

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 316**

51 Int. Cl.:

C01B 33/107 (2006.01)

C01G 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2012 PCT/EP2012/059027**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13007426**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12723426 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2731912**

54 Título: **Procedimiento para la producción de silanos superiores con rendimiento mejorado**

30 Prioridad:

11.07.2011 DE 102011078942

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

03.06.2019

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 2 715 316 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 producción de silanos superiores con rendimiento mejorado

La invención se refiere a un procedimiento de compuestos de silicio dímeros y/o trímeros, en especial de compuestos halogenados de silicio. Además, el procedimiento según la invención también es apropiado para la producción de compuestos de germanio correspondientes. La invención se refiere además a un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento, así como al empleo de los compuestos de silicio producidos.

Los compuestos de silicio y los compuestos de germanio, que se emplean en la microelectrónica y también en la fotovoltaica, como por ejemplo para la producción de silicio altamente puro por medio de epitaxia, o nitruro de silicio (SiN), óxido de silicio (SiO), oxinitruro de silicio (SiON), oxicarburo de silicio (SiOC), carburo de silicio (SiC), capas de SiGe o germanio mixtas, deben cumplir requisitos especialmente elevados en su pureza. Esto se considera en especial en la producción de capas delgadas de estos materiales. En el citado campo de aplicación interfieren ya impurezas de compuestos de partida en el intervalo de ppb a ppt. A modo de ejemplo, el hexaclorodisilano debe cumplir requisitos de pureza máximos en la producción de capas de silicio en microelectrónica, y simultáneamente encontrarse disponible a precios especialmente económicos en grandes cantidades.

Para la producción de los citados compuestos altamente puros nitruro de silicio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, oxicarburo de silicio o carburo de silicio, en especial de capas de estos compuestos, se transforma hexaclorodisilano mediante reacción con otros precursores de nitrógeno, oxígeno o carbono. También se emplea hexaclorodisilano para la producción de capas de silicio epitácticas, por medio de epitaxia de baja temperatura. Las capas producidas casi siempre a través de procesos de CVD (Chemical Vapor Deposition) presentan grosores de capa de pocos nanómetros, por ejemplo en el campo de la producción de transistores en chips de memoria, o bien hasta 100 µm en el campo de la fotovoltaica de capa delgada.

Procedimientos conocidos del estado de la técnica utilizan la reacción de cloro o cloruro de hidrógeno con siliciuro de calcio, o también con siliciuro de cobre, para la producción de compuestos halogenados de silicio, a modo de ejemplo para la producción de hexaclorodisilano (hexacloruro de disilicio). Otro procedimiento consiste en la reacción de tetraclorosilano (tetracloruro de silicio) en el paso a través de silicio fundido (Gmelin, sistema nº 15, parte B, 1959, páginas 658 a 659). En ambos procedimientos es desfavorable la cloración, que tiene lugar simultáneamente, de impurezas presentes en el siliciuro de calcio, así como también en el silicio, que se arrastran entonces al producto de manera concomitante. Si el hexaclorodisilano se emplea en la producción de semiconductores, estas impurezas son inaceptables.

Según la divulgación de la solicitud de patente alemana DE 1 142 848, del año 1958, se obtiene hexaclorodisilano de máxima pureza si se calienta cloroformo de silicio gaseoso en un quemador de electrodos a 200 hasta 1000°C, y se enfría y se condensa la mezcla gaseosa generada. Para el aumento de la eficiencia, el cloroformo de silicio se diluye con hidrógeno u otro gas inerte antes de la reacción.

La solicitud de patente alemana DE 1 014 971, del año 1953, se refiere a un procedimiento para la producción de hexaclorodisilano, en el que se hace reaccionar tetracloruro de silicio con un cuerpo moldeado de silicio poroso a temperatura elevada, preferentemente a más de 1000°C, en un reactor de paredes calentadas.

Por la solicitud de patente alemana sin examinar DE 3 62 493 es conocido un procedimiento ulterior para la producción de hexaclorodisilano. En este caso, para la producción de hexaclorodisilano a escala industrial se hacen reaccionar aleaciones de silicio o silicio metálico con cloro, bajo empleo de un reactor de vibración, a temperaturas entre 100 y 500°C.

D. N. Andrejew (J. für praktische Chemie, 4ª serie, tomo. 23, 1964, páginas 288 a 297) describe la reacción de tetracloruro de silicio (SiCl₄) en presencia de hidrógeno (H₂) bajo condiciones de plasma para dar hexaclorodisilano (Si₂Cl₆) y polisilanos clorados superiores. Los productos de reacción se forman como mezcla. En este procedimiento es desfavorable que esta mezcla de productos se da en forma altamente viscosa a sólida y, por lo tanto, puede precipitar sobre la pared del reactor. Se da a conocer asimismo la reacción de alquilsilanos, como metiltriclorosilano (MTCS) en presencia de hidrógeno en el plasma para dar hexaclorodisilano y una variedad de productos secundarios no deseados. A ambas formas de realización es común la desfavorable demanda adicional de hidrógeno como agente reductor.

