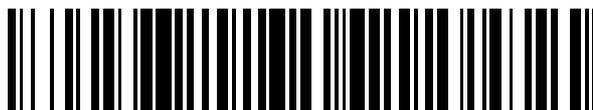


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 596**

51 Int. Cl.:

**B01D 45/00** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

**C01B 33/021** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2006 E 06772569 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1912720**

54 Título: **Proceso para retirar impurezas de carbono y/o fósforo de una instalación de producción de silicio**

30 Prioridad:

**29.07.2005 US 193734**

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

**04.09.2014**

73 Titular/es:

**LORD LTD LP (100.0%)  
6050 SANTO ROAD, SUITE 240  
SAN DIEGO, CALIFORNIA 92124, US**

72 Inventor/es:

**LORD, STEPHEN M.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 490 596 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

Proceso para retirar impurezas de carbono y/o fósforo de una instalación de producción de silicio.

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere generalmente al campo de la producción de silicio de alta pureza y, dentro de ese campo, a la conversión de silicio de calidad metalúrgica en silicio de calidad electrónica y, de manera más específica, a un proceso para retirar impurezas de una instalación de producción de silicio. Los procesos se pueden usar para evitar la acumulación de impurezas en las corrientes de reciclaje y para proporcionar un materia prima más pura y estable en las etapas de purificación final de las técnicas de destilación convencionales comúnmente usadas para purificar un gas que contiene silicio de alta pureza, que posteriormente se usa para producir silicio de alta pureza en un reactor de deposición. Las ubicaciones en las cuales se retiran las impurezas se denominan pozos y las ubicaciones en las cuales penetran se denominan fuentes. Otras definiciones y abreviaturas son;

15 MCS; monoclorosilano,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$

DCS; diclorosilano,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$

TCS; triclorosilano,  $\text{SiHCl}_3$

STC; tetracloruro de silicio,  $\text{SiCl}_4$

MBS; monobromosilano,  $\text{SiH}_3\text{Br}$

20 DBS; dibromosilano,  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$

TBS; tribromosilano,  $\text{SiHBr}_3$

SBC; tetrabromuro de silicio,  $\text{SiBr}_4$

MGS; silicio de calidad metalúrgica

EGS; silicio de calidad electrónica

25 MTCS; metil triclorosilano,  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$

MTBS; metil tribromosilano,  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Br}_3$

$\text{H}_2$ ; gas de hidrógeno

HCl; gas de ácido clorhídrico

HBr; gas de ácido bromhídrico

30  $\text{Cl}_2$ ; gas de cloro

$\text{Br}_2$ ; gas de bromo

Ppm wt son partes por millón en peso

Ppma son partes por millón atómicas

Ppba son partes por billón atómicas

35 La mayoría del silicio de calidad electrónica de alta pureza se produce a partir de silicio de calidad metalúrgica, MGS, que tiene una pureza de aproximadamente un 98 %. El proceso convierte el silicio sólido en un material líquido, que se puede purificar y posteriormente se puede descomponer de nuevo en silicio. Normalmente, el material inicial es triclorosilano, TCS, aunque se podrían usar tribromosilano, TBS y triyodosilano,  $\text{SiHI}_3$ . El proceso implica usar sustancias químicas portadoras para transformar el silicio sólido y reciclar las sustancias químicas portadoras con el fin de reducir el residuo como se muestra en la Figura 1. Se deben usar algunas sustancias químicas portadoras para rechazar las impurezas, que son Carbono, C; Boro, B; Fósforo, P; Aluminio, Al; y otros metales. También resulta deseable la minimización de la pérdida de las sustancias químicas portadoras para el residuo. Las sustancias químicas portadoras consisten en silicio, hidrógeno y un halógeno, normalmente cloro, en varias combinaciones tales como  $\text{H}_2$ , STC, TCS, DCS, MCS, HCl y  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , etc, y en un sistema basado en bromo los equivalentes de bromo análogos. Los reactores iniciales para producir triclorosilano se denominaron reactores de Siemens e hicieron reaccionar HCl con silicio para formar TCS con un rendimiento elevado, un 90 %, con algún subproducto de STC, los reactores de deposición de silicio hicieron reaccionar el TCS con hidrógeno para formar silicio, algún subproducto de STC y HCl que se recicló al reactor de Siemens. Un ejemplo detallado de este enfoque de refinería de silicio se puede observar en Padovani US 4.213.937, que muestra la complejidad del proceso que se requiere para cerrar el reciclaje y tratar el subproducto STC. La eliminación del subproducto STC generalmente se reconoce como un problema y han surgido varios métodos para convertirlo de nuevo en TCS o una sílice y HCl. Ingle, documento US 4.526.769, muestra un proceso que recicla STC, hidrógeno y HCl hasta un reactor de dos etapas. Breneman, documento US 4.676.967, muestra un proceso que recicla únicamente STC e hidrógeno a un reactor lleno o MGS y los hace reaccionar para formar una mezcla de TCS, STC, hidrógeno y ácido clorhídrico y posteriormente los suministra para la desproporción progresiva de TCS hasta silano,  $\text{SiH}_4$  y STC que posteriormente se recicla hasta el reactor, el silano se descompone hasta silicio e hidrógeno, que posteriormente se recicla. Información adicional sobre la retirada de impurezas en el mismo proceso se proporciona en Coleman, documento US 4.340574, que menciona proporcionar una pequeña corriente de purga de un 0,01 a un 0,1 % a partir de las columnas usadas en la parte de desproporción del proceso.

65 El enfoque de purificación de la tecnología anterior es principalmente destilación del gas de deposición de silicio, normalmente TCS pero también TBS y  $\text{SiH}_4$  hasta niveles de muy alta pureza. Existen también procesos para retirar algunas impurezas por medio del uso de absorbentes. Ingle proporciona la retirada de MGS que se lleva a cabo a partir de un reactor y para destilación y purificación química de TCS. Él también proporciona la destilación de tetracloruro de silicio reciclado. Él no proporciona tricloruro de aluminio sólido y además su esquema de destilación

propuesto falla. Véase columna 7, renglón 2, "The chlorosilanes are separated by distillation in distillation column 78 which separates the lighter boiling constituents ( $H_2SiCl_2$  y  $HSiCl_3$  a partir de  $SiCl_4$ ". Resulta evidente a partir de los ejemplos que se llevó a cabo investigación en el propio reactor de etapa dual una vez a través de las sustancias químicas. De este modo, la pureza y los problemas operacionales de un sistema de reciclaje cerrado que usa  $SiCl_4$  no resultan evidentes, y además no se tratan de manera fiable. Ingle también destila todo el  $SiCl_4$  reciclado que no se requiere o que resulta óptimo. Breneman proporciona la condensación de una parte pequeña del STC a partir del reactor para inmovilizar el MGS transportado y los haluros metálicos que posteriormente se envían a la fracción residual y que no requieren la dilución adicional antes de la hidrólisis y menciona específicamente en la columna 15, renglón 54, que "se podría retirar cualquier tricloruro de boro, punto de ebullición,  $-12\text{ }^\circ\text{C}$ , no retirado en dicho lodo o retenido sobre la resina de intercambio iónico, a partir del silano de dicha zona de purificación". Klein y col., documento US 6.843.972 proporcionan adsorción de impurezas en TCS usando una base sólida. En la tecnología anterior, el objetivo principal de purificación es retirar las impurezas del gas de deposición de silicio. Otros objetivos son que las sustancias químicas portadoras se reciclen preferentemente con una mínima fracción residual y que las impurezas también se rechacen con una mínima fracción residual o material portador. Breneman afirma en la columna 6, renglón 44, "todos los materiales de subproducto se reciclan para uso posterior...". Los niveles de pureza requeridos son muy elevados, con frecuencia partes por billón o superiores, que resultan muy difíciles de detectar de manera directa y por consiguiente puede ser necesario usar etapas de purificación redundantes. Breneman afirma en la columna 12, renglón 60, "... el silano producto es de pureza de semiconductor, tiene impurezas presentes en niveles de partes por billón, en lugar de niveles del orden de aproximadamente un 0,05 % o 500 partes por millón. También se aprecia que dichas etapas de purificación, como vienen indicadas en la presente memoria, podrían, de manera proactiva, constituir características redundantes útiles principalmente en esa base". Coleman reivindica en la columna 20, renglón 30, "la mejora que comprende sangrar una parte de la corriente inferior rica en triclorosilano (iii) de dicha parte sangrada que contiene una o más impurezas de  $BCl_3$ ,  $PCl_3$  y  $AsCl_3$  y añadir dicha parte a la corriente de reciclaje inferior de tetracloruro de silicio que no ha reaccionado de (iv) y sangrar una parte de la corriente inferior rica en clorosilano de (viii) dicha parte de sangrado que contiene una o más impurezas de  $B_2H_6$ ,  $PH_3$  y  $AsH_3$  y añadir dicha parte a la corriente de reciclaje inferior de tetracloruro de silicio que no ha reaccionado de (iv), en la que las partes de sangrado respectivas de la corriente inferior rica en triclorosilano de (iii) y la corriente inferior rica en clorosilano de (viii) son un 0,01 y un 0,1 por ciento de sus respectivas corrientes inferiores".

