplo una centrifugadora con un filtro conectado a continuación.

- 5 Como filtros se pueden utilizar materiales sinterizados con una apropiada estabilidad química, filtros de membranas y cartuchos de filtro que se basan en materiales poliméricos y eventualmente fibrosos, cartuchos de filtro enrollados, filtros de tejido de telar, filtros de cinta transportadora, así como todas las formas apropiadas de realización de filtros.

- 10 La unidad de filtración tiene conforme al invento unos medios de filtración con unos diámetros medios de poros de $\leq 100 \mu\text{m}$. Se prefieren unos medios de filtración con unos diámetros medios de poros de $\leq 10 \mu\text{m}$ o $\leq 1 \mu\text{m}$, siendo especialmente preferidos unos medios de filtración con unos diámetros medios de poros de $\leq 0,20 \mu\text{m}$. Se pueden emplear asimismo unos diámetros de poros más pequeños, tales como los de $\leq 0,10 \mu\text{m}$ o mejor de $\leq 0,05 \mu\text{m}$, en particular los de $\leq 0,02 \mu\text{m}$, habiéndose de considerar para los aparatos las presiones o las pérdidas de presión que se han de usar crecientemente durante la filtración.

- 15 Los medios de filtración deberían ser en general químicamente estables frente a los halógenosilanos que se han de purificar así como también frente a los productos de hidrólisis que aparecen eventualmente. Como medios de filtración entran en consideración en particular materiales inorgánicos y/o materiales orgánicos inertes, por ejemplo metales, carbón activo, zeolitas, silicatos así como ciertos polímeros, tales como por ejemplo fluorocarbonos poliméricos tales como un PTFE (poli(tetrafluoretileno)), un PFA (polímero fluorado sustituido con perfluoroalcoxi (PFA)), o unos polímeros orgánicos, tales como un PP (polipropileno), un PE (polietileno), una PA (una poliamida). Se prefiere especialmente un filtro a base de una mezcla de un PTFE y un PFA.

- 20 Si la unidad de separación (3) tiene una columna de destilación, ésta por regla general será una columna de destilación, junto a cuya cabeza se recuperan las fracciones de productos purificadas por destilación de los halógenosilanos altísimamente puros, tales como tetracloruro de silicio y/o triclorosilano, mientras que los compuestos complejos solubles y/o difícilmente volátiles permanecen en el alambique de destilación. La instalación se puede hacer funcionar en un trabajo por tandas o de un modo continuo.

- 25 La instalación (1) puede ser en tal caso una parte componente de una instalación de mayor tamaño, que sirve para la preparación de halógenosilanos altísimamente puros partiendo de silicio metalúrgico, en particular, la instalación (1) está asociada con una instalación global que comprende un reactor para la conversión química de silicio metalúrgico.

- 30 Los siguientes Ejemplos explican con mayor detalle el procedimiento conforme al invento, sin restringir el invento a estos Ejemplos.

Ejemplos

- 35 Determinación del contenido de boro: La preparación previa de las muestras y la medición de las muestras se efectuaron de un modo habitual para el experto en analítica, siendo hidrolizada la muestra con agua desmineralizada y siendo separado por fluoración el material hidrolizado mediante ácido fluorhídrico (suprapur). El residuo se recogió en agua desmineralizada y se determinó el contenido de los elementos mediante una ICP-MS (ELAN 6000 Perkin Elmer).

Ejemplo 1

Preparación de la solución original

- 40 199,9 g de tetracloruro de silicio se reunieron con 0,010 g de cloruro de trifenilmetilo en un matraz de vidrio con un suplemento superpuesto provisto de septos (suspensión acuosa al 0,005 %). Una parte del material precipitado formado inmediatamente se deposita después de aproximadamente 10 minutos como un sedimento, mientras que el líquido sobrenadante permaneció de color amarillo y turbio.

