

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 105**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2014 PCT/EP2014/053916**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173566**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2014 E 14707384 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2989053**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de hexaclorodisilano por desdoblamiento de policlorosilanos de orden más alto tales como octaclorotrisilano**

30 Prioridad:

**24.04.2013 DE 102013207441**

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

**25.10.2017**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**LANG, JÜRGEN ERWIN;  
RAULEDER, HARTWIG y  
MÜH, EKKEHARD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 639 105 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 la preparación de hexaclorodisilano por desdoblamiento de policlorosilanos de orden más alto tales como octaclorotrisilano

5 El invento se refiere a un procedimiento para la conversión química de policlorosilanos en hexaclorodisilano, en el que se somete a una descarga en gases a por lo menos un policlorosilano trímero o a un policlorosilano trímero en una mezcla con policlorosilanos de más alto peso molecular, y se forma y aísla hexaclorodisilano.

10 El documento de solicitud de patente internacional WO 2008/098640 divulga un procedimiento para la preparación de silanos de orden más alto a partir de tetracloruro de silicio y de silanos que contienen hidrógeno, tales como triclorosilano en un reactor de plasma. En el caso de este proceso se obtiene hexaclorodisilano en alto rendimiento, pero como producto secundario se obtiene también octaclorotrisilano (OCTS,  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ), que hasta ahora se evacua de un modo costoso.

El documento DE 3126240 A1 divulga una descomposición a alta temperatura de policlorosilanos, cuyo peso molecular es más alto que el del hexaclorodisilano, bajo una atmósfera inter-gaseosa en vacío a unas temperaturas de 500 a 1.450° para la deposición de silicio.

15 El documento WO 20002012122 divulga la deposición de hexaclorodisilano a partir de gases de salida de la producción de silicio policristalino.

20 Son problemáticos, en el caso de una preparación por vía térmica de hexaclorodisilano, los policlorosilanos de orden más alto asimismo formados, tales como  $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  o policlorosilanos de más alto peso molecular, puesto que ellos constituyen una corriente residual que se ha de evacuar de un modo costoso. Sobre todo los derivados parcialmente oxidados y/o parcialmente hidrolizados, tales como hexaclorodisiloxano, son combustibles y sensibles a los golpes así como explosivos. Con su formación y manipulación aumentan por consiguiente de manera manifiesta los costos para un aseguramiento de las instalaciones y por consiguiente los costos de funcionamiento.

25 El documento de patente de los EE.UU. US2002/0187096 se refiere a la formación de silicio a partir de triclorosilano en presencia de hidrógeno, mediando formación de tetraclorosilano y de un disilano, que se descompone a altas temperaturas situadas entre 600 y 1.200 °C para formar monosilano.

Tienen importancia también diferentes clases de compuestos polisilanos, la serie homóloga de los  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ , que forma cadenas así como los polisiloxanos, que forman anillos o polímeros con  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n}$  así como también los cloruros de silicio con un contenido más pequeño de cloro tales como  $\text{SiCl}_{1,5}$ .

30 La solicitud de patente alemana DE 102009056438 A1 divulga un procedimiento para la preparación de hexaclorodisilano, en el que un polisilano clorado  $\text{SiCl}_x$  ( $x = 0,2 \dots 0,8$ ) se desdobra en condiciones oxidantes con cloro gaseoso.

35 El documento DE 102007007874 A1 prevé un procedimiento para la preparación de compuestos de silicio dímeros y/o trímeros, particularmente de compuestos de halógenos y silicio, que también es apropiado para la preparación de unos correspondientes compuestos de germanio. Para esto se someten a un plasma no térmico compuestos  $\text{Si}_{n+2}\text{R}_1\text{R}_2\dots\text{R}_8$  ( $n = 0$  o  $1$ ) o respectivamente compuestos  $\text{Ge}_{n+2}\text{R}_1\text{R}_2\dots\text{R}_8$  ( $n = 0$  o  $1$ ).

Nova-Kem ensalza en un Conference Flyer (folleto de conferencia) del año 2012 un procedimiento para la preparación de grandes cantidades de hexaclorodisilano muy puro (<http://www.novakem.com/announcements/ald-2012-bald-2012-atom-layer-deposition>).

40 En el documento de solicitud de patente europea EP 2151416 A1 se divulga la utilización de cloruro de hidrógeno para la descomposición de  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  a altas temperaturas, obteniéndose triclorosilano.

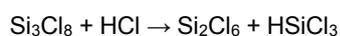
En la solicitud de patente alemana DE 102011078942 A1 se propone un procedimiento para la preparación de hexaclorodisilano o  $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$ , en el que en un gas, que contiene  $\text{SiCl}_4$  o  $\text{GeCl}_4$  se produce un plasma no térmico mediante una tensión de corriente alterna con la frecuencia  $f$  y se acopla en el plasma un impulso electromagnético. Se obtiene una fase líquida, a partir de la que se obtiene hexaclorodisilano o  $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$ .

45 Es común para todos estos procedimientos el hecho de que ellos, o bien no constituyen ningún método a gran escala técnica para la preparación de hexaclorodisilano, puesto que se trata de productos secundarios recogidos de la deposición de silicio, con el fin de obtener compuestos intermedios no aislables o con el fin de obtener clorosilanos fuertemente impurificados con carbono o metales, tales como cloruro de titanio, cloruro de aluminio.

Fue misión del presente invento desarrollar un procedimiento rentable para el desdoblamiento de policlorosilanos que haga posible sin ningún catalizador un desdoblamiento a temperaturas comparativamente bajas, preferiblemente en condiciones esencialmente no térmicas, y que al mismo tiempo ponga a disposición un hexaclorodisilano preferiblemente muy puro. El hexaclorodisilano así preparado debe ser elevadísimo puro, en particular en lo que se refiere a las impurezas con boro, fósforo, carbono y/o metales extraños. Se desea un hexaclorodisilano con un contenido total de las mencionadas impurezas más pequeño o igual que 100 ppm en peso, preferiblemente más pequeño o igual que 75 ppm en peso.

El problema planteado por la misión se resuelve mediante el procedimiento conforme el invento, el hexaclorodisilano preparado conforme al invento, así como también mediante la utilización conforme al invento, correspondiendo a las características de las reivindicaciones 1, 14 y 15 de esta patente.

De modo sorprendente se encontró que el octaclorotrisilano (OCTS) se puede desdoblar en las condiciones de una descarga en gases, particularmente en un plasma no térmico en presencia de HCl, de una manera selectiva para dar hexaclorodisilano (HCDS) y triclorosilano. La reacción se puede representar de manera idealizada con ayuda de la siguiente ecuación.