Normalmente, un problema principal en la técnica anterior es que la purificación es principalmente del material de  $SiHCl_3$  o  $SiH_4$  o  $SiHBr_3$ , usado para la deposición final de silicio. De manera nada sorprendente, algunas de las impurezas halladas en TCS, TBS o  $SiH_4$  se encuentran muy próximas químicamente y en cuanto a propiedades físicas al material puro y la purificación que se precisa es muy elevada, lo que requiere una pérdida significativa de producto para retirar las impurezas. De este modo, las columnas de destilación para retirar estas impurezas tienden a ser grandes y costosas de operar. Pueden requerirse columnas adicionales debido a las dificultades esperadas o como sistemas redundantes para compensar la dificultad para obtener de manera fiable la elevada pureza requerida como se ha afirmado anteriormente por parte de Breneman.

Otro problema es que no se ha hecho esfuerzo alguno para retirar de forma deliberada las impurezas en forma de sólidos a partir de la corriente de gas de efluente a partir del reactor. Existen algunas referencias para retirar el residuo sólido, principalmente MGS, del efluente del reactor, que consiste en una mezcla de DCS, TCS, STC, hidrógeno y ácido clorhídrico. Ingle proporciona un separador de sólidos de gas, tras la segunda etapa del reactor, que opera a  $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $0,17\text{-}0,41\text{ mpa}$  (25-60 psi), mientras que Breneman proporciona una torre de lavado, en la que la condensación de una pequeña cantidad de STC en la corriente elimina los sólidos. Breneman reivindica que esta corriente puede contener  $BCl_3$ , tricloruro de boro, punto de ebullición de  $-12\text{ }^\circ\text{C}$  pero el método para obtener la corriente de purga consiste en condensar una pequeña parte del STC al tiempo que se evita condensar el TCS deseado. El punto de ebullición tanto de TCS,  $31,7\text{ }^\circ\text{C}$ , como de STC,  $57,3\text{ }^\circ\text{C}$ , es considerablemente más elevado que  $BCl_3$ , de manera que  $BCl_3$  preferentemente permanece con el TCS no condensado. Estas etapas de retirada de sólidos se llevan a cabo principalmente para retirar el remanente de silicio sólido del reactor, no para retirar las impurezas.

Otro problema consiste en la acumulación de impurezas en las corrientes de reciclaje. Los únicos apuntes con respecto al efecto de las corrientes de reciclaje sobre la purificación son de Coleman, que proporciona purgas muy pequeñas, de un 0,01-0,1 %, que posteriormente se reciclan de nuevo hasta el reactor de hidrogenación. Como se ha afirmado anteriormente, Ingle proporciona destilación del STC de reciclaje pero no de manera real, ya que no proporciona la filtración del cloruro de aluminio, a pesar del hecho de que es la impureza más grande individual de la corriente de STC. De este modo, no existen procesos reales para retirar las impurezas de las corrientes de reciclaje diferentes de la corriente de purga. Existen procesos para separar las corrientes de gas de reciclaje y dar lugar a hidrógeno y ácido clorhídrico, pero ambas corrientes se tienen que reciclar todavía sin intento alguno para retirar las impurezas. Debido a que no se retiran las impurezas, tienden a acumularse en los bucles de reciclaje y, por ello, tienen una concentración elevada en el reactor donde, a su vez, producen concentraciones grandes de esas especies de impurezas que tienen a presentar propiedades similares a TCS y, de esta forma, tienen que retirarse en el sistema de destilación de TCS costoso. Además, puede observarse que, durante un período de tiempo, la pureza de TCS tiende a disminuir a menos que las columnas operen con una proporción de reflujo más elevada, pero esto reduce el rendimiento y la medición de las impurezas a nivel de traza en el TCS de alta pureza resulta muy difícil y duradera, por lo cual resulta complicado controlar la columna con una pureza fija si aumenta la concentración de

impurezas en la entrada.

Una deficiencia básica en la técnica anterior es que no se lleva a cabo ningún análisis amplio de sistema para identificar las mejores ubicaciones para los sumideros de impurezas. Con frecuencia, no es posible conocer la ubicación de los sumideros. El proceso está basado en gran medida en ensayo y error con el copiado de técnicas, lo que parece funcionar sin la comprensión detallada del modo de funcionamiento. Frecuentemente, pueden existir picos de sorpresa en las impurezas tras varios meses de operación estable. El sistema basado en cloro tiene un problema particular con el tricloruro de aluminio de impurezas de aluminio debido a que no tiene una fase líquida y por tanto no se puede destilar. Este material tiende a formar sólidos, que se depositan en los tanques y, de este modo, se tienen que limpiar de forma periódica. Este sólido es también un ácido de Lewis y, de este modo, puede formar complejos temporales que dependen de la temperatura con impurezas de fósforo tales como  $\text{PH}_4\text{Cl}$  que es, por sí mismo, estable en forma sólida, descomponiéndose hasta  $\text{PH}_3$  y  $\text{HCl}$  tras el calentamiento. Un período de tiempo frío puede proporcionar una pureza elevada, y posteriormente el calentamiento puede estimular la contaminación de fósforo. Alternativamente, se puede golpear un filtro que contiene este material con una corriente más caliente de lo normal y producir la contaminación del mismo. Problemas similares son aplicables a la contaminación por boro. En algunos procesos tales como el proceso de silano, no existe sumidero diseñado para el boro, puede experimentar su propio proceso de desproporción y emerger en forma de diborano,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , con el fin de ser retirado con compuestos de carbono hidrogenados tales como metano, etano y etileno a partir del silano por medio de destilación criogénica o se puede unir al catalizador de resina de intercambio iónico. El carbono está presente en TCS en forma de análogos de metilo de clorosilanos, metilclorosilano,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTCS dimetilclorosilano,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  y los análogos de amina en TBS. Se puede retirar por medio de destilación, pero su similitud química con respecto a TCS y STC sugiere la probabilidad de formación de azeótropo e incluso la separación más difícil. En el sistema de silano el carbono rastrea el silicio en la formación de metano y otros hidrocarburos en el silano a partir de las especies que contienen carbono en el TCS.

El último objetivo de la purificación es retirar las impurezas de silicio de calidad metalúrgica (MGS) y preparar silicio de alta pureza, pero la retirada de las impurezas no se aprecia como el objetivo, sino que el objetivo consiste en preparar el material de alta pureza. De este modo, una deficiencia principal de la tecnología anterior es que las fuentes y los sumideros no se identifican de forma estrecha, de manera que se pueden controlar para evitar las acumulaciones que se producen por sorpresa. Otra deficiencia principal es que las sustancias químicas portadoras se reciclan preferentemente con una mínima formación de residuos, pero no se lleva a cabo esfuerzo alguno para evaluar la acumulación de impurezas o retirar impurezas de estas corrientes. Otra deficiencia es el fallo a la hora de evaluar el sistema completo y seleccionar la ubicación óptima de los sumideros. Otra deficiencia es el fallo a la hora de proporcionar las derivaciones sobre la corriente de reciclaje, de forma que únicamente sea necesario purificar una parte de la corriente de reciclaje.

### Breve resumen de la invención

El objetivo principal de la invención es proporcionar una manera coherente para retirar las impurezas del sistema total.

Otro objetivo de la invención es evitar el cambio de las concentraciones de impurezas debido a la acumulación en los bucles de reciclaje.