Ejemplo 1a

- 45 Se preparó una suspensión de acuerdo con el Ejemplo 1 e inmediatamente después de la adición del compuesto formador de complejos se efectuó una filtración mediante un suplemento superpuesto de filtro Minisart® de $0,45 \mu\text{m}$. Puesto que el material precipitado era de partículas muy finas, se filtró dos veces. La filtración se llevó a cabo con una jeringa que tenía una capacidad de 10 ml. El material filtrado obtenido era ligeramente amarillento y presentaba solamente un débil enturbiamiento.

Ejemplo 1b

Se preparó una suspensión de acuerdo con el Ejemplo 1 y a los 15 minutos después de la adición del compuesto formador de complejos se efectuó una filtración con el suplemento superpuesto de filtro Minisart® de 0,45 µm junto a una jeringa que tenía una capacidad de 10 ml. A causa del fino material precipitado se filtró dos veces. El material filtrado obtenido era ligeramente amarillento y presentaba solamente un débil enturbiamiento.

Ejemplo 1c

A los 30 minutos después de la adición del compuesto formador de complejos para la formación de una suspensión de acuerdo con el Ejemplo 1 se efectuó una filtración con un suplemento superpuesto de filtro Minisart® de 0,45 µm junto a una jeringa que tenía una capacidad de 10 ml. A causa del fino material precipitado se filtró dos veces. El material filtrado obtenido era ligeramente amarillento y presentaba solamente un débil enturbiamiento.

Tabla 1

Contenido de boro de acuerdo con los Ejemplos 1, 1a, 1b y 1 c

	Contenido de boro en µg/kg
Solución original (1)	214
Filtración directamente después de la adición (1a) del compuesto formador de complejos (cloruro de trifenilmetilo)	16
Filtración a los 15 minutos después de la adición del compuesto formador de complejos (1b)	18
Filtración a los 30 minutos después de la adición del compuesto formador de complejos (1c)	18

Ejemplo 1d

Se preparó una suspensión de acuerdo con el Ejemplo 1 y se filtró dos veces con un suplemento superpuesto de filtro Minisart® de 0,2 µm junto a una jeringa que tenía una capacidad de 10 ml. El material filtrado obtenido de esta manera era transparente e incoloro. El contenido de boro de la solución original se pudo disminuir desde originalmente 214 µg/kg hasta 17 µg/kg.

El contenido de boro se pudo disminuir mediante una subsiguiente destilación por evaporación súbita hasta llegar a un contenido situado por debajo de 5 µg/kg después de la destilación.

La destilación se efectuó bajo una atmósfera de nitrógeno y mediando agitación constante mediante un agitador magnético. La aportación de la temperatura se efectuó a través de un baño de aceite con regulación de la temperatura. La temperatura del baño durante la destilación fue de aproximadamente 80°C y la temperatura en el alambique de destilación hacia el final de la destilación fue hasta de 60°C. El punto de ebullición del tetracloruro de silicio estaba en situado en aproximadamente 57°C a la presión normal.

La instalación conforme al invento se explica a continuación con mayor detalle con ayuda del Ejemplo de realización representado esquemáticamente en la Figura 1. Representa:

la Figura 1: una representación esquemática de una instalación con una unidad de separación mecánica.

La instalación (1) representada en la Figura 1 para la disminución del contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico en halógenosilanos se produce a base de un material estable frente a las condiciones de la reacción, por ejemplo a base de una aleación de acero inoxidable. La instalación (1) comprende un dispositivo (2) para la formación de complejos de compuestos que contienen estos elementos y una unidad de separación (3) asociada con el dispositivo (2). El dispositivo para la formación de compuestos complejos (2) es por regla general un reactor, éste puede ser un reactor de caldera o un reactor tubular, con el que está asociada una unidad de separación (3). Como más arriba se ha expuesto, esta unidad de separación (3) puede tener una unidad de filtración y eventualmente una unidad de destilación. La unidad de separación (3) en la Figura 1 es un filtro y está dispuesta corriente abajo del dispositivo para la formación de compuestos complejos (2). La unidad de filtración o un haz de unidades de filtración se pueden disponer inmediatamente por debajo del reactor, con el fin de hacer útil la altura geodésica de la mezcla de reacción en el reactor.