Los productos de conversión de la descarga en gases se condensan y el hexaclorodisilano (HCDS) se puede obtener después de la destilación en un estado elevadísimo puro.

Es objeto del invento por consiguiente un procedimiento para la conversión química de policlorosilanos, particularmente de policlorosilanos, que tienen un cierto contenido de octaclorotrisilano, en hexaclorodisilano, pudiéndose obtener el hexaclorodisilano preferiblemente con un contenido de por lo menos 99,9 % en peso, de manera especialmente preferida después de un tratamiento por destilación de los productos de conversión o desdoblamiento obtenidos. El policlorosilano tiene preferiblemente un contenido de carbono de menos que 10 ppm, preferiblemente un contenido de carbono situado por debajo del límite de detección de la espectroscopia por ICP-MS, ICP-OES o  $^{29}\text{Si}$  RMN empleada usualmente para la detección de carbono. El policlorosilano tiene un contenido seguidamente mencionado de impurezas, seleccionadas particularmente entre boro, fósforo y metales extraños, situado por debajo de 100 ppm en peso.

Es objeto del invento un procedimiento para la conversión química de un policlorosilano en hexaclorodisilano, así como un hexaclorodisilano obtenible de acuerdo con este procedimiento, en el que se somete a la acción de un plasma anisotérmico no térmico, que tiene una temperatura de los electrones  $T_e \geq 10^4$  K y una temperatura de los gases  $T_G \leq 10^3$  K, por lo menos a un policlorosilano trímero, particularmente a un policlorosilano trímero gaseoso o a un policlorosilano trímero en una mezcla con policlorosilanos de más alto peso molecular, particularmente gaseosos, y la presión de trabajo, a la que se lleva a cabo la conversión química, está situada entre 1 y 1.000 mbar<sub>abs</sub> y se obtiene hexaclorodisilano.

Preferiblemente, la conversión química se efectúa en presencia de cloruro de hidrógeno, de manera especialmente preferida en el caso de trabajarse con un exceso de policlorosilano trímero con respecto al cloruro de hidrógeno, por ejemplo con una relación de alrededor de 2:1 hasta aproximadamente una relación equimolar de polisilano trímero y cloruro de hidrógeno. Además, se prefiere que el polisilano destinado a la conversión química en el plasma no térmico haya sido transformado previamente en presencia de cloruro de hidrógeno en la fase gaseosa.

Como un policlorosilano se toma en consideración

a) un policlorosilano trímero o un clorotrisilano sinónimo, particularmente un clorotrisilano puro con menos que 100 ppm en peso de impurezas hasta el límite de detección o hasta 0,001 ppt en peso, y/o preferiblemente un policlorosilano con un contenido de clorotrisilano de 10 a 100 % en peso, tal como entre 10 y 99,999999%, particularmente de 20 a 100 % en peso, de manera especialmente preferida de 25 a 100 % en peso, de manera más preferida de 25 a 99,9 % en peso, siendo el policlorosilano preferiblemente octaclorotrisilano puro con un contenido de octaclorotrisilano de 91 % en peso a 100 % en peso, preferiblemente de 95 a 99,999999 % en peso;

y/o

b) una mezcla que comprende un policlorosilano trímero y una mezcla de policlorosilanos de más alto peso molecular, tales como clorosilanos seleccionados entre clorodisilanos, clorotrisilanos, particularmente octaclorotrisilano, clorotetrasilanos, cloropentasilanos, clorohexasilanos así como clorosilanos de más alto peso molecular con más de siete átomos de silicio, pudiendo los clorosilanos estar constituidos de modo lineal, ramificado o también cíclico. Son preferidos unos perclorosilanos, en los que el contenido de hexaclorodisilano en la mezcla de policlorosilanos de más alto peso molecular está situado preferiblemente por debajo de 10 % en peso hasta 0,000001 % en peso.

Los clorosilanos antes mencionados comprenden por regla general, junto a sustituyentes con cloro, también hidrógeno tales como por ejemplo,  $H_{m^*}Si_nCl_{(2n^*+2)-m^*}$  y/o  $H_{m^*}Si_nCl_{(2n^*)-m^*}$ , con cada vez independientemente  $n^*$  mayor o igual que 2, particularmente con  $n^*$  mayor o igual que 2 hasta 20, y/o cada vez independientemente con  $m^*$  mayor o igual que 1, particularmente con  $m^*$  mayor o igual que 1 hasta 10.

5 De manera especialmente preferida se consideran como policlorosilanos unos compuestos de la fórmula general I  

$$I \quad Si_nCl_{2n+2},$$
 con  $n$  mayor o igual que 2, particularmente con  $n$  mayor o igual que 2 hasta 100, preferiblemente con  $n$  mayor o igual que 2 hasta 50, de manera especialmente preferible con  $n$  mayor o igual que 2 hasta 10, pudiendo formar ellos cadenas lineales así como también ramificados, y compuestos de la fórmula general II, que forman anillos o  
 10 polímeros:

$$II \quad Si_nCl_{2n},$$
 con  $n$  mayor o igual que 3, particularmente con  $n$  mayor o igual que 4 hasta 100, particularmente con  $n$  mayor o igual que 4 hasta 50, de manera especialmente preferida con  $n$  mayor o igual que 4 hasta 10, así como también policlorosilanos con menor contenido de cloro según la fórmula general III,

15 
$$III \quad Si_nCl_{1,5n},$$
 con  $n$  mayor o igual que 4 o 5, particularmente con  $n$  mayor o igual que 6 hasta 200, preferiblemente con  $n$  mayor o igual que 8 hasta 100.

Una gran ventaja del procedimiento conforme al invento consiste en que estas mezclas, sin una previa purificación mediante separación por destilación de los compuestos individuales, pueden ser aportadas al plasma.

20 Como policlorosilanos de más alto peso molecular se consideran de manera especialmente preferida todos los policlorosilanos con más de tres átomos de silicio, tal como con  $n$  mayor o igual que 4, particularmente con  $n$  mayor o igual que 4 a 200 de modo correspondiente a las fórmulas I, II y/o III. Unos policlorosilanos de más alto peso molecular asimismo preferidos comprenden policlorosilanos con más de tres átomos de silicio y tienen un contenido de hexaclorodisilano desde por debajo de 10 % en peso hasta 0,000001 % en peso.

