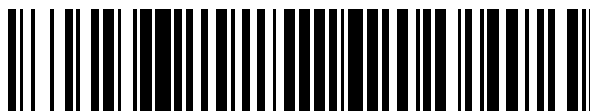


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 482**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2007** **E 07712269 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013** **EP 1991502**

54 Título: **Procedimiento para el reciclaje de compuestos de alto punto de ebullición dentro de un sistema de clorosilano**

30 Prioridad:

03.03.2006 DE 102006009953

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.08.2013

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
HANNS-SEIDEL-PLATZ 4
81737 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**PÄTZOLD, UWE y
NIEMETZ, MARKUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 420 482 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el reciclaje de compuestos de alto punto de ebullición dentro de un sistema de clorosilano

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para el reciclaje de compuestos de alto punto de ebullición dentro de un sistema de clorosilano para la preparación de silicio semiconductor, que se compone de una producción de triclorosilano, deposición de Si y la producción de ácido silícico muy disperso.

10 En un sistema para la preparación de silicio semiconductor, triclorosilano se produce en un reactor de lecho turbulento en forma de silano bruto ya sea a partir de silicio metalúrgico y HCl o a partir de silicio metalúrgico con SiCl_4/H_2 . A continuación, el silano bruto se purifica mediante destilación/purificación para formar triclorosilano. A partir del triclorosilano purificado se separa silicio policristalino, formándose, entre otros, SiCl_4 . El aprovechamiento del SiCl_4 (p. ej. la hidrogenación para formar triclorosilano o la combustión para formar ácido silícico o bien ésteres de ácido silícico muy disperso) es estado conocido de la técnica. En la deposición de silicio policristalino a partir de 15 una mezcla de clorosilano, en particular triclorosilano, e hidrógeno, se forma, junto a SiCl_4 , una fracción de clorosilanos de alto punto de ebullición (Sirtl, J. Electrochem. Soc 121 (1974) 919; Sirtl, Z. Anorg. Allg. Chemie 332 (1964) 113; documento DE3024319 Göppinger). La expresión "clorosilanos de alto punto de ebullición" designa en tal caso compuestos que se componen de silicio, cloro, eventualmente hidrógeno, oxígeno y carbono, y que presentan un punto de ebullición superior al del tetraclorosilano (57°C/a 1013 hPa). Preferiblemente, en el caso de 20 disilanos se trata de $\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}\text{Si}_2$ ($n = 0 - 4$) y oligo(cloro)silanos superiores, preferiblemente con 2 a 4 átomos de Si, así como disiloxanos $\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}\text{Si}_2\text{O}$ ($n = 0 - 4$) y siloxanos superiores, preferiblemente con 2 a 4 átomos de Si, incluidos oligosiloxanos cíclicos así como sus derivados de metilo. Esta fracción se denomina en lo que sigue también fracción de compuestos de alto punto de ebullición.

25 En el gas de escape de reactores de deposición de Si se encuentran, por consiguiente, junto a diclorosilano, triclorosilano y tetracloruro de silicio, en función de las condiciones de deposición, contenidos variables (de 0,001 - 2% en peso) de clorosilanos de alto punto de ebullición. En una composición típica, estos clorosilanos de alto punto de ebullición se componen, p. ej., de 50% en peso de Si_2Cl_6 , > 35% en peso de Si_2HCl_5 , 10% en peso de $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (2 isómeros), 5% en peso de $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (2 isómeros) y < 1% en peso de silanos superiores (por ejemplo 30 Si_3Cl_8).

Los gases de escape de la deposición de silicio policristalino pueden reciclarse casi por completo para la preparación de silicio policristalino. Los gases de escape se condensan y subsiguientemente se destilan. En este caso, la fracción de compuestos de bajo punto de ebullición, la cual contiene silanos con un punto de ebullición < 35 40°C bajo condiciones atmosféricas (1013 hPa) (p. ej. monoclorosilano, diclorosilano y triclorosilano) se separan por destilación de los clorosilanos de mayor punto de ebullición y se aprovechan de nuevo para la deposición de Si. A partir de la mezcla remanente a base de tetracloruro de silicio y de los clorosilanos de alto punto de ebullición se separa por destilación, en parte, tetracloruro de silicio y, por ejemplo, se transforma, a través de una hidrogenación, en triclorosilano, el cual encuentra aplicación de nuevo en la deposición de Si. El tetracloruro de 40 silicio que permanece como residuo con los clorosilanos de alto punto de ebullición, ahora algo concentrados, puede continuar elaborándose mediante diversos procedimientos. Esta fracción de compuestos de alto punto de ebullición se compone prácticamente sólo de disilanos (hexa-, penta-, tetra- y tri-clorodisilano) y oligosilanos (tri- y tetra-silanos). En virtud de la elevada pureza de esta fracción, es posible aportar a ésta para un aprovechamiento rentable.