Otro objetivo de la invención es retirar las impurezas en la mayoría de las ubicaciones más rentables para esa impureza particular.

Otro objetivo de la invención es reducir las impurezas en la corriente de alimentación hasta las etapas de destilación de alta pureza.

Otro objetivo de la invención es retirar las formas tanto de hidruro como de haluro de las impurezas.

Otro objetivo de la invención es reducir el coste del proceso.

Otro objetivo de la invención es reducir la fracción residual del proceso.

Otro objetivo de la invención es usar el sistema de recuperación de halógenos para mejorar la retirada de impurezas.

Otro objetivo de la invención es disponer de sumideros claramente identificados para todas las impurezas.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de las siguientes descripciones, tomadas en conexión con los dibujos adjuntos, en los que, a modo de ilustración y ejemplo, se divulga una realización de la presente invención.

La invención proporciona un proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se divulga un proceso para retirar determinadas impurezas de carbono, principalmente metano, y/o fósforo, principalmente fosfina, de una instalación de producción de silicio que comprende las etapas de: enfriar una corriente efluente de reactor que contiene principalmente halosilanos, hidrógeno y haluros de hidrógeno, condensar más de un 50 % de los halosilanos, separar la preponderancia de los gases no condensados de los líquidos condensados y hacer pasar parte o la totalidad de los gases a través de un sistema de membranas para retirar más de un 50 % de cualquier metano presente y/o cualquier fosfina presente, y recuperar más de un 50 % del hidrógeno presente.

De acuerdo con una realización no de acuerdo con la invención, se divulga un proceso para retirar determinadas impurezas de carbono, fósforo y metales, de una instalación de producción de silicio que comprende las etapas de: separar los halosilanos en al menos dos corrientes, una de bajo punto de ebullición y una de alto punto de ebullición, conteniendo esta última la preponderancia de cualesquiera impurezas de carbono, fósforo y metal y posteriormente procesar de manera adicional todo o parte de esta última corriente para proporcionar una corriente que contiene la preponderancia de los halosilanos de alto punto de ebullición con menos de un 50 % de las impurezas entrantes y una o más corrientes concentradas en impurezas. En una realización modificada del proceso anterior apropiado para clorosilanos únicamente, se proporciona una etapa adicional para la retirada de aluminio en forma de tricloruro de aluminio por medio de filtración de una o más corrientes líquidas de halosilanos.

En otra modificación de esta realización apropiada únicamente para bromosilanos, se retira una corriente que contiene una mezcla de TBS y STB, que contiene impurezas de carbono, MTBS, del sistema y se envía a la fracción residual.

Se pueden proporcionar otras modificaciones de esta realización para obtener esta corriente, como resultará evidente para alguien familiarizado con la técnica de la retirada de impurezas, que aparecen entre los puntos de ebullición de los componentes principales que penetran en el proceso de destilación. Dichas modificaciones incluyen, pero sin limitarse a; retirar una corriente del dispositivo de separación inicial que se encuentra ubicado entre los puntos de extracción de los componentes de alto y bajo punto de ebullición; permitir que MTBS de impureza penetre en la corriente de bajo punto de ebullición y posteriormente retirarlo de la corriente de bajo punto de ebullición en un proceso de separación adicional y permitir que MTBS de impureza penetre en la corriente de alto punto de ebullición y posteriormente retirarlo de la corriente de alto punto de ebullición en un proceso de separación adicional.

Como parte de este proceso global se prevé proporcionar técnicas adicionales para proporcionar el material de alta pureza necesario para la deposición y que se proporcionan las técnicas para recuperar parte o la totalidad del halógeno presente en las corrientes residuales y para hacer circular las corrientes de reciclaje, con la única condición de que el diseño del sistema de recuperación de residuos proporcione sumideros para todas las impurezas y no recicle cantidades significativas de impurezas al sistema con el halógeno recuperado. Significativo se define en relación con la cantidad de impurezas que penetran en el reactor MGS a partir de otras fuentes y debería estar por debajo de un 50 % y preferentemente por debajo de un 10 % y del modo más preferido por debajo de un 1 %. Resultará evidente para las personas familiarizadas con la técnica que la finalidad de retirar impurezas hasta una unidad de recuperación de residuos no queda satisfecha si el diseño de la unidad recicla las impurezas y existen varias técnicas para evitarlo. Dichas técnicas incluyen, pero no se encuentran restringidas a, seleccionar determinadas corrientes para derivar la etapa de recuperación de halógeno de manera conjunta, y diseñar las etapas de recuperación de impurezas en el interior de la parte de recuperación de halógeno de la recuperación de residuos.

### Breve descripción de los dibujos

Los dibujos constituyen una parte de la presente memoria descriptiva e incluyen realizaciones ejemplares de la invención, que se pueden realizar de varias formas. Debe entenderse que en algunos casos, algunos aspectos de la invención pueden mostrarse exagerados o ampliados con el fin de facilitar una comprensión de la invención.

La Figura 1 es un esquema conceptual del proceso de conversión de silicio de calidad metalúrgica en silicio de calidad electrónica.

La Figura 2 es un esquema de proceso del proceso de conversión de silicio de calidad metalúrgica en silicio de calidad electrónica con más detalle del reciclaje de las sustancias químicas portadoras.

La Figura 2a es una modificación de la Figura 2 para mostrar el nuevo proceso esquemático con la ubicación de los tres nuevos procesos y las nuevas corrientes residuales. La Figura 3 es un ejemplo del proceso de separación por membranas.

La Figura 4a es un ejemplo del proceso de retirada de impurezas de halosilano de alto punto de ebullición como se aplica a un proceso basado en bromosilanos.

La Figura 4b es un ejemplo del proceso de retirada de impurezas de halosilano de alto punto de ebullición tal y como se aplica a un proceso basado en clorosilanos.

La Figura 5 es un esquema que ilustra el cambio en las especies de boro con la temperatura a medida que se enfría el efluente del reactor.

La Figura 6 es un ejemplo de la retirada de las especies de boro sólido del efluente del reactor.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Se proporcionan descripciones detalladas de las realizaciones preferidas en la presente memoria. No obstante, debe entenderse que la presente invención se puede realizar en varias formas. Por tanto, los detalles específicos descritos en la presente memoria no deben interpretarse como limitantes, sino como base para la reivindicación y como base representativa para mostrar al experto en la técnica el empleo de la presente invención en cualquier forma, estructura o sistema detallado de modo práctico y apropiado.

Volviendo en primer lugar a la Figura 1, se muestra un esquema conceptual del proceso total para convertir el silicio de calidad metalúrgica, MGS, en silicio de calidad electrónica, EGS. El MGS que se muestra en la caja 1 contiene impurezas, carbono, C, boro, B, fósforo, P, aluminio, Al, y otros metales. El objetivo del proceso es separar este material en EGS, caja 2, sin prácticamente impurezas y silicio residual con todas las impurezas, caja 3. La pureza requerida es tan elevada que es necesario que la separación tenga lugar a nivel molecular, de manera que se usen las sustancias químicas portadoras, 4 y 6, para transportar los átomos de silicio hasta la caja 2 de EGS, y los átomos de impurezas hasta la caja 3 residual, respectivamente. Una vez que se han transportado los átomos de impurezas hasta su ubicación deseada, se hacen volver las sustancias químicas portadoras para llevar a cabo el transporte de nuevo, 5 y 7. En la práctica, EGS contiene niveles de partes por billón de impureza y la fracción residual es en su mayoría silicio con impurezas a nivel de ppm o bajos porcentajes. Las sustancias químicas portadoras más comunes son hidrógeno y un halógeno, que puede ser cloro, bromo y yodo. Estas sustancias químicas portadoras se combinan con silicio para formar materiales ricos en silicio, 4, que se purifican y posteriormente descomponen para dar lugar a EGS 2 y materiales pobres en silicio, 5, que se devuelven para hacerlos reaccionar de nuevo con el MGS. Mientras que estos materiales portadores reaccionan con MGS, también reaccionan con las impurezas y estas impurezas se separan, posteriormente la corriente 6 rica en impurezas se transporta hasta un proceso 3 de deposición de residuos, y los materiales 7 pobres en impurezas son transportados de nuevo hasta MGS para la reacción adicional. En este proceso, el silicio se convierte desde un sólido en un líquido a temperatura ambiente, que se puede destilar hasta obtener una pureza elevada y posteriormente se puede descomponer. Se pueden transformar las impurezas en una variedad de especies, que pueden ser sólidas, líquidas o gas y que pueden ser haluros, hidruros, hidroháluros o contener silicio además de haluros e hidrógeno. Como puede apreciarse de manera conceptual, la corriente pobre en impurezas que vuelve al reactor de MGS puede contener cantidades significativas de impurezas. Debido a que la separación de impurezas no es absoluta, sino que es una separación fraccionada de las impurezas entre la EGS, 2, y el residuo, 3, un aumento de la cantidad de impurezas, provocado por el reciclaje de las impurezas hace aumentar las impurezas de EGS. Es importante apreciar que la línea discontinua 8 representa muchas impurezas cuya acumulación se permite en el reactor y que únicamente se retiran de forma periódica cuando el reactor se vacía y se vuelve a llenar.