25 Como policlorosilano trímero se considera un policlorosilano con tres átomos de silicio cada vez unidos directamente por enlaces covalentes a través de un enlace simple, tal como un clorotrisilano, es decir según las Fórmulas I ó II con  $n$  igual a 3, tal como  $Cl_3Si-SiCl_2-SiCl_3$  y por lo menos un sustituyente con cloro, estando satisfechas las valencias libres remanentes con hidrógeno o bromo, preferiblemente con hidrógeno. Se prefiere especialmente un policlorosilano trímero tal como un clorotrisilano, conforme al invento un octaclorotrisilano (OCT).

30 De manera especialmente preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea como policlorosilano un policlorosilano muy puro con menos que 100 ppm en peso de impurezas en el policlorosilano y preferiblemente con un contenido de policlorosilano de por lo menos 99,99 % en peso, ascendiendo las impurezas en la suma a menos que 100 ppm en peso de uno, varios o todos los elementos seleccionados entre boro, fósforo, carbono y metales  
 35 extraños, particularmente boro, fósforo, carbono, aluminio, calcio, hierro, níquel, titanio y zinc. De manera más preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea como policlorosilano un poliperclorosilano, preferiblemente un poliperclorosilano muy puro con menos que 100 ppm en peso hasta el límite de detección o 0,001 ppt en peso de impurezas según la siguiente definición.

Las impurezas más arriba mencionadas las mide un experto mediante una espectroscopia por ICP-MS, ICP-OES o  
 40  $^{29}Si$  RMN. Sin embargo, puesto que, hasta ahora, los límites de detección de tales procedimientos no son suficientes, se usa un método alternativo que se describe en el documento DE 10 2010 002 342 A1. Al contenido de divulgación de esta solicitud de patente se hace mención expresamente.

En el caso del método, las impurezas mediante átomos extraños no se determinan directamente sino de una manera indirecta por medición de una propiedad física de una capa de silicio, que se produce a partir de los correspondientes silanos, a saber la resistencia específica bien definida en el mundo especializado.

45 Si, conforme al invento, a partir del silano o los silanos empleado(s) como un precursor o una mezcla de precursores, en un proceso de deposición se forma una capa de silicio, entonces las impurezas se vuelven a encontrar en la capa de silicio como átomos extraños. Éstas ponen en libertad portadores de cargas o los separan por disolución a partir del retículo anfitrión de silicio de la capa de silicio e influyen por consiguiente sobre la resistencia específica. La densidad de los portadores de cargas depende sin embargo en amplios intervalos  
 50 singularmente de la concentración de los átomos extraños. El valor medido de la resistencia específica en la capa de silicio permite por lo tanto sacar una conclusión en cuanto al contenido de impurezas en el silano o los silanos.

La medición de la resistencia eléctrica y del espesor de capa se efectúa a través del método denominado abreviadamente SRP (acrónimo de spreading resistance probe = sonda de propagación de la resistencia). En el caso de este modo de proceder, la mencionada capa de silicio se produce sobre un substrato, por ejemplo una oblea

de Si obtenible comercialmente, producida previamente de un modo definido, y un trozo del sustrato revestido se rebaja por amolado hasta llegar al sustrato para dar un perfil.

La medición de la resistencia eléctrica se efectúa en este perfil en función del espesor de capa mediante dos puntas de sonda, que exploran el perfil total en determinadas distancias y proporcionan en cada caso un valor de la resistencia eléctrica. A través del ángulo del rebajado por amolado y la longitud del camino se puede calcular también el espesor de capa. Este método de medición se describe detalladamente en varias normas y establece el modo de proceder antes descrito. En el caso de los métodos de medición, un experto sigue por ejemplo las normas SEMI MF672 y MF674, o ASTM F 672-80.

En el procedimiento conforme al invento se emplea de manera especialmente preferida un policlorosilano, abreviadamente PCS, particularmente octaclorotrisilano o un octaclorotrisilano en una mezcla con policlorosilanos de más alto peso molecular, preferiblemente poliperclorosilanos, teniendo el policlorosilano un contenido de octaclorosilano situado entre 20 y 99,9999 % en peso, preferiblemente con un contenido de octaclorosilano de 91 a 99,999999 % en peso, que tiene el siguiente perfil de impurezas de uno, varios o todos los siguientes elementos. Si se presenta este perfil de impurezas, el policlorosilano se denomina en el marco del invento "*policlorosilano de alta pureza*".

- a. Aluminio menor que 5 ppm en peso o desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera preferida desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y/o
- b. Boro menor que 10 ppm en peso o desde 10 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera preferida desde 5 hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y/o
- c. Calcio menor que 2 ppm en peso, de manera preferida desde 2 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y/o
- d. Hierro menor o igual que 20 ppm en peso, de manera preferida desde 10 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y/o
- e. Níquel menor o igual que 10 ppm en peso, de manera preferida desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y/o
- f. Fósforo menor que 10 ppm en peso, de manera preferida desde 10 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera muy especialmente preferida desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y/o
- g. Titanio menor o igual que 2 ppm en peso, de manera preferida desde 1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera muy especialmente preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y/o
- h. Zinc menor o igual que 3 ppm en peso, de manera preferida desde 1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y
- i. Carbono, estando contenido el carbono en una concentración que se adiciona a la suma de las impurezas a. hasta h.. El valor obtenido de esta manera es menor que 100 ppm en peso. Preferiblemente este valor es desde 100 ppm en peso hasta 0,001 ppt en peso, de manera preferida es menor que 50 ppm en peso, de manera especialmente preferida es desde 50 ppm en peso hasta 0,001 ppt en peso, de manera más especialmente preferida es desde 10 ppm en peso hasta 0,001 ppt en peso, de manera especialmente más preferida es menor que 5 ppm en peso, de manera muy especialmente preferida es desde 5 ppm en peso hasta 0,001 ppt en peso.

Para la realización del procedimiento se prefiere, adicionalmente a las características antes mencionadas, que la descarga en gases se efectúe en un aparato ozonizador. La descarga en gases en el plasma se puede llevar a cabo sin o con por lo menos un gas inerte o gas portador.

Por lo demás puede ser ventajoso, para el apoyo de la evaporación del policlorosilano, emplear un gas inerte, tal como argón u otro gas inerte usual.

Asimismo se prefiere que en el procedimiento conforme al invento se someta a una descarga en gases por lo menos un policlorosilano trímero, preferiblemente octaclorotrisilano o el policlorosilano trímero, particularmente

5 octaclorotrisilano, en una mezcla con policlorosilanos de más alto peso molecular, particularmente perclorosilanos y/o policlorosilanos sustituidos con hidrógeno y cloro, en presencia de cloruro de hidrógeno. En tal caso se prefiere especialmente que la conversión química se efectúe con un cloruro de hidrógeno gaseoso muy puro, que preferiblemente tiene impurezas con elementos extraños o moléculas extrañas desde más pequeñas que 100 ppm en peso hasta 1 ppb en peso, particularmente desde más pequeñas que 100 ppb en peso hasta 1 ppb en peso. Como elementos extraños o respectivamente moléculas extrañas se consideran todos los elementos químicos, todas las sales y todas las moléculas que no corresponden a cloruro de hidrógeno.