45 Así, el documento US6846473 describe un procedimiento para la cloración de esta fracción de alto punto de ebullición con subsiguiente aislamiento de Si_2Cl_6 para su aplicación para fines de semiconductores.

Además, es conocido, someter a esta fracción de compuestos de alto punto de ebullición a las etapas de procedimiento adicionales mencionadas en lo que sigue, obteniéndose triclorosilano reciclable y tetracloruro de 50 silicio. Así, el documento JP1-188414 (Yoshitomi, Oomure Osaka Titanium Co., Ltd. 1988) describe el retorno de esta fracción al reactor de lecho turbulento para la preparación de triclorosilano.

Wakamatsu, documento JP09-263405 Tokuyama 1996, describe la disociación de los disilanos que se obtuvieron a partir de la deposición de Si, con HCl en carbón activo a temperatura elevada.

La reacción de esta fracción de compuestos de alto punto de ebullición junto con tetracloruro de silicio e hidrógeno 55 en un reactor a alta temperatura se describe en el documento US2002/0187096 (Kendig, Landis, McQuiston Dow Corning 2001).

Otra posibilidad para la disociación de estos compuestos de alto punto de ebullición en bases N o P se describe en el documento DE3503262.

Estos procedimientos tienen en común que los compuestos de alto punto de ebullición son disociados con

hidrógeno y/o HCl, con el fin de obtener a partir de ellos triclorosilano y tetracloruro de silicio. Estos procedimientos incluyen en cada caso una elevada complejidad técnica para las etapas de procedimiento adicionales.

5 La preparación de polvos de SiO_2 a través de pirolisis de llama es conocida, por ejemplo, a partir de los documentos DE2620737 y EP790213. El material de partida para el polvo de dióxido de silicio es, por norma general, tetracloruro de silicio. Junto al tetracloruro de silicio, encuentran también aplicación metiltriclorosilano, triclorosilano o sus mezclas con tetracloruro de silicio. También pueden emplearse silanos o siloxanos exentos de cloro. Según el documento EP790213 es también posible el empleo de clorosilanos y siloxanos dímeros.

10 Los documentos DE 29 09 815 A1 y US 4 565 682 A se refieren al estado generalmente conocido de la técnica de la combustión de tetracloruro de silicio puro para la preparación de ácido silícico pirógeno.

15 Misión de la presente invención es habilitar un procedimiento rentable para el aprovechamiento de los clorosilanos de alto punto de ebullición a partir de los gases de escape de la deposición de silicio policristalino a partir de clorosilanos e hidrógeno. A diferencia de los procedimientos ya conocidos para el aprovechamiento de estos compuestos de alto punto de ebullición, esto debe resolverse sin una complejidad de aparatos adicional dentro de un sistema de clorosilano ya existente.

20 Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácido silícico pirógeno, el cual se caracteriza por que se condensa el gas de escape procedente de la deposición de silicio policristalino a partir de clorosilano e hidrógeno y, subsiguientemente, se separa en una columna de destilación, siendo el producto de burbujas de esta columna de destilación una fracción de compuestos de alto punto de ebullición consistente en 0,5 - 20% en peso de clorosilanos de alto punto de ebullición, así como 99,5 - 80% en peso de tetracloruro de silicio, y está fracción de compuestos de alto punto de ebullición se vaporiza por completo y el vapor de clorosilano se conduce a un mechero y allí se hace reaccionar con aire o bien oxígeno así como hidrógeno en una llama para formar ácido silícico pirógeno.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita una solución sencilla de aparatos para el aprovechamiento de los silanos de alto punto de ebullición (compuestos de alto punto de ebullición) que resultan en el gas de escape de la deposición de silicio policristalino, dado que los aparatos para la preparación de ácido silícico pirógeno están ya, por norma general, presentes en un sistema de clorosilano para el aprovechamiento de tetracloruro de silicio en exceso.