Ahora volviendo a la Figura 2, se muestra que la forma básica en la cual se ponen en práctica los conceptos de la Figura 1, usando los cuatro procesos básicos; el reactor MGS, la purificación del portador de silicio, 15, la deposición de EGS, 16 y la recuperación de residuos, 17. El MGS, 11, se añade, 19, a un reactor, 11, que usa las corrientes de reciclaje 21, 23, 25 y 28 para producir una corriente 20 de efluente de reactor. Esta corriente contiene silicio que no ha reaccionado y sustancias químicas portadoras líquidas y gaseosas así como también materiales que contienen silicio deseado, normalmente TCS, que se usa en la deposición. Parte del proceso de purificación separa las corrientes portadoras líquida 21 y gaseosa 23 para el reciclaje. La parte restante purifica el material deseado que contiene silicio, normalmente TCS, pero también SiH<sub>4</sub> y TBS, y rechaza las impurezas de la corriente 24 hasta el proceso de recuperación de residuos, 17. El material que contiene silicio puro, 22, se envía posteriormente al reactor de deposición EGS, 16, donde se convierte en EGS, 26, y se retira para la venta como EGS, 12. Las sustancias químicas portadoras del reactor de deposición de EGS, 16, se reciclan, corriente 25 al reactor MGS, 14. Este esquema muestra claramente que existen varias corrientes 21, 23, 24 y 27 que es probable que contengan impurezas, pero en la técnica anterior únicamente se procesan las corrientes 24 y 27 para retirar las impurezas. También resulta obvio que la corriente 20 que contiene todas las impurezas no se procesa para retirar las impurezas antes de la purificación del portador de silicio, 15.

De acuerdo con la presente invención, la Figura 2a muestra un esquema de la Figura 2 con la adición de tres procesos separados, 30, 31 y 32, que producen corrientes ricas en impurezas, 34, 35 y 36, que se envían a la unidad de residuos, 17, para depositar los residuos en la unidad de eliminación de residuos, 13, y se reciclan las sustancias químicas portadoras a través de la corriente 28. La corriente 28 puede ser una corriente individual o varias sub corrientes, que contienen una o más de las sustancias químicas portadoras y se devuelven para que reaccionen con el MGS. La purificación del portador de silicio, 15 en la figura 2, se separa en la purificación inicial 15a y una purificación final 15b. Esto muestra el origen de varias corrientes residuales y de reciclaje con más detalle.

El proceso 30 es sobre una corriente gaseosa de reciclaje de bajo punto de ebullición, que contiene impurezas de bajo punto de ebullición. Normalmente, estos hidruros tales como fosfina, PH<sub>3</sub>, arsina, AsH<sub>3</sub> y metano. La corriente, 23, contiene las sustancias químicas portadoras y el ácido clorhídrico, pudiéndose separar ambos del metano y otros hidruros usando un separador de membranas para formar una corriente más pura, 23a. El hidrógeno y el ácido fluorhídrico difunden a través de la membrana de manera más rápida que los hidruros, de forma que se puede enviar una corriente rica en impurezas, 34 a la unidad residual, 13. La unidad residual puede procesar además el residuo para evitar que las sustancias químicas adversas penetren en el medio ambiente pero no recicla las sustancias

químicas portadoras. Normalmente, el purificador inicial 15a es una columna de destilación enfriada por medio de agua de refrigeración o un refrigerante y la corriente de salida, 23, será razonablemente cerrada a la temperatura de la corriente de refrigeración, es decir, no más de aproximadamente 50 °C, que se encuentra por debajo de la máxima temperatura de operación, aproximadamente 100 °C, de la mayoría de las membranas apropiadas. No obstante, contiene pequeñas gotas que se deberían retirar por medio de un dispositivo de eliminación de bruma y cierto recalentamiento de la corriente.

El proceso 31 es sobre el efluente gaseoso principal procedente del reactor y es un separador de sólidos y gas para retirar las impurezas sólidas, corriente 35. Estas impurezas son materiales ricos en boro tales como diboruro de titanio. El diboruro de titanio existe en el reactor en equilibrio con ácido bromhídrico y tribromuro de boro. El equilibrio depende de la temperatura, capturándose la fracción más elevada del boro en forma de diboruro de titanio sólido a la temperatura más elevada. De este modo, el separador de sólidos debería estar tan próximo a la temperatura del reactor como resulte viable y rentable. Un método puede incluir un separador inicial en el interior del reactor que recicla el material al reactor donde se acumula hasta que se retira en la ceniza del reactor durante la parada de mantenimiento, combinado con un separador externo que se aísla completamente o incluso se calienta para evitar una disminución de temperatura significativa fuera del reactor. Este último separador retira el diboruro de titanio sobre la base en curso, reduciendo de este modo la acumulación de impurezas de boro en el interior del reactor. Los sólidos se retiran de forma periódica y se transportan, corriente 35, hasta el proceso de recuperación de residuos, 17, como se muestra o hasta la eliminación de residuos, 13.

El proceso 32 es sobre la corriente de reciclaje líquida de alto punto de ebullición, 21, que contiene impurezas de alto punto de ebullición. Normalmente, estas son haluros tales como  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  y otros metales y también metil halosilanos tales como  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  o  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Br}_3$ . La sustancia química principal es STC. La corriente residual, 36, se envía a la recuperación de residuos, 17, para la recuperación de halógenos, que se reciclan por medio de la corriente 28, hasta el reactor MGS, 14. La corriente 36 puede consistir en varias sub corrientes dependiendo de las propiedades de impurezas y los métodos de retirada de impurezas. La técnica de separación más sencilla es destilación y es posible producir una corriente de bajo punto de ebullición, que contiene impurezas más ligeras que el portador, STC o STB, y una corriente de alto punto de ebullición, que contiene impurezas más pesadas que el portador, STC o STB. Existen diferencias en la aplicación entre los clorosilanos y los bromosilanos, presentando el metilclorosilano un punto de ebullición más elevado que STC y presentando metilbromosilano un punto de ebullición más bajo que STB, y no formando el cloruro de aluminio una fase líquida mientras que el bromuro de aluminio forma una fase líquida. La purificación de STC requiere una etapa de filtración adicional para retirar el cloruro de aluminio sólido. Esta etapa puede estar ubicada en cualquier punto del proceso de purificación 15a y/o b o como parte del proceso 32, una vez que el reactor se ha enfriado y el cloruro de aluminio se ha condensado en forma de sólido. Los sólidos se retiran de forma periódica, y se transportan como parte de la corriente 36 hasta el proceso de recuperación de residuos, 17. El proceso STC puede no requerir una etapa para retirar los ingredientes de bajo punto de ebullición ya que el metilclorosilano tiene un punto de ebullición más elevado que STC.