10 La conversión química en el procedimiento se lleva a cabo a una presión situada entre 1 y 1.000 mbar<sub>abs.</sub>, de manera más preferida situada entre 1 y 500 mbar<sub>abs.</sub>, preferiblemente situada entre 10 y 200 mbar<sub>abs.</sub>, de manera especialmente preferida situada entre 10 y 100 mbar<sub>abs.</sub>, mejor en torno a 50 mbar<sub>abs.</sub> más/menos 10 mbar<sub>abs.</sub>.

15 Según el procedimiento del invento, es además especialmente preferido que como policlorosilano se emplee un policlorosilano muy puro, preferiblemente con un contenido de policlorosilano desde 98 hasta 99,9999 % en peso, y particularmente un contenido de impurezas desde menos que 2 % en peso, preferiblemente de menos que 100 ppm en peso preferiblemente de menos que 100 ppm en peso. En este caso se prefiere además que como policlorosilano muy puro se emplee un octaclorotrisilano con un contenido de octaclorotrisilano desde 80 hasta 99,9999 % en peso, preferiblemente con menos que 100 ppm en peso de impurezas. Como impurezas se consideran todos los elementos químicos, todas las moléculas o todos los iones que no corresponden a un policlorosilano.

20 El policlorosilano empleado en el procedimiento puede proceder de una conversión química de tetraclorosilano con hidrógeno en un plasma no térmico o de tetraclorosilano con metiltriclorosilano y ha sido separado de compuestos de disilano y monosilano.

25 Preferiblemente el policlorosilano es un producto de sumidero de la destilación de los productos de conversión procedentes de la conversión química de tetraclorosilano con hidrógeno o de la conversión química de tetraclorosilano con metiltriclorosilano en un plasma no térmico, particularmente después de la separación por destilación de compuestos de disilano y monosilano. Preferiblemente, el producto secundario OCTS, resultante según la divulgación del documento WO 2008/098640, se separa en una primera etapa de purificación, según el procedimiento allí divulgado, por tandas mediante una destilación en vacío, seguidamente el policlorosilano obtenido que comprende octaclorosilano y/o policlorosilanos de más alto peso molecular, se transforma en vacío en la fase gaseosa y se mezcla con una corriente de cloruro de hidrógeno, la corriente gaseosa total obtenida que comprende un policlorosilano (PCS) y cloruro de hidrógeno gaseoso se somete a la descarga en gases, especialmente al plasma no térmico.

30 El procedimiento conforme al invento comprende la etapa 1) y puede comprender también preferiblemente las etapas 2-4):

- 35 1) conversión química de tetraclorosilano con hidrógeno en un plasma no térmico, que es anisotérmico y tiene una temperatura de los electrones  $T_e \geq 10^4$  K y una temperatura de los gases  $T_G \leq 10^3$  K y la presión de trabajo a la que se lleva a cabo la conversión está situada entre 1 y 1.000 mbar<sub>abs.</sub>;
- 2) separación por destilación de compuestos de disilano y monosilano y obtención de policlorosilanos como producto de sumidero,
- 3) conversión química de los polisilanos en presencia de cloruro de hidrógeno en un plasma no térmico y obtención de hexaclorodisilano, particularmente aislamiento de hexaclorodisilano, y eventualmente,
- 40 4) separación por destilación de compuestos fácilmente volátiles, tales como triclorosilano o en general de compuestos de monosilano, separación por destilación del hexaclorodisilano y eventualmente obtención de policlorosilanos que hierven a más alta temperatura en el producto de sumidero, que preferiblemente se aportan de nuevo a la conversión química o respectivamente al desdoblamiento en presencia de cloruro de hidrógeno.

45 Los policlorosilanos no convertidos químicamente, en particular de las Fórmulas generales I, II y/o III, se pueden aportar de nuevo según las necesidades a la descarga en gases, preferiblemente al plasma no térmico. Para la conversión química completa del policlorosilano, particularmente del octaclorotrisilano, en hexaclorodisilano, se puede usar un proceso cíclico con 1 hasta  $\infty$ , preferiblemente con 1 hasta 100 ciclos, es preferido un pequeño número de 1 a 5 ciclos, y preferiblemente se recorre solamente un ciclo. Alternativamente, también el policlorosilano no convertido químicamente en el procedimiento puede ser devuelto y aportado de nuevo, con un policlorosilano aportado de nuevas, a la reacción en el plasma no térmico.

55 El hexaclorodisilano obtenido mediante conversión química en un plasma no térmico se presenta junto al triclorosilano puro en la fase resultante, a partir de la cual se puede recuperar en forma muy pura, particularmente mediante tratamiento por destilación. De este modo se puede aislar por ejemplo hexaclorodisilano en elevadísima pureza con respecto de los restantes productos de reacción y eventualmente de los eductos de policlorosilanos,

véase la Figura 3. En el espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN no se puede detectar ningún otro compuesto junto a la señal del hexaclorodisilano junto a la señal del hexaclorodisilano ( $\delta = 7,4 \pm 0,1$  ppm, DMSO). La impurificación del hexaclorodisilano con otros metales y/o compuestos metálicos se presenta por lo menos para el respectivo metal o para el compuesto metálico en la región de los ppm en peso hasta la región de los ppt en peso, preferiblemente en caso en la región de los ppb en peso, tal como se indica seguidamente se prefiere especialmente una impurificación máxima con otros metales y/o compuestos metálicos desde cada vez 100 ppb en peso hasta 1 ppt en peso, preferiblemente desde cada vez 50 ppb en peso hasta 100 ppt en peso. Esto se consigue además sorprendentemente convirtiendo en complejos para proporcionar policlorosilanos de orden más alto a las impurezas con metales extraños contenidas.