En la Figura 1 la instalación (1) está provista de una conducción de aportación (2.1), a través de la cual se conducen los halógenosilanos de pureza técnica al dispositivo para la formación de compuestos complejos (2), y a través de otra conducción de aportación (2.2) se puede añadir cloruro de trifenilmetilo. La mezcla de reacción formada se

puede conducir luego a través de un filtro a la unidad de separación (3), con el fin de obtener un halógenosilano purificado (3.1). En (3.2) se pueden eliminar los compuestos complejos separados por adición del cloruro de trifenilmetilo.

- 5 Alternativamente la unidad de separación (3) puede tener adicionalmente una unidad de destilación, teniendo la unidad de destilación un alambique de destilación, una columna (columna de rectificación) con por lo menos una etapa de separación o un evaporador tubular y por lo menos un colector de destilación para la recogida en cada caso de un halógenosilano altísimamente puro (no dibujado). Para la dosificación exacta de la cantidad del cloruro de trifenilmetilo, con el dispositivo de formación de compuestos complejos (2) puede estar asociado un dispositivo de dosificación (no dibujado).

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la disminución del contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico en halógenosilanos de pureza técnica para la preparación de halógenosilanos purificados, que comprende las siguientes etapas,

5 a) reunión de los halógenosilanos que se han de purificar con el cloruro de trifenilmetilo para la formación de compuestos complejos difícilmente solubles en halógenosilanos, y
b) obtención de halógenosilanos purificados mediante separación de los compuestos complejos difícilmente solubles que se han formado, mediante una acción mecánica.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
10 caracterizado porque la separación de los compuestos complejos se efectúa mediante centrifugación, desnatado (despumación), decantación, sedimentación y/o filtración.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque
15 la etapa (a), es decir la reunión de los halógenosilanos que se han de purificar con el cloruro de trifenilmetilo para la formación de los compuestos complejos, se efectúa en un dispositivo (2) para la formación de compuestos complejos, a partir de la cual los halógenosilanos y los compuestos complejos se transfieren por lo menos parcialmente a una unidad de separación (3), destinada a la separación de los compuestos complejos en la etapa (b).
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque las etapas (a) y (b) son incorporadas en un procedimiento continuo para la preparación de halógenosilanos altísimamente puros.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque se disminuye el contenido de boro y/o de aluminio.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque
30 los halógenosilanos corresponden a clorosilanos, correspondiendo los halógenosilanos preferiblemente a tetraclorosilano y/o triclorosilano.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque
35 caracterizada porque se determina el contenido de impurezas en los halógenosilanos de pureza técnica, que forman compuestos complejos con el cloruro de trifenilmetilo.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque
40 en la etapa a) del procedimiento el cloruro de trifenilmetilo se añade en una cantidad tal que se sobrepasa el producto de solubilidad del o de los complejos formados de compuestos de los elementos del tercer grupo principal del sistema periódico con cloruro de trifenilmetilo, y se forma un material precipitado de los compuestos complejos, siendo añadido el cloruro de trifenilmetilo de manera escalonada preferiblemente en la etapa a) de procedimiento.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque
45 en la etapa a) del procedimiento, simultáneamente con o después de la reunión con el cloruro de trifenilmetilo la mezcla de reacción, se trata térmicamente.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque
la filtración se efectúa con unos medios de filtración que tienen un diámetro medio de poros de $\leq 100 \mu\text{m}$.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque se obtienen halógenosilanos altísimamente puros, obteniéndose de manera preferida unos halógenosilanos altísimamente puros con un contenido en cada caso de uno de los elementos del tercer grupo principal del sistema periódico de $\leq 50 \mu\text{g/kg}$.