El proceso de recuperación de residuos, 17, se diseña para retirar las impurezas y recuperar parte de los materiales portadores. Existe también una corriente periódica, 27, a partir del reactor MGS, 14, que consiste en ceniza y silicio que no ha reaccionado vaciada a partir del reactor una o dos veces al año. La fracción principal en peso de los materiales portadores es halógeno, de manera que esto es lo que normalmente se recupera. Se puede recuperar el halógeno en forma de elemento, como hidroháluro o como combinación de los dos. El requisito importante es que este proceso proporciona sumideros claros para las impurezas que penetran en el mismo, de manera que la mayoría de las impurezas que penetran en el proceso se rechazan y no se reciclan hasta el reactor como parte de la corriente 5b. Se rechazan las impurezas en la corriente 29 hasta la unidad de eliminación de residuos, 13. Esta corriente puede consistir en sólidos y gases que pueden requerir el lavado, lo que a su vez crea más sólidos. Normalmente, los sólidos residuales finales consisten en óxidos metálicos y no metálicos, hidróxidos y haluros y los gases de purga, tras el lavado, son principalmente hidrógeno con determinados gases que contienen carbono no tóxicos tales como metano o dióxido de carbono. De este modo, el sumidero principal es la corriente de sólidos, que contiene boro, fósforo, aluminio y otras impurezas metálicas y no metálicas. El sumidero de carbono es la corriente de gas.

Volviendo a la Figura 3, se puede apreciar una realización más detallada de los usos del proceso de membrana con una corriente de derivación. En este ejemplo, la corriente 123 gaseosa saturada de presión elevada procedente de la destilación inicial se separa en dos corrientes 124 y 151. La corriente 124 se presuriza en un compresor de etapa individual, 140, para formar una corriente 125, que se recicla hasta el reactor de MGS, 114. Posteriormente, la corriente 151 se procesa a través de un dispositivo de eliminación de brumas, 141, para retirar, algunas gotas, posteriormente en un dispositivo de calentamiento, 142, para evaporar las gotas restantes antes de penetrar en un separador de membranas, 143, para formar una corriente pobre en impurezas de baja presión, 155 y una corriente 154 rica en impurezas de alta presión. Posteriormente, se recicla la corriente 155 hasta MGS por medio de un reactor compresor de multietapa y se envía la corriente 154 a la unidad 113 de eliminación de residuos. El uso de una derivación reduce el tamaño del sistema de purificación pero únicamente retira una fracción de la impureza. La impureza posteriormente se acumula en el sistema hasta que la fracción retirada se hace igual a la cantidad que penetra en el sistema. Además, si se procesa una mitad de la corriente, entonces las impurezas se acumulan hasta que la concentración es el doble como mucho. Si únicamente se retira una décima parte entonces las impurezas se

acumulan hasta que son diez veces como mucho. El reciclaje de las impurezas tiene un impacto sobre los requisitos de purificación de las unidades 15a y 15b como se muestra en la Figura 1 b, en la que concentraciones elevadas de impurezas aumentan el coste. De esta forma, la elección de la cantidad de derivación se lleva a cabo en entornos económicos en base al dimensionamiento óptimo del separador de membranas y su equipo de soporte junto con otro equipos de purificación afectados por el impacto de la concentración elevada de impurezas. Se puede ajustar la cantidad de material que pasa a través del separador de membrana y su rendimiento por medio del control de la presión de entrada al separador.

Ahora, volviendo a la Figura 4a también se requiere un equilibrio similar para el proceso de halosilano de alto punto de ebullición, 32, de la Figura 2a. El ejemplo que se muestra es para STB en un proceso de bromosilano. La corriente STB de alto punto de ebullición, 221, a partir de la destilación inicial, 115, se separa en una corriente de derivación, 251, y una corriente de proceso 252. La corriente de derivación, 251, se bombea de nuevo hasta el reactor MGS, 114, por medio de una bomba 240. Se destila la corriente 252 para producir una corriente ligera, 254, que contiene impurezas de bajo punto de ebullición que son susceptibles de contener compuestos de carbono y se envían directamente a la unidad de eliminación de residuos, 213, para garantizar la eliminación del carbono y una corriente pesada, 253. Posteriormente, se alimenta esta corriente a una columna pesada, 243, donde se bombea la corriente de cabecera, 257, que es STB purificado, con una bomba, 244, al interior del reactor de MGS, 114. La corriente inferior es concentrada en fósforo y bromuros metálicos y se envía a recuperación de residuos para recuperar los halógenos. En el caso de que el proceso de recuperación de residuos sea uno que recupere el bromo elemental y un líquido condensado, entonces también se puede enviar la corriente 254 a recuperación ya que el dióxido de carbono no condensa con el bromo. La separación de dióxido de carbono no es posible para un proceso que recupera ácido bromhídrico gaseoso, a menos que se proporcione un medio de purificación adicional para separar las especies de impurezas de carbono con fines de eliminación.

Volviendo a la Figura 4b, se aprecia la realización de clorosilano que usa el mismo sistema de numeración que la Figura 4a. Se puede observar que se proporciona una unidad adicional, 114, para filtrar un sólido de tricloruro de aluminio antes de la destilación inicial, 115 y que no se requiere una columna 241 de destilación ligera ni la recuperación de residuo. Todos los residuos van a la unidad de eliminación de residuos, 213. El motivo para ello es que la corriente pesada 255 ahora contiene MTCS con impurezas de carbono y no contiene tricloruro de aluminio, que es la impureza individual más grande y que STC se puede obtener de forma barata en forma de subproducto. De esta forma, la solución más rentable consiste en recuperar más STC de la corriente 257 y, así, hacer la corriente 255 tan pequeña que la recuperación de halógeno no merezca la pena. La corriente de cloruro de aluminio sólido, 260, es una corriente intermitente y también de volumen relativamente pequeño.

En general, el equilibrio rentable basado en una derivación física no se lleva a cabo para el proceso de retirada de boro, 31, de la Figura 2a, sino que está basado en la fracción de sólidos cuyo paso a través del separador de sólidos se encuentra permitido. Las impurezas de sólidos tienen diferentes tamaños de partículas y, de manera progresiva, resulta cada vez más difícil retirar las partículas finas. El gas de efluente tiene un intervalo de tamaños de partícula y la fracción en peso de las partículas en un intervalo concreto de tamaño de partícula se denomina distribución de tamaño de partícula. Un separador de sólidos concreto tiene eficacias de recogida diferentes en base al tamaño de partícula pero la figura importante de mérito es la eficacia de recogida global en peso, ya que esto determina la acumulación de impurezas en el sistema, como se ha comentado anteriormente, y además determina el impacto sobre el sistema aguas abajo. Otro impacto sobre el sistema aguas abajo viene proporcionado por el equilibrio entre el diboruro de titanio sólido y las impurezas de boro gaseoso como se muestra en la Figura 5. La fracción de boro presente en forma de sólidos disminuye a medida que disminuye la temperatura. De este modo, los puntos fríos reducen drásticamente la eficacia de retirada global. La retirada del sólido también puede tener un impacto sobre la eficacia de recogida. Si se retira completamente el sólido del contacto con el gas, entonces una mayor cantidad de sólido tiende a precipitar a partir del gas, lo que mejora la eficacia de recogida. Si el sólido recogido permanece en contacto con el gas, entonces existe tendencia a la formación de mayor cantidad de impurezas gaseosas. Volviendo a la Figura 5, se aprecia un diagrama que representa las especies de boro diferentes presentes en el intervalo de temperatura de 0-600 °C. Nótese que las especies gaseosas tienen un paréntesis con g dentro, (g), detrás de la fórmula química. Las principales especies de interés son el boro de las especies sólidas, B, y los boruros de titanio,  $TiB_2$  y  $TiB_{2,022}$ , y el tribromuro de boro de las especies gaseosas,  $BBr_3(g)$  y el dibromuro de hidrógeno y boro,  $BBr_2H(g)$ . De estos, tribromuro de boro, punto de ebullición de 91,7 °C es la impureza clave ya que es la más difícil de retirar de TBS, de punto de ebullición de 111,8 °C. Se puede apreciar que la especie principal por encima de 300 °C es  $TiB_{2,022}$  y que la especie clave,  $BBr_3(g)$  es aproximadamente una décima parte de  $TiB_{2,022}$  a 300 °C. De este modo, si se tiene un 90 % de retirada de sólidos, se dispone de un 81 % de retirada de las especies de boro clave. Si se aumenta la temperatura hasta 350 °C, el  $BBr_3$  es una centésima parte del  $TiB_{2,022}$ , de manera que un 90 % de retirada de sólidos proporciona un 89 % de la retirada de las especies de boro clave. Si la temperatura es de 420 °C, el  $BBr_3$  es únicamente una milésima parte de  $TiB_{2,022}$ , de manera que el 90 % de retirada de sólidos proporciona una retirada de un 89,9 % de las especies de boro clave. Además, por encima de 350 °C la eficacia de retirada de sólidos es más importante que la temperatura específica. Debido a que la purificación aguas abajo depende de la concentración entrante, resulta útil observar la cantidad restante de la corriente de gas. Además, un 81 % de recuperación deja un 19 %, un 89 % deja un 11 % y un 89,9 % deja un 10,1 %. De este modo, cuando se pasa de una recuperación de un 81 % a un 89 %, se reducen los requisitos de purificación del equipo aguas abajo en un factor de casi dos. Una mejora de la recuperación de sólidos hasta un 95 % a 350 °C reduce el residuo hasta un 5,1