El plasma no térmico es producido en un reactor de plasma y da lugar a una transformación de sustancias que se denomina en el marco del invento "plasma-eléctricamente". Los plasmas empleados conforme al invento son anisotérmicos. Para estos plasmas es característica una alta temperatura de los electrones  $T_e \geq 10^4$  K y una temperatura de los gases relativamente baja  $T_G \leq 10^3$  K. La energía de activación necesaria para los procesos químicos se genera predominantemente a través de choques de electrones. Unos típicos plasmas no térmicos se pueden producir por ejemplo por descarga incandescente, descarga de HF (alta frecuencia), descarga de cátodo hueco o descarga en corona. La presión de trabajo, a la que se lleva a cabo el tratamiento con plasma conforme al invento, se sitúa entre 1 y 1.000 mbar<sub>abs.</sub>, de manera preferida en 1 hasta 800 mbar<sub>abs.</sub>, de manera especialmente preferida en 100 hasta 500 mbar<sub>abs.</sub>, particularmente en 20 hasta 100 mbar<sub>abs.</sub>, de manera especialmente preferida en torno a 50 mbar<sub>abs.</sub>, ajustándose la fase que se ha de tratar, en particular una fase gaseosa que comprende un policlorosilano y cloruro de hidrógeno, preferiblemente a una temperatura de -40 °C hasta 400 °C.

Para la definición del plasma no térmico y de la catálisis homogénea en plasma se remite a la bibliografía especializada pertinente, tal como por ejemplo a "Plasmatechnik: Grundlagen und Anwendungen - Eine Einführung"; Colectivo de autores, Editorial Carl Hanser, München/Wien; 1984, ISBN 3-446-13627-4.

De manera especialmente preferida la entrada específica de energía está situada entre 0,1 y 10 Ws/cm<sup>2</sup>. En este caso se prefiere además que la entrada específica de energía se lleve a cabo mediante una medición de la potencia instantánea con precisión de fase con una anchura de banda de por lo menos 250 kHz, efectuándose la determinación de la medición de la potencia instantánea en un reactor coaxial con un área de superficie de descarga de 50 cm<sup>2</sup>. Un reactor coaxial es preferiblemente un reactor tubular, particularmente un reactor tubular con simetría rotacional.

La entrada de energía para la formación del plasma no térmico se efectúa preferiblemente de tal modo que en el plasma que se forma se establezcan condiciones lo más homogéneas que sean posibles para la reacción del polisilano con el cloruro de hidrógeno, en este caso se prefiere especialmente que el plasma no térmico se haga funcionar con una tensión eléctrica, en la que la descarga es una descarga incandescente y cubre a toda la superficie de electrodos.

Tal como precedentemente se ha expuesto, a la etapa de procedimiento de la conversión química en un plasma no térmico le sigue una etapa de procedimiento de la recuperación del hexaclorodisilano, preferiblemente del aislamiento de hexaclorodisilano desde puro hasta muy puro. De manera especialmente preferida, después de la etapa de procedimiento de la conversión mediante una descarga en gases, particularmente de la conversión en un plasma no térmico, se efectúa una destilación del producto de conversión obtenido que contiene hexaclorodisilano. La destilación se efectúa preferiblemente en vacío, de manera especialmente preferida a una presión situada entre 10 y 100 mbar<sub>abs.</sub> y a una temperatura de sumidero situada por debajo de 100 °C, preferiblemente en torno a 80 °C. Mediante una analítica por  $^{29}\text{Si}$ -RMN se obtiene un hexaclorodisilano muy puro, sin ningún contenido de policlorosilano u otros silanos, es decir que se puede obtener un hexaclorodisilano muy puro con un contenido mayor que 99,999 % en peso. El contenido de impurezas metálicas, que no corresponden a silicio, se sitúa por debajo del límite de detección de una IPC-MS. El hexaclorodisilano elevadísimo puro aislado está exento de carbono, es decir que la impurificación con carbono se sitúa en el hexaclorodisilano por debajo de 1 ppb en peso y el contenido de titanio en el hexaclorodisilano elevadísimo puro se sitúa por debajo de 10 ppm en peso, preferiblemente por debajo de 1 ppm en peso.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo preferiblemente de tal manera que el octaclorodisilano y el cloruro de hidrógeno se emplean en la relación molar desde 10 : 1 hasta 1 : 10, particularmente en la relación desde 5 : 1 hasta 1 : 5, preferiblemente en la relación molar desde 3 : 1 hasta 1 : 2, de manera especialmente preferida en la relación molar en torno a 2 : 1 cada vez con más/menos 0,5.

Según una variante de realización del procedimiento conforme al invento, el hexaclorodisilano obtenido mediante la conversión química se deposita junto a superficies atemperadas del dispositivo para la conversión de un policlorosilano, preferiblemente las superficies tienen una temperatura situada en el intervalo de 0 a 100 °C.

Es objeto del invento por consiguiente también un procedimiento en el que un policlorosilano, preferiblemente un policlorosilano muy puro, se convierte químicamente en la fase gaseosa en un plasma no térmico en presencia de

cloruro de hidrógeno, preferiblemente con una relación molar de policlorosilano a cloruro de hidrógeno de 4 : 1 a 1 : 1 particularmente de 2 : 1, en hexaclorodisilano y triclorosilano. Preferiblemente, como producto de conversión se obtiene un hexaclorodisilano que tiene un contenido de triclorosilano, preferiblemente en donde el hexaclorodisilano y el triclorosilano se presentan en el producto de conversión por ejemplo en la relación de 1 : 1.

- 5 Es objeto del invento también un procedimiento en el que un policlorosilano,, preferiblemente un policlorosilano muy puro, se convierte químicamente en la fase gaseosa en un plasma no térmico en presencia de cloruro de hidrógeno, preferiblemente con una relación molar de policlorosilano a cloruro de hidrógeno de 4 : 1 a 1 : 1 particularmente en torno a 2 : 1, en hexaclorodisilano y seguidamente se destila, obteniéndose un hexaclorodisilano muy puro que tiene un contenido de hexaclorodisilano de por lo menos 99,999 % en peso, preferiblemente el contenido de impurezas en el hexaclorodisilano se sitúa en
- 10
- aa. aluminio menos que 5 ppm en peso, o desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera preferida desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,8 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 15 de manera además especialmente preferida desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más especialmente preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera muy especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, siendo todavía más preferido el intervalo desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- bb. boro desde 5 hasta 0,0001 ppt en peso, de manera preferida en el intervalo desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo desde 10 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida en el intervalo desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 20
- cc. calcio menos que 2 ppm en peso, de manera preferida desde 2 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida desde 0,3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera aún más preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 25
- dd. hierro desde 10 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, preferiblemente desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida desde 0,05 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 30
- ee. níquel desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, preferiblemente desde 0,5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 35
- ff. fósforo desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, preferiblemente desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida desde 10 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 40
- gg. titanio desde 1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, preferiblemente desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 45
- hh. zinc desde 1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, preferiblemente desde 0,3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera además preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y
- 50
- ii. carbono, estando contenido el carbono en una concentración, que se adiciona a la suma de las impurezas aa. hasta hh. El valor así obtenido es menor que 100 ppm en peso, de manera preferida menor que 10 ppm en peso, de manera especialmente preferida menor que 5 ppm en peso.
- 55