El documento WO 2006/125425 A1 se refiere a un procedimiento de dos etapas para la producción de silicio a granel a partir de silanos halogenados. En la primera etapa se exponen preferentemente silanos halogenados, como fluor- o clorosilano, a una descarga de plasma en presencia de hidrógeno. En la segunda etapa subsiguiente se

piroliza la mezcla de polisiloxanos obtenida a partir de la primera etapa a temperaturas a partir de 400°C, preferentemente a partir de 700°C, para dar silicio.

5 El documento WO 2008/098640, cuyo contenido divulgativo está incluido expresamente en la presente descripción, describe un procedimiento de dos etapas para obtener al menos un silano en rendimiento elevado, que se separa mediante destilación, a través de un tratamiento de plasma no térmico de un compuesto de silicio. Si el compuesto de silicio es SiCl₄, pudiéndose emplear opcionalmente silanos hidrogenados, el procedimiento proporciona hexaclorodisilano.

10 La solicitud de patente DE 102005024041 A1 propone un procedimiento para la producción de hexaclorodisilano, en el que se activa un plasma no térmico por medio de una tensión alterna en un gas que contiene SiCl₄, y se acopla un impulso electromagnético en el plasma, esto es, una radiación de microondas pulsada con una duración de pulso de 1 ms, seguido de 9 a 19 ms de pausa.

Ahora era tarea de la presente invención desarrollar ulteriormente nuevos procedimientos, de modo que se genere hexaclorodisilano en la pureza requerida con rendimiento mejorado.

15 Sorprendentemente se descubrió que, mediante acoplamiento de al menos un impulso electromagnético periódico en el plasma no térmico, que se genera en un gas que contiene SiCl₄, se aumenta el rendimiento de hexaclorodisilano. Igualmente se descubrió que, mediante acoplamiento de al menos un impulso electromagnético periódico en el plasma no térmico, que se genera en un gas que contiene GeCl₄, se aumenta el rendimiento de Ge₂Cl₆.

20 Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la producción de hexaclorodisilano o Ge₂Cl₆, activándose

a) un plasma no térmico por medio de una tensión alterna de frecuencia f

en un gas que contiene SiCl₄ o GeCl₄,

25 que está caracterizado por que se acopla en el plasma al menos un impulso electromagnético con la tasa de repetición g , cuyo componente de tensión presenta una pendiente de flanco en el flanco ascendente de 10 V ns^{-1} a 1 kV ns^{-1} , y una anchura de pulso b de 500 ns a 100 μs , obteniéndose una fase líquida, y

b) obteniéndose hexaclorodisilano puro o Ge₂Cl₆ a partir de la fase líquida.

30 Una ventaja considerable del procedimiento según la invención consiste en que se puede prescindir de la adición de un agente reductor, como hidrógeno. En contrapartida a los procedimientos conocidos según el estado de la técnica se obtiene una mezcla de reacción muy fluida, homogénea. Además no se forman precipitados o sustancias oleaginosas. En especial, la mezcla de reacción no se solidifica en el caso de un almacenaje a temperatura ambiente. Se produce ventajosamente una formación altamente selectiva de hexaclorodisilano o Ge₂Cl₆, de modo que ya en el producto de reacción líquido se presenta casi exclusivamente el compuesto dímero clorado. El procedimiento según la invención posibilita poner a disposición los productos selectivamente en forma pura y altamente pura, en especial tras una purificación destilativa. Los compuestos de silicio producidos conforme al procedimiento según la invención son apropiados para la aplicación en la industria de semiconductores o en la industria farmacéutica.

35 El compuesto obtenido conforme al procedimiento según la invención se puede emplear como precursor para la precipitación de capas delgadas, preferentemente para la precipitación de capas delgadas de silicio, óxido de silicio, nitruro de silicio, carburo de silicio, SiOC, SiON, SiGe o germanio.

40 El procedimiento según la invención tiene la ventaja ulterior de que se puede prescindir de la adición de gases nobles costosos, inertes. Alternativamente se puede añadir un gas de arrastre, preferentemente un gas inerte sometido a presión, como nitrógeno, argón, u otro gas noble, o mezclas de éstos.

45 El gas en el que se genera el plasma no térmico puede presentar, además de tetracloruro de silicio, también compuestos de silicio que contienen hidrógeno, organilo y/o halógeno. El organilo puede comprender un alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono, alqueno lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono, arilo no sustituido o sustituido y/o correspondiente bencilo, el organilo puede presentar en especial hidrógeno o halógeno, seleccionándose el halógeno a partir de flúor, cloro, bromo y/o yodo.