%, mientras que la misma recuperación a 300 °C dejaría un residuo de un 14,5 %, que es casi un factor de 3. Como regla general para dicha optimización, la recuperación fraccionada que depende de la temperatura debería ser similar a dicha eficacia de recogida de sólidos, lo que a su vez depende del tamaño de partícula y del propio equipo. De esta forma, a partir de la figura 5 se puede observar que a 500 °C, que es la temperatura de salida típica del reactor, el contenido de equilibrio de  $\text{BBr}_3$  es cuatro órdenes de magnitud más bajo que el  $\text{TiB}_{2,022}$ , que es un 99,9 % de recuperación de boro de manera que la eficacia de recogida de partículas debería ser aproximadamente la misma, un 99,99 %. La eficacia global entonces estaría en un 99,98 % o un residuo de un 0,02 %.

Haciendo referencia a la Figura 2a, el beneficio económico de dichas recuperaciones de boro elevadas se basa en la reducción del tamaño del proceso de separación de alta pureza aguas abajo, la unidad 15b de la Figura 2a, y en una reducción de tamaño de la corriente 24, que a su vez aumenta la corriente 22 y tiene como resultado una mayor producción de silicio, 26. También es posible dirigir todo o parte de la corriente 24 directamente hasta el reactor MGS, 14, debido a que el efecto sobre el reciclaje de boro es pequeño. Además, es posible redirigir la corriente 24 hasta un sistema de deposición de EGS separado dedicado a la producción de un material de EGS con mayor contenido de boro, que se puede usar para material solar o como agente de impurificación en el arrastre de los cristales.

Los separadores de gas y sólido viables son ciclones, filtros y torres de lavado húmedo. De estos, las torres de lavado húmedo no son apropiadas porque la temperatura disminuye de forma inevitable cuando se inyectan los líquidos. Además, si se hace circular el líquido, el líquido circulante puede contener sólidos y contribuir a la erosión de las tuberías. Los ciclones pueden proporcionar eficacias de recogida razonablemente elevadas y son apropiados para la temperatura y presión. Los filtros de material textil convencionales se encuentran limitados por la temperatura de operación del material textil orgánico y por tanto no resultan apropiados. Los filtros cerámicos y metálicos sinterizados de alta temperatura se encuentran disponibles y resultan apropiados.

Volviendo a la Figura 6, se aprecia un ejemplo de proceso tal y como se lleva a la práctica con un ciclón externo, 315, y un filtro, 315. El reactor de MGS, 314, produce una corriente de efluente, 320, que contiene el silicio y especies de boro gaseosas y sólidas transportadas, junto con halosilanos, halohidruro e hidrógeno. El ciclón tiene una eficacia de aproximadamente un 99 % a 10 micrómetros y retira la mayoría de los sólidos de la corriente 320 en forma de corriente sólida, 322. El filtro, 316, tiene una eficacia de un 99 % a 4 micrómetros y retira la mayoría de las partículas restantes en forma de corriente sólida 324. Se mantiene la temperatura del ciclón y de las paredes del filtro por encima de 450 °C y la recuperación de boro en forma de sólido es de un 99,99 %. La recuperación total es de aproximadamente 99,98 %. El boro residual en la corriente 322 es un 0,2 % de la parte entrante y la especie principal es  $\text{BBr}_s$  una vez que se ha condensado la corriente. El requisito de purificación global a partir de un contenido de boro de un 0,2 % en peso, 50 ppma, en el MGS hasta 5 ppb es de 100.000. La retirada de las especies de boro sólido a una eficacia de un 99,98 % reduce esto en un factor de 5000 hasta únicamente un factor de 20. Esto significa que la columna de retirada de boro puede ser mucho más pequeña y que la corriente residual puede ser mucho menor. Para las calidades solares de silicio, en las cuales el nivel de silicio de 10 ppb resulta aceptable, puede ocurrir que no sea necesaria la columna de boro. También es posible que DBS de bajo punto de ebullición y la fracción de DCS que normalmente contiene el haluro de boro, y que se rechaza como residuo por este motivo, se puedan utilizar para materiales de calidad solar. Esto podría mejorar la producción total de silicio hasta un 10 %.

### Ejemplos

1 Se produce una corriente de gas a partir de una columna de desgasificación a una composición de 0,099  $\text{m}^3/\text{h}$  (3,5 SCFH) de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ; 0,068  $\text{m}^3/\text{h}$  (2,4 SCFH) de  $\text{HSiCl}_3$ ; 51,5 de  $\text{HCl}$ ; 5407,5 de  $\text{H}_2$ ; 095 de  $\text{CH}_4$  y 141  $\text{cm}^3/\text{h}$  (,005 SCFH) de  $\text{PH}_3$  para un total de 154,79  $\text{m}^3/\text{h}$  (5465 SCFH) a una presión de 3,24 mpa (470 psig) y una temperatura de 51 °C (125 °F). El gas se somete a eliminación de bruma en un lecho de eliminación de bruma y se recalienta hasta 60 °C (140 °F) y se reduce la presión hasta 2,76 mpa (400 psig), posteriormente se hace pasar a través de un separador usando una membrana de polisulfona. Se produce una corriente de baja presión a 0,17 mpa (25 psig) con una composición de 282,5  $\text{cm}^3/\text{h}$  (0,1 SCFH)  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ; 282,5  $\text{cm}^3/\text{h}$  (0,1 SCFH) de  $\text{HSiCl}_3$ ; 45 de  $\text{HCl}$ ; 4865 de  $\text{H}_2$ ; 005 de  $\text{CH}_4$  y 28,2  $\text{cm}^3/\text{h}$  (,001 de SCFH)  $\text{PH}_3$  para un total de 138,88  $\text{m}^3/\text{h}$  (4910 SCFH) (aproximadamente), se produce la corriente de alta presión a 2,62 mpa (380 psig) con una composición de 0,096  $\text{m}^3/\text{h}$  (3,4 SCFH) de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ; 0,065  $\text{m}^3/\text{h}$  (2,3 SCFH) de  $\text{HSiCl}_3$ ; 6,5 de  $\text{HCl}$ ; 542,5 de  $\text{H}_2$ ; 09 de  $\text{CH}_4$  y 113  $\text{cm}^3/\text{h}$  (,004 SCFH) de  $\text{PH}_3$  para un total de 15,72  $\text{m}^3/\text{h}$  (555 SCFH) (aproximadamente). De este modo, aproximadamente un 90 % del hidrógeno y el ácido clorhídrico se recuperan hasta la corriente de baja presión y un 90 % de metano y un 80 % de fosfina se recuperan hasta la corriente de alta presión junto con la mayoría de los clorosilanos. Posteriormente, se despresuriza la corriente de alta presión y se envía a la torre de lavado húmedo, donde se lavan los clorosilanos y la fosfina y se purgan el metano y el hidrógeno.

2 Se produce una corriente de gas a partir de un reactor a 3,45 mpa (500 psig) y 500 °C. El flujo actual de gas es de 9,2  $\text{m}^3/\text{h}$  (325 cu.pie/h) y el contenido de sólidos es de 608 g/h (1,34 libra/h) de silicio con aproximadamente 650 ppm de diboruro de titanio. Esto viene seguido de un filtro metálico sinterizado con una eficacia de un 98 % a 4 micrómetros. Se aíslan tanto el ciclón como el filtro con dos pulgadas (5,08 cm) de un aislamiento de sílice prensada de alta temperatura para mantener una temperatura de pared de aproximadamente 400 °C. La temperatura del gas en la salida del filtro tiene que ser de aproximadamente 450 °C. Se espera que la eficacia de retirada global de boro

## ES 2 490 596 T3

sea de un 99 %, estando el boro por debajo de los niveles de detección, es decir, por debajo de 100 ppb. Se retiran los sólidos, se secan con aire y se eliminan.