35 En la primera etapa, el gas de escape procedente de la deposición de silicio policristalino se separa en 3 fracciones en una columna de destilación. En este caso, a través de la parte superior de la columna se separa por destilación la fracción que contiene diclorosilano y triclorosilano (punto de ebullición de esta fracción $< 40^\circ\text{C}$) y se recicla para el aprovechamiento renovado en la deposición de silicio policristalino. La segunda fracción se toma del extractor lateral de burbujas de las columnas. Ésta contiene tetracloruro de silicio (STC) prácticamente puro (punto de ebullición 57°C) con un contenido en triclorosilano y compuestos de alto punto de ebullición de en cada caso $< 0,01\%$. El STC puro semiconductor obtenido en este caso puede encontrar aplicación para procesos de CVD en la industria de los semiconductores, o se hidrogena de nuevo para formar triclorosilano o bien encuentra aplicación en la preparación de ácido silícico pirógeno. El producto de burbujas de esta columna de destilación contiene, en función del modo de funcionamiento de la columna, de 0,5 - 20% en peso de clorosilanos de alto punto de ebullición, siendo el resto tetracloruro de silicio (fracción de compuestos de alto punto de ebullición).

45 Esta fracción de compuestos de alto punto de ebullición se adecua excelentemente para la preparación de ácido silícico pirógeno, dado que el contenido en metales (para los distintos metales, en cada caso < 10 ppbw (partes por millón en peso)) y el contenido en boro (con < 10 ppbw) es en cada caso muy bajo.

50 En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción de compuestos de alto punto de ebullición se destila de nuevo en una etapa de destilación dispuesta a continuación, con el fin de separar tetracloruro de silicio adicional, antes de que esta fracción se vaporice y sea aportada a la combustión. Los clorosilanos de alto punto de ebullición pueden concentrarse en esta etapa hasta un 50% en peso.

55 Con el fin de ajustar un contenido definido en hidrógeno en la fracción de compuestos de alto punto de ebullición para la preparación de ácido silícico pirógeno se prefiere que la fracción de compuestos de alto punto de ebullición sea hecha reaccionar con cloro antes de que se vaporice y sea aportada a la combustión. Para ello, se determina el contenido en SiH de compuestos en la fracción de compuestos de alto punto de ebullición, una cantidad de cloro calculada a partir de la misma se añade a la fracción de compuestos de alto punto de ebullición y, con ello, se

reduce el contenido en H en la fracción de compuestos de alto punto de ebullición antes de que se vaporice y sea aportada a la combustión. Preferiblemente, esta etapa se lleva a cabo bajo irradiación UV.

La preparación del ácido silícico tiene lugar tal como se conoce en el estado de la técnica, empleándose en lugar de tetraclorosilano la fracción con contenido en compuestos de alto punto de ebullición mencionada. La fracción con contenido en compuestos de alto punto de ebullición se vaporiza por completo, el vapor de clorosilano se mezcla con aire o bien una mezcla gaseosa con contenido en oxígeno así como hidrógeno y, a continuación, se aporta a un reactor en el que la mezcla gaseosa se hace reaccionar en una llama para formar ácido silícico pirógeno. Asimismo, los gases pueden ser aportados por separado de la llama.

La relación de mezcla de vapor de clorosilano a aire o bien a una mezcla gaseosa con contenido en oxígeno oscila preferiblemente entre 0,06 y 0,18, así como a hidrógeno entre 0,25 y 0,60 (relación en volumen).

El polvo de óxido de silicio sólido separado de la corriente gaseosa se somete preferiblemente a una purificación posterior con aire calentado o con un aire enriquecido con agua.

El empleo de la fracción de compuestos de alto punto de ebullición mencionada para la preparación de un polvo de dióxido de silicio se ha manifestado ventajosa, dado que la fracción de compuestos de alto punto de ebullición puede ser elaborada sin una complejidad de aparatos adicional en las instalaciones existentes de un sistema de clorosilano para formar un producto valioso (ácido silícico pirógeno). Mediante este modo de proceder no resultan residuos que pudieran contaminar el medio ambiente. Junto a las ventajas mencionadas para la optimización rentable de la preparación de silicio policristalino se ha manifestado que el mayor contenido en energía de los compuestos conduce a que se reduzca la cantidad de combustible en un 10 a 40%, la cual debe emplearse en la preparación de dióxido de silicio. Además de ello, de esta manera se prepara un polvo de SiO_2 particularmente pobre en metales y boro.

Un bajo contenido en boro menor que 4 ppm en polvo de dióxido de silicio es ventajoso para numerosas aplicaciones. Un ácido silícico de este tipo se puede emplear ventajosamente para dispersiones, en particular para el pulido químico-mecánico en la industria de los semiconductores.

Los siguientes Ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención. En los Ejemplos se determinó la superficie específica del ácido silícico a través de la absorción de nitrógeno conforme a la norma DIN 66131/66132. La medición del valor del pH tiene lugar en una dispersión acuosa al 4% basándose en la norma DIN ISO 787/9. El contenido en boro se determinó disgregando 5 g de polvo de óxido de silicio en ácido fluorhídrico. Después de la incorporación en ácido nítrico se realiza la determinación del contenido en boro de la disolución obtenida por ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente).