El dispositivo utilizado para la realización del procedimiento comprende un reactor para la producción del plasma no térmico, un recipiente colector y un sistema de columnas para el tratamiento por destilación, comprendiendo el sistema de columnas para la realización continua del procedimiento por lo menos dos columnas, particularmente por

lo menos 3 columnas. Las columnas pueden estar previstas para el tratamiento en la cabeza de columna y/o en el sumidero de columna de la primera columna. En una variante conveniente el sistema de columnas puede comprender cuatro columnas. En el caso de la realización discontinua del procedimiento es suficiente una columna. Las columnas son por ejemplo columnas de rectificación. La conversión química de los policlorosilanos se efectúa en el reactor, pudiendo ser enriquecidos los productos de conversión según sea, el punto de ebullición en un recipiente colector, asociado con el reactor o pudiendo ser retirados ellos directamente desde el dispositivo en un sistema de columnas, asociado con el dispositivo.

Además, en el dispositivo, junto al reactor pasan a emplearse también uno o varios otros reactores, que están conectados en serie o en paralelo. Conforme al invento, por lo menos un reactor del dispositivo es un ozonizador. Una gran ventaja consiste en la posible utilización alternativa de unos ozonizadores usuales en el comercio, de manera tal que los costos de inversión para el procedimiento conforme al invento son muy pequeños. Los reactores del invento están provistos convenientemente con tubos de vidrio, particularmente con tubos de vidrio cuarzo, estando dispuestos los tubos de manera paralela o respectivamente coaxial y distanciados mediante unos espaciadores hechos de un material inerte. Como material inerte es apropiado particularmente un teflón o vidrio. Es conocido que la energía de electrones acoplada para la descarga en plasma "E" es dependiente del producto aritmético p.d de la presión p y de la distancia entre electrodos d. Para el procedimiento conforme al invento el producto aritmético de la distancia entre electrodos y la presión está situada por regla general en el intervalo de 0,001 hasta 300 mm x bar, preferiblemente desde 0,05 hasta 100 mm x bar, de manera especialmente preferida en 0,08 hasta 0,3 mm x bar, particularmente en 0,1 hasta 0,2 mm x bar.. La descarga puede ser excitada mediante diferentes tensiones de corriente alterna o tensiones pulsantes de 1 hasta 10<sup>6</sup> V. De igual manera, la evolución de curvas de la tensión eléctrica es, entre otras, rectangular, trapezoidal, pulsante o puede estar compuesta por trozos de evoluciones cronológicas individuales. Son especialmente apropiadas unas tensiones de excitación pulsantes, ellas hacen posible una simultánea formación de la descarga en todo el espacio de descarga del reactor. La duración de los impulsos en el caso de un funcionamiento por impulsos se ajusta al sistema gaseoso, ella se sitúa entre 10 ns y 1 ms. Unas amplitudes de tensión preferidas se sitúan en 10 Vp hasta 100 kVp, preferida en 100 Vp hasta 10 Vp, particularmente en 50 hasta 5 Vp, en un microsistema. La frecuencia de la tensión de corriente alterna se puede ajustar entre 10 MHz e impulsos de 10 ns (ciclo de trabajo 10:1) hasta bajas frecuencias en el intervalo desde 10 hasta 0,01 Hz. Por ejemplo, al reactor se le puede aplicar una tensión de corriente alterna con una frecuencia de de 1,9 kHz y una amplitud de 35 kV "Peak to Peak" (de pico a pico). La entrada específica de energía está situada entre 0,1 y 10 Ws/cm<sup>2</sup>.

Es asimismo objeto del invento por consiguiente un hexaclorodisilano muy puro obtenido de acuerdo con el procedimiento conforme al invento con un contenido de hexaclorodisilano de de por lo menos 99,999 % en peso de impurezas seleccionadas entre boro, fósforo, carbono y metales extraños, tales como hierro, níquel, calcio, aluminio, titanio, zinc.

Es asimismo objeto del invento un hexaclorodisilano muy puro con un contenido de hexaclorodisilano de por lo menos 99,999 % en peso y con un contenido de impurezas, seleccionadas particularmente entre boro, fósforo, y metales extraños, preferiblemente con

aaa. aluminio menos que 5 ppm en peso, o desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera preferida desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,8 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera además especialmente preferida desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más especialmente preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera muy especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, siendo todavía más preferido el intervalo desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,

bbb. boro desde 5 hasta 0,0001 ppt en peso, de manera preferida en el intervalo desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo desde 10 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera todavía más preferida en el intervalo desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,

ccc. calcio menos que 2 ppm en peso, de manera preferida desde 2 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida desde 0,3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más aún preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,

ddd. hierro desde 10 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, preferiblemente desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera más preferida desde 0,05 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,

- eee. níquel desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
preferiblemente desde 0,5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
de manera más preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y  
de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 5
- fff. fósforo desde 5 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
preferiblemente desde 3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
de manera más preferida desde 10 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y  
de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 10
- ggg. titanio desde 1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
preferiblemente desde 0,6 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
de manera más preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y  
de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso,
- 15
- hhh. zinc desde 1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
preferiblemente desde 0,3 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
de manera además preferida desde 0,1 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso,  
de manera especialmente preferida desde 0,01 ppm en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y  
de manera muy especialmente preferida desde 1 ppb en peso hasta 0,0001 ppt en peso, y
- 20
- iii. carbono en una concentración, que se adiciona a la suma de las impurezas aaa. hasta hhh. El valor así  
obtenido es menor que 100 ppm en peso, de manera preferida menor que 10 ppm en peso, de manera  
especialmente preferida menor que 5 ppm en peso..

Como metales extraños se consideran todos los metales con excepción del silicio.

25 El hexaclorodisilano muy puro preparado según el procedimiento conforme al invento es apropiado en alta medida para la utilización en la preparación de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, carburo de silicio, oxicarburo de silicio u óxido de silicio, particularmente para la producción de capas de estos materiales así como para la producción de capas epitácticas, preferiblemente mediante una epitaxia a baja temperatura. El hexaclorodisilano es apropiado sobresalientemente para la deposición a baja temperatura de capas de silicio. Estas capas se pueden producir por ejemplo mediante una deposición química desde fase vapor, en inglés Chemical Vapor Deposition (CVD). El hexaclorodisilano muy puro, preparado según el procedimiento conforme al invento, es apropiado preferiblemente también como sustancia de partida para la preparación de disilano ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) o trisilano ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ) muy puro.