- 3 Se produce una corriente de líquido a partir de una columna de destilación que es principalmente STB con trazas de TBS e impurezas. La composición es de 4,99 kg/h (11 libra/h) de TBS y 699 kg/h (1475 libra/h) de STB. Las impurezas son 29,5 g/h (0,065 libra/h) de metilbromosilano, 154 g/h (0,34 libra/h) de tribromuro de aluminio y menos de 4,5 g/h (0,01 libra/h) de otros bromuros metálicos. Esta corriente penetra en una primera columna de destilación que produce una corriente de cabecera con una composición de 4,99 kg/h (11 libra/h) de TBS, 27,2 g/h (0,06 libra/h) de metiltribromosilano y 6,80 kg/h (15 libra/h) de STB que se envía a recuperación de residuos. La corriente inferior que comprende 22,7 g/h (0,05 libra/h) de metiltribromosilano, 655,4 kg/h (1445 libra/h) de STB, 154 g/h (0,34 libra/h) de tribromuro de aluminio y menos de 4,5 g/h (0,01 libra/h) de otros bromuros se envía a una segunda columna en la que la corriente de cabecera comprende 22,7 g/h (0,05 libra/h) de metil bromosilano, 653,2 kg/h (1440 libra/h) de STB y 0,45 g/h (0,001 libra/h) de tribromuro de aluminio, la corriente inferior comprende 20,4 kg/h (45 libra/h) de STB y 153,8 g/h (0,339 libra/h) de tribromuro de aluminio y 405 g/h (0,91 libra/h) de otros bromuros. La corriente rica en bromosilano y la corriente rica en bromuro de aluminio se combinan y se envían a un proceso de recuperación de bromo donde experimentan oxidación con aire para formar bromo gaseoso, dióxido de carbono y óxidos sólidos. El bromo se condensa y el óxido residual con nitrógeno y el dióxido de carbono se lavan del bromo residual y se purgan.
- 4 Se produce una corriente líquida a partir de una columna de desgasificación que es una mezcla de TCS, STC e impurezas que incluyen tricloruro de aluminio sólido. La composición comprende: 4,81 kg/h (10,6 libra/h) de DCS, 109,8 kg/h (242 libra/h) de TCS, 332,9 kg/h (734 libra/h) de STC, 1,74 kg/h (3,83 libra/h) de HCl, 4,45 kg/h (9,8 libra/h) de H<sub>2</sub>, 15,4 g/h (0,034 libra/h) de metilclorosilano, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>, 227 g/h (0,05 libra/h) de otros bromuros y 77 g/h (0,17 libra/h) de sólido de cloruro de aluminio. Esta corriente pasa a través de un filtro que retira un 99 % del tricloruro de aluminio y al interior de una columna de destilación que separa TCS y STC. La corriente de punto de ebullición elevado comprende 1,36 kg/h (3 libra/h) de TCS, 332,9 kg/h (734 libra/h) de STC, 15,4 g/h (0,034 libra/h) de metilclorosilano, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub> y 22,7 g/h (0,05 libra/h) de otros bromuros. Esto se hace pasar a través de otra columna de destilación en la que la corriente de cabecera contiene 1,36 kg/h (3 libra/h) de TCS, 324 kg/h (715 libra/h) de STC y 1,84 g/h (0,004 libra/h) de metilclorosilano, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>. La corriente inferior comprende 6,82 kg/h (15 libra/h) de STC, 13,6 g/h (0,03 libra/h) de metilclorosilano, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub> y 22,7 g/h (0,05 libra/h) de otros bromuros. La corriente inferior y el cloruro de aluminio sólido se hidrolizan y el ácido clorhídrico resultante se somete a lavado. Esto se hace para evitar la acumulación de carbono y debido a que el tetracloruro de silicio es un material de bajo coste fácilmente disponible.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para retirar impurezas de carbono y/o fósforo de una instalación de producción de silicio que comprende las etapas de:
- 5 enfriar la corriente de efluente de reactor que contiene principalmente halosilanos, hidrógeno y haluros de hidrógeno;  
condensar más de un 60 % de los halosilanos;  
separar la preponderancia de los gases no condensados de los líquidos condensados y hacer pasar parte o la totalidad de los gases a través de un separador de membranas para retirar más de un 10 % de cualesquiera impurezas de carbono y/o fósforo presentes en la parte de la corriente que penetra en el separador de membranas;
- 10 y  
recuperar más de un 10 % del hidrógeno que penetra en el separador de membranas.