- 5 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado porque a la separación mecánica de los compuestos complejos le sigue por lo menos una destilación y se obtienen halógenosilanos altamente puros, obteniéndose de manera preferida tetraclorosilano, triclorosilano y/o diclorosilano altamente puros.
- 10 13. Instalación (1) destinada a la disminución del contenido de elementos del tercer grupo principal del sistema periódico en halógenosilanos de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende por lo menos un dispositivo (2) para la formación de complejos de compuestos que contienen estos elementos y una unidad de separación (3) asociada con el dispositivo, comprendiendo la unidad de separación (3) un dispositivo que, mediante una acción mecánica sobre los halógenosilanos, separa un material precipitado de los compuestos complejos.
- 15 14. Instalación de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque la unidad de separación (3) está conectada detrás corriente abajo de por lo menos un dispositivo (2) para la formación de compuestos complejos.
- 20 15. Instalación de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, caracterizada porque la unidad de separación (3) tiene una unidad de centrifugación, una unidad de decantación y/o una unidad de filtración y eventualmente una unidad de destilación, teniendo la unidad de destilación de manera preferida un alambique de destilación, una columna y por lo menos un colector de destilación.
- 25 16. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 hasta 15, caracterizada porque con el dispositivo (2) para la formación de compuestos complejos está asociado un dispositivo de dosificación.
17. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 hasta 16, caracterizada porque la instalación (1) está asociada con una instalación global que comprende un reactor para la conversión química de silicio metalúrgico.
18. Utilización de la instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 hasta 17 para la realización de un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12.

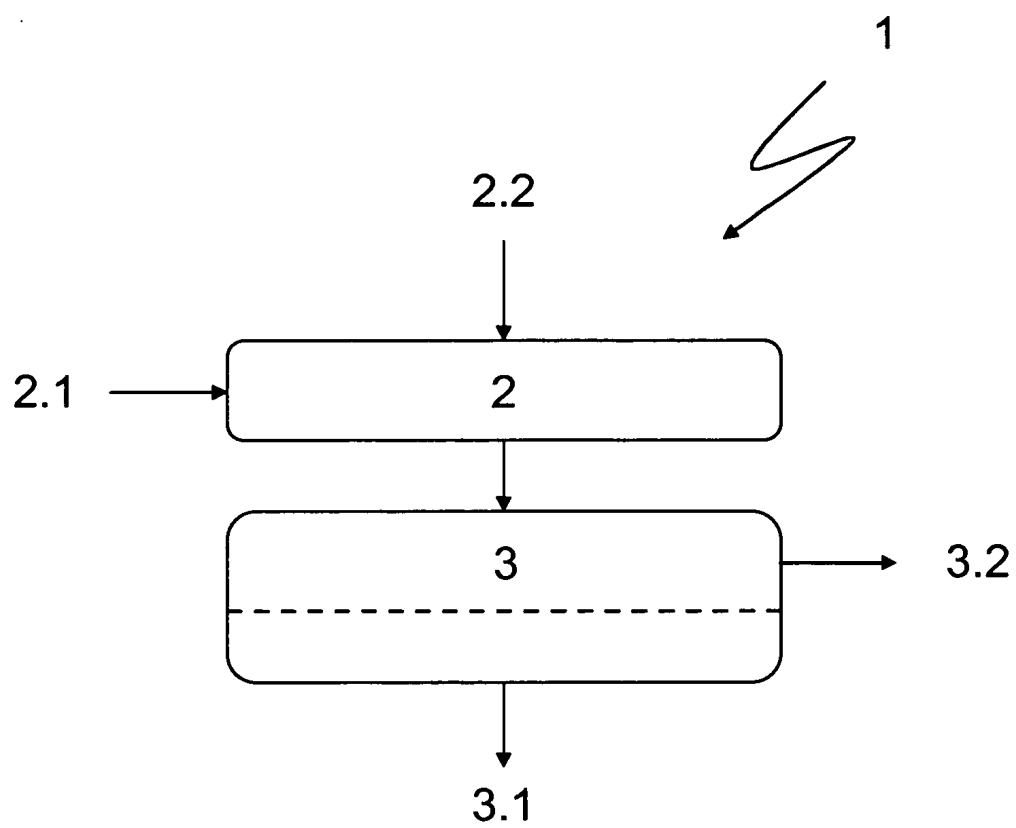


Figura 1