30

35 Asimismo se divulga la utilización de un halogenuro de hidrógeno, particularmente de cloruro de hidrógeno, en las condiciones de una descarga en gases, preferiblemente en las condiciones en el plasma no térmico, para el desdoblamiento de polihalógenosilanos, particularmente de policlorosilanos, preferiblemente de poliperclorosilanos, de manera especialmente preferida de octaclorosilano.

40 Según una alternativa preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo enriqueciendo el hexaclorodisilano formado en la conversión (i) en un hexaclorodisilano formado en condiciones no térmicas a partir de los policlorosilanos en un recipiente colector del dispositivo para la realización del procedimiento, por ejemplo en un sumidero del dispositivo, que seguidamente se aporta a (ii) un tratamiento por destilación. Las etapas (i) y/o (ii) del procedimiento se pueden llevar a cabo de un modo discontinuo o continuo. Es especialmente rentable una realización del procedimiento, en cuyo caso las etapas (i) e (ii) del procedimiento se efectúan de un modo continuo. En tal caso los policlorosilanos y el cloruro de hidrógeno se aportan al reactor de plasma para el tratamiento en fase gaseosa en un plasma no térmico. A partir de la fase que se forma, los productos de conversión que hierven a más alta temperatura se depositan en un recipiente colector, preferiblemente a alrededor de la temperatura ambiente entre 25 y 18 °C. Puede ser conveniente, al comienzo del proceso, enriquecer el hexaclorodisilano primeramente en el recipiente colector, así como también conducir de retorno al reactor los policlorosilanos no convertidos químicamente. Esto se puede comprobar sacando muestras y analizándolas mediante una espectroscopia de FT-IR o RMN. De esta manera el proceso se puede vigilar también continuamente mediante una denominada "analítica online". Tan pronto como el hexaclorodisilano ha alcanzado unas concentración suficiente en el recipiente colector, el denominado "sumidero", se puede efectuar el tratamiento por destilación para la separación del hexaclorodisilano en un modo de funcionamiento continuo o discontinuo. Tal como se explica, en el caso de un tratamiento por destilación discontinuo es suficiente una columna. Para esto el hexaclorodisilano es retirado por la cabeza de una columna que tiene un número suficiente de etapas de separación en una pureza alta o elevadísima. La pureza exigida se puede comprobar mediante GC, IR, RMN, ICP-MS o mediante medición de la resistencia eléctrica o respectivamente mediante GD-MS después de la deposición del Si.

45

50

55

Conforme al invento el tratamiento continuo de los productos de conversión tales como hexaclorodisilano y triclorosilano se efectúa en un sistema de columnas con por lo menos dos columnas, preferiblemente en un sistema

con por lo menos 3 columnas. De este modo se puede separar por ejemplo el cloruro de hidrógeno (HCl) gaseoso que no ha sido convertido en la reacción, a través de una columna para productos bajo punto de ebullición a través de la cabeza, es decir la primera columna, y la mezcla recogida a partir del sumidero se puede separar en sus componentes, separando por destilación el triclorosilano ( $\text{HSiCl}_3$ ) en la cabeza de una segunda columna y el hexaclorodisilano ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) en la cabeza de una tercera columna, eventualmente para la separación del policlorosilano que no ha sido convertido químicamente, tal como el octaclorotrisilano, se puede conectar una cuarta columna. De esta manera, la mezcla de productos de conversión obtenida a partir del reactor de plasma se puede separar por rectificación y el producto de conversión hexaclorodisilano, así como también el triclorosilano, se pueden obtener en la pureza deseada. El tratamiento por destilación del hexaclorodisilano se puede efectuar tanto bajo una presión normal como también bajo una depresión o sobrepresión, particularmente a una presión situada entre 1 y 1.500 mbar<sub>abs</sub> particularmente a una presión situada entre 1 y 1.500 mbar<sub>abs</sub>. Unas presiones preferidas están situadas entre 40 y 250 mbar<sub>abs</sub>, particularmente entre 40 y 150 mbar<sub>abs</sub>, preferiblemente entre 40 y 100 mbar<sub>abs</sub>. La temperatura de cabeza de la columna para el tratamiento por destilación del hexaclorodisilano en vacío tiene en tal caso una temperatura de cabeza entre 50 y 250 °C, particularmente el vacío se ajusta de tal manera que la temperatura esté situada entre 50 y 150 °C, de manera especialmente preferida entre 50 y 110 °C. Los productos del procedimiento, que por lo demás no están fuertemente impurificados, se pueden aislar mediante el tratamiento por destilación con un contenido muy alto y en una pureza desde alta a elevadísima.

El siguiente Ejemplo explica el procedimiento conforme al invento con más detalle.

#### Ejemplo 1:

El octaclorotrisilano se transfirió continuamente a la fase gaseosa, se mezcló con cloruro de hidrógeno gaseoso en la relación molar de 2: 1 y se condujo a una presión de 50 mbar<sub>abs</sub>. a través de un reactor de vidrio cuarzos con un tramo de descarga en gases. La descarga en gases se hizo funcionar con una evolución de la tensión eléctrica de forma aproximadamente sinusoidal y tenía en promedio una entrada de energía específica de aproximadamente 3 Ws/cm<sup>2</sup>. En tal caso la medición de la potencia se efectuó según el método, conocido por un experto, de la conexión con precisión de fase multiplicativa de la corriente eléctrica instantánea  $I(x=t_0)$  con la tensión eléctrica instantánea  $U(x=t_0)$  para dar el valor de la potencia instantánea en el reactor coaxial dado a modo de ejemplo con un área de superficie de descarga de 50 cm<sup>2</sup>.

Los valores obtenidos de esta manera están sujetos por ejemplo en el caso de descargas transitorias a considerables fluctuaciones. En tales casos la desviación estocástica de la entrada de energía en Ws/cm<sup>2</sup> en el caso de 1 Sigma está situada desde 1 mWs/cm<sup>2</sup> hasta 10 Ws/cm<sup>2</sup>.

La frecuencia límite a 3 dB del equipo de medición empleado fue de aproximadamente 250 kHz. En el caso de aparatos con más elevada frecuencia límite se pueden establecer otras desviaciones estocásticas distintas de las más arriba indicadas.