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación ulterior de la invención.

Ejemplo 1 (Ejemplo Comparativo))

Tetracloruro de silicio puro se vaporizó a aproximadamente 160°C, se mezcló con aire e hidrógeno en una relación de 0,1 o bien 0,5 y se quemó en un reactor conocido a partir del documento de patente DE2620737C2 para formar dióxido de silicio muy disperso.

Durante la reacción se formó dióxido de silicio con una superficie según BET de 199 m^2/g y un valor del pH de 4,13. El contenido en boro del polvo de SiO_2 se encontraba en 2,2 ppm.

Ejemplo 2)

Una mezcla de clorosilanos, obtenida a partir de la deposición de Si (consistente en mono-, di-, tri- y tetraclorosilanos con < 0,5% en peso de compuestos de alto punto de ebullición) se destila en una columna de destilación con el fin de separar MCS, diclorosilano y triclorosilano, el cual se recicla para la deposición de Si. El producto de burbujas contiene 0,5 - 2% en peso de compuestos de alto punto de ebullición en tetracloruro de silicio.

Esta mezcla se empleó para la preparación de ácido silícico pirógeno, tal como se describe en el Ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar de tetracloruro de silicio se empleó el producto de burbujas arriba mencionado. El polvo de SiO_2 obtenido tenía una superficie según BET de 201 m^2/g y un valor del pH de 4,16. El contenido en boro se encontraba en < 1,5 ppm.

Ejemplo 3)

5 El producto de burbujas del Ejemplo 2) se destiló en una columna de destilación de modo que se obtuvo una mezcla de clorosilanos con un contenido de aprox. 25% en peso de compuestos de alto punto de ebullición. Esta mezcla de clorosilanos se aprovechó análogamente al Ejemplo 2) para la preparación de ácido silícico pirógeno. El polvo de SiO_2 obtenido tenía una superficie según BET de $198 \text{ m}^2/\text{g}$ y un valor del pH de 4,15. El contenido en boro se encontraba en $< 1 \text{ ppm}$.

Ejemplo 4)

10 El producto de burbujas del Ejemplo 2) se analizó mediante GC con el fin de determinar el contenido en compuestos de Si-H. A partir de ello se determinó la cantidad de cloro necesaria para la cloración completa de los grupos Si-H. Este producto se hizo reaccionar con 1,1 moles de cloro por cada mol de Si-H bajo irradiación con una lámpara de vapor de mercurio, con el fin de transformar compuestos de Si-H en compuestos de Si-Cl y, 15 subsiguientemente, se destiló. El producto de burbujas obtenido contenía entonces aprox. 25% de Si_2Cl_6 y sólo ya trazas en el intervalo de ppm de compuestos de Si-H. Este producto se hizo reaccionar análogamente al Ejemplo 2 para formar SiO_2 . El polvo de SiO_2 obtenido tenía una superficie según BET de $204 \text{ m}^2/\text{g}$ y un valor del pH de 4,11. El contenido en boro se encontraba en $< 1,5 \text{ ppm}$.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de ácido silícico pirógeno, el cual se caracteriza por que se condensa el gas de escape procedente de la deposición de silicio policristalino a partir de clorosilano e hidrógeno y, subsiguientemente, se separa en una columna de destilación, siendo el producto de burbujas de esta columna de destilación una fracción de compuestos de alto punto de ebullición consistente en 0,5 - 20% en peso de clorosilanos de alto punto de ebullición, así como 99,5 - 80% en peso de tetracloruro de silicio, y esta fracción de compuestos de alto punto de ebullición se vaporiza por completo y el vapor de clorosilano se conduce a un mechero y allí se hace reaccionar con aire o bien oxígeno así como hidrógeno en una llama para formar ácido silícico pirógeno.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fracción de compuestos de alto punto de ebullición se destila de nuevo en otra etapa de destilación con el fin de separar tetracloruro de silicio adicional antes de que se vaporice y sea aportada a la combustión.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la fracción de compuestos de alto punto de ebullición se hace reaccionar con cloro antes de que se vaporice y sea aportada a la combustión.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo con cloro bajo irradiación UV.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que vapor de clorosilano y aire o bien una mezcla gaseosa con contenido en oxígeno está presente en una relación de mezcla de 0,06 a 0,18 así como vapor de clorosilano a hidrógeno en una relación de mezcla de 0,25 a 0,60 (relación en volumen).