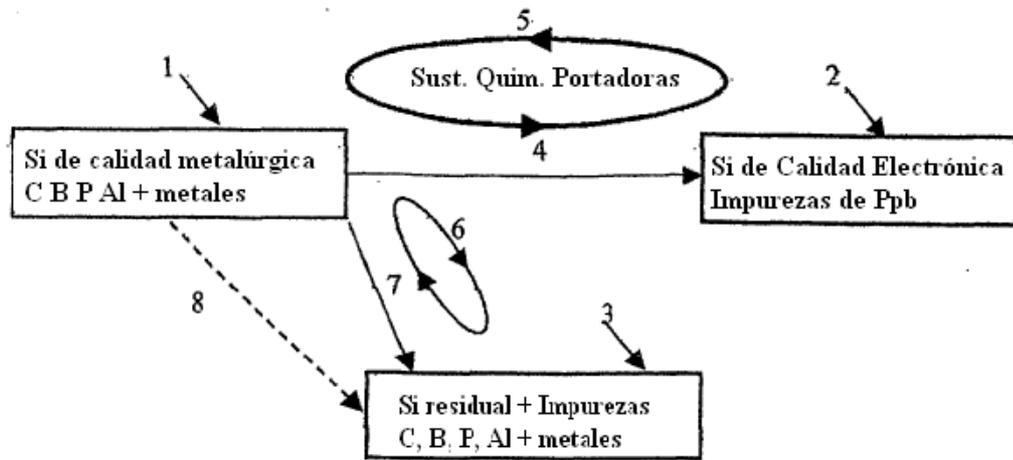


Fig. 1. Esquema conceptual del Proceso Total

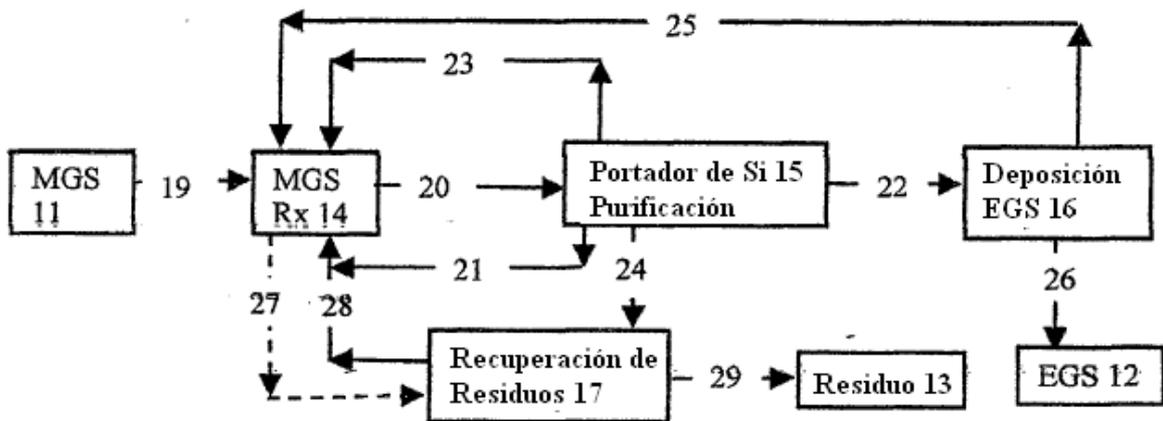


Fig. 2. Proceso esquemático del proceso total



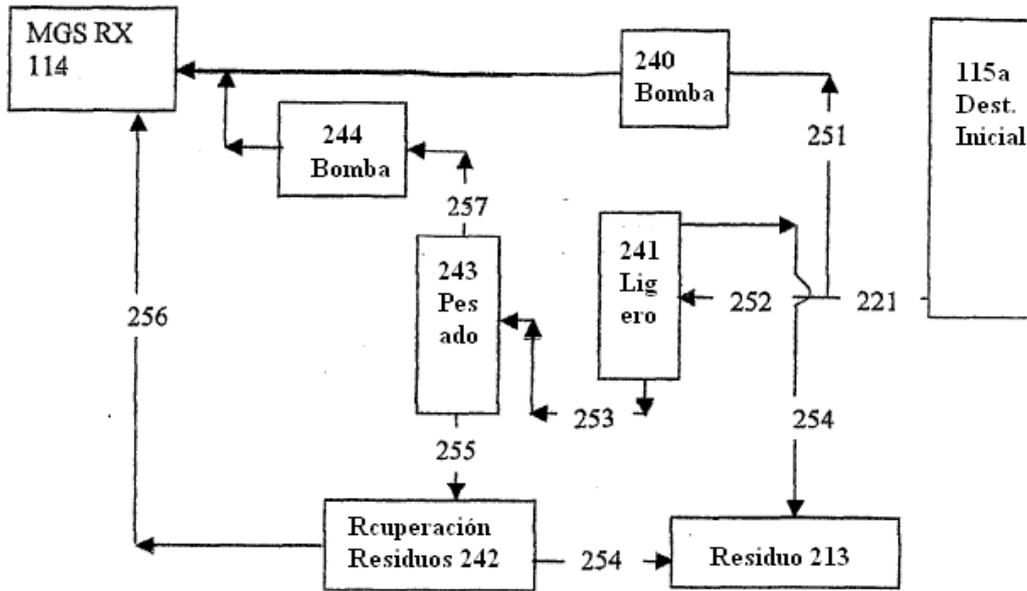


Fig. 4a. Ejemplo de Retirada de Impurezas del TBS de reciclaje

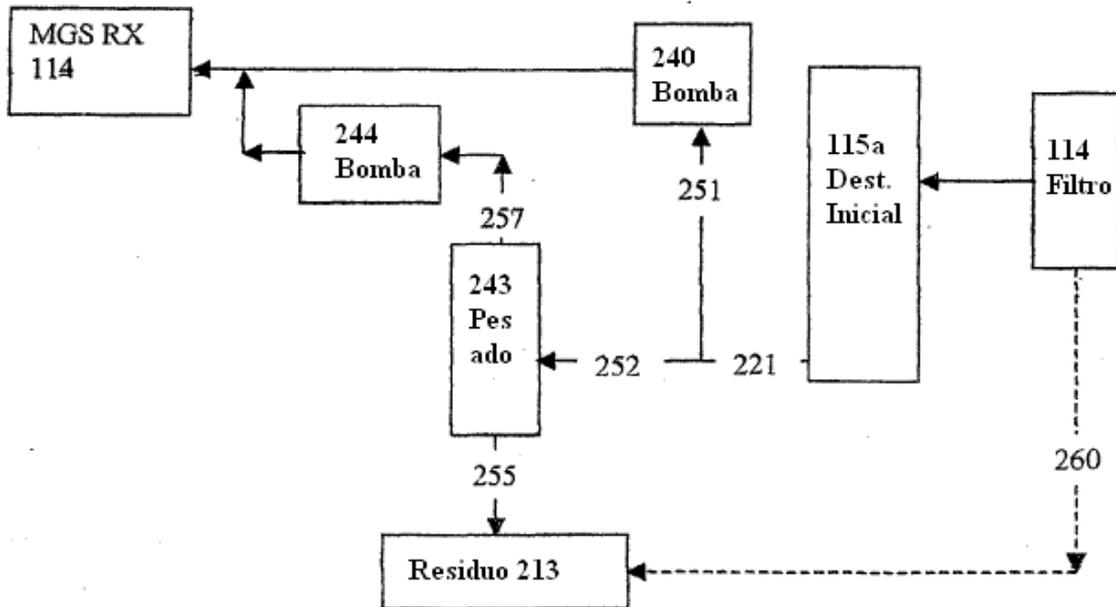


Fig 4b. Ejemplo de Retirada de Impurezas a partir de STC de reciclaje

Cambio en las Especies de Boro con Temperatura a 500 psig

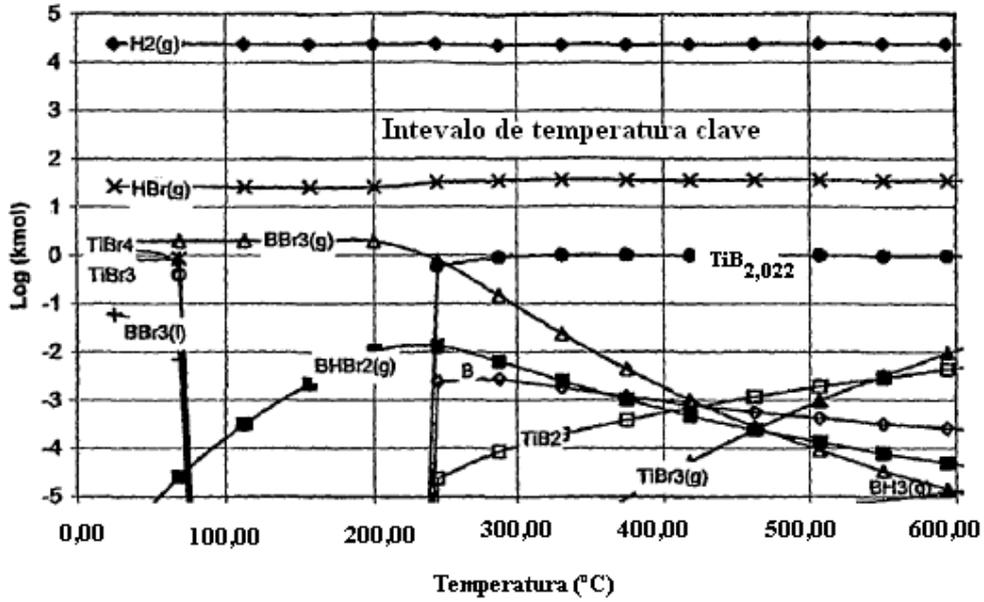


Fig. 5. Especies de Boro en el Efluente del Reactor a medida que se enfria

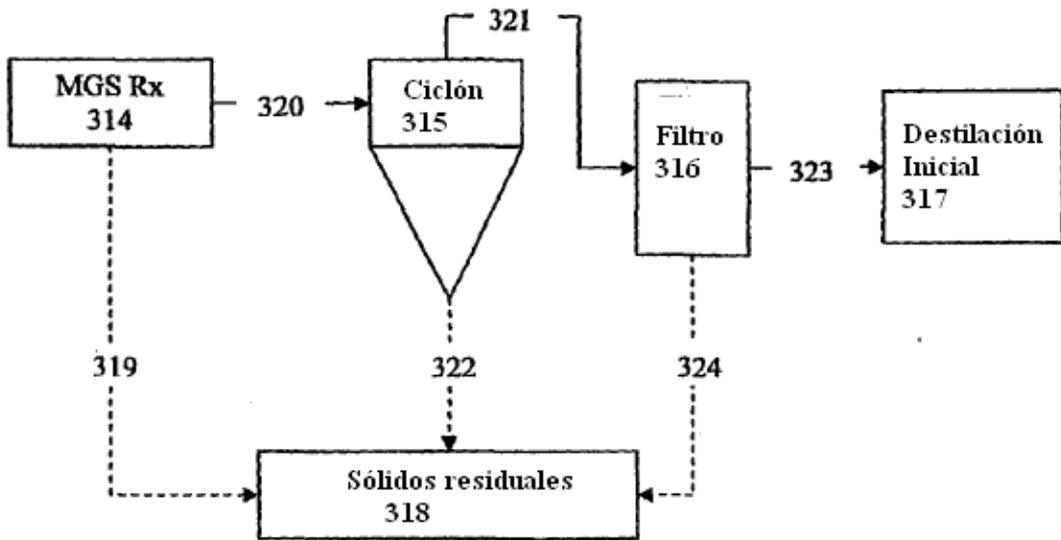


Fig. 6. Ejemplo de retirada de especies de boro sólido del efluente del reactor