Los productos de conversión gaseosos, obtenidos después de haber atravesado el tramo de descarga en gases, fueron condensados a 20 °C y sometidos a una destilación fina. La destilación se efectuó discontinuamente en un equipo de destilación con una columna de 50 cm que tenía una empaquetadura metálica Sulzer.

En primer lugar se separó por destilación triclorosilano. A continuación, la presión fue disminuida a aproximadamente 650 mbar<sub>abs</sub>. y a una temperatura de sumidero de alrededor de 80 °C se separó por destilación hexaclorodisilano puro a una temperatura de cabeza situada en 70 °C.

El <sup>29</sup>Si-RMN representado en la **Figura 1** mostró solamente una señal a  $\delta = -7,4$  ppm (en DMSO, espectro de <sup>29</sup>Si-RMN 99,34 MHz de hexaclorodisilano, preparado según el procedimiento conforme al invento.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la conversión química de policlorosilanos en hexaclorodisilano, en el que por lo menos un policlorosilano trímero o un policlorosilano trímero en una mezcla con policlorosilanos de más alto peso molecular se somete a un plasma no térmico y se obtiene hexaclorodisilano, en donde
- 5 el plasma no térmico es anisotérmico y tiene una temperatura de los electrones  $T_e \geq 10^4$  K y una temperatura de los gases  $T_G \leq 10^3$  K, y la presión de trabajo, a la que se lleva a cabo la reacción, está situada entre 1 y 1.000 mbar<sub>abs</sub>.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que
- 10 por lo menos un policlorosilano trímero o un policlorosilano trímero en una mezcla con policlorosilanos de más alto peso molecular se somete a un plasma no térmico en presencia de cloruro de hidrógeno.
3. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la conversión química tiene lugar en vacío, entre 1 y 1.000 mbar<sub>abs</sub>.
- 15 4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 3, caracterizado por que como policlorosilano se emplea octaclorotrisilano, particularmente octaclorotrisilano muy puro, preferiblemente con menos de 100 ppm en peso de impurezas.
5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 4, caracterizado por que
- 20 la entrada específica de energía está situada entre 0,1 y 100 Ws/cm<sup>2</sup>.
6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 5, caracterizado por que la entrada específica de energía se lleva a cabo mediante una medición de la potencia instantánea con precisión de fase con una anchura de banda de por lo menos 250 kHz, efectuándose la determinación de la medición de la potencia instantánea en un reactor coaxial con un área de superficie de descarga de 50 cm<sup>2</sup>.
- 25 7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 6, caracterizado por que a la etapa de la conversión química mediante un plasma no térmico le sigue una destilación de un producto de conversión que contiene el hexaclorodisilano obtenido.
- 30 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el hexaclorodisilano muy puro se obtiene con un contenido de hexaclorodisilano de por lo menos 99,999 % en peso.
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que
- 35 como policlorosilano se emplea un policlorosilano muy puro con menos que 100 ppm en peso de impurezas.
10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como policlorosilano se emplea un poliperclorosilano muy puro con menos que 100 ppm en peso de impurezas.
- 40 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que

el octaclorosilano y el cloruro de hidrógeno se emplean en la relación molar de 10 : 1 a 1 : 10, particularmente en la relación de 2 : 1.

12. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 11,  
caracterizado por que

5 el reactor está equipado con por lo menos un tubo de vidrio, particularmente con un tubo de vidrio cuarzoso.

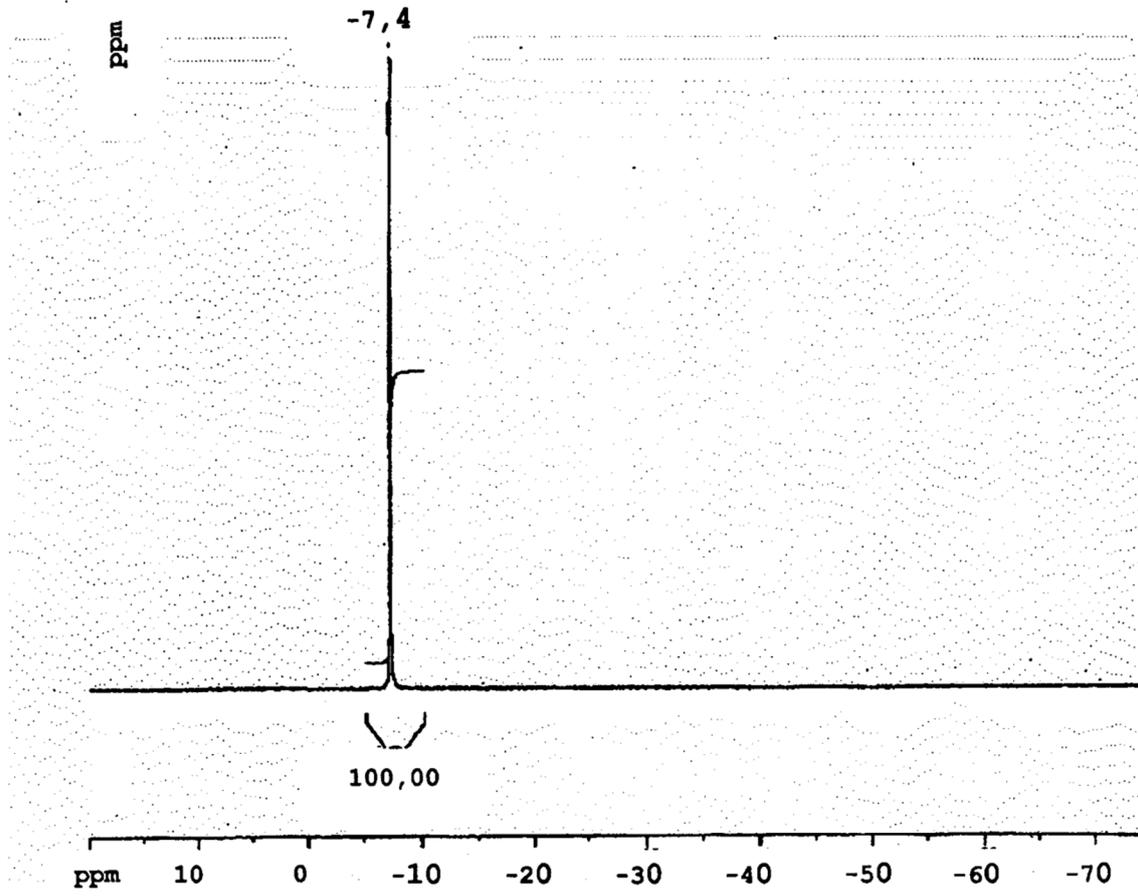


Figura 1