Sorprendentemente, según la invención, la formación de hexaclorodisilano o Ge_2Cl_6 , según el gas contenga SiCl_4 o GeCl_4 , se efectúa de modo altamente selectivo. Se forman productos secundarios solo en medida reducida.

Según demanda se pueden alimentar de nuevo eductos no transformados al plasma no térmico. Para la reacción completa de los eductos en hexaclorodisilano o Ge_2Cl_6 se puede utilizar un régimen cíclico con 1 a 100 ciclos. Preferentemente se recorre un número reducido de 1 a 5 ciclos, de modo especialmente preferente solo un ciclo. El compuesto de silicio o germanio obtenido por medio de la reacción en el plasma no térmico se presenta ya puro en la fase resultante, a partir de la que se puede obtener con pureza máxima, en especial se puede someter a una elaboración destilativa, preferentemente en un sistema de varias columnas. De este modo se puede aislar, a modo de ejemplo, hexaclorodisilano de los demás productos de reacción y eductos en pureza máxima. La impureza metálica del compuesto de silicio o germanio obtenido según la invención con otros compuestos metálicos se sitúa al menos en el intervalo de ppm hasta el intervalo de ppt, preferentemente en el intervalo de ppb de un dígito.

El plasma no térmico se genera en un reactor de plasma, en el que se induce una transformación de sustancia plasma eléctrica, y que se basa en plasmas anisotérmicos. Es característica de estos plasmas una alta temperatura de electrones $T_e \geq 10^4$ K y una temperatura de gas relativamente baja $T_G \leq 10^3$ K. La energía de activación necesaria para los procesos químicos se efectúa predominantemente a través de choques electrónicos (transformación de sustancia plasma eléctrica). Se pueden generar plasmas no térmicos típicos, a modo de ejemplo, por efluvo eléctrico, descarga HF, descarga de cátodo hueco o descarga de corona. La presión de trabajo, a la que se lleva a cabo el tratamiento de plasma según la invención, se sitúa entre 1 y 10000 mbar_{abs}, preferentemente en 1 a 1000 mbar_{abs}, de modo especialmente preferente en 100 a 500 mbar_{abs}, en especial en 200 a 500 mbar_{abs}, estando ajustada la fase a tratar preferentemente a una temperatura de -40°C a 200°C , de modo especialmente preferente a 20 hasta 80°C , de modo muy especialmente preferente a 30 hasta 70°C . En el caso de compuestos de germanio, la temperatura correspondiente puede diferir— así como también situarse por encima o por debajo de ésta.

Para la definición de plasma no térmico y de catálisis por plasma homogénea se remite a la literatura técnica pertinente, como, a modo de ejemplo, a "Plasmatechnik: Grundlagen und Anwendungen - Eine Einführung; Autorenkollektiv, Carl Hanser Verlag, München/Wien; 1984, ISBN 3-446-13627-4".

La ley de Paschen indica que la tensión de encendido para la descarga de plasma es esencialmente una función del producto, $p \cdot d$, de la presión de gas, p , y la distancia entre electrodos, d . Para el procedimiento según la invención, este producto se sitúa en el intervalo de $0,001$ a 300 mm·bar, preferentemente de $0,01$ a 100 mm·bar, de modo especialmente preferente en $0,05$ a 10 mm·bar, en especial en $0,07$ a 2 mm·bar. La descarga se puede activar por medio de tensiones alternas y/o tensiones pulsadas de diferentes tipos de 1 a 1000 kV. De modo conocido por el especialista, la magnitud de la tensión depende también del propio gas de proceso, además del valor $p \cdot d$ de la disposición de descarga. Son especialmente apropiadas aquellas tensiones pulsadas que posibilitan pendientes de flanco elevadas y una formación simultánea de la descarga en el espacio de descarga total del reactor.

El transcurso temporal de la tensión alterna y/o de los impulsos electromagnéticos acoplados puede ser rectangular, trapezoidal, pulsado, o estar compuesto parcialmente por transcurros temporales separados. Tensión alterna e impulsos electromagnéticos acoplados pueden estar combinados en cualquiera de estas formas de transcurso temporal.

La frecuencia f de la tensión alterna se puede situar en un intervalo de 1 Hz a 100 GHz, preferentemente de 1 Hz a 100 MHz en el procedimiento según la invención. La tasa de repetición g de los impulsos electromagnéticos superpuestos a esta frecuencia básica se puede seleccionar en un intervalo de $0,1$ kHz a 50 MHz, preferentemente de 50 kHz a 50 MHz. La amplitud de este impulso se puede seleccionar de 1 a 15 kV_{pp} (kV pico a pico), preferentemente de 1 a 10 kV_{pp}, de modo especialmente preferente de 1 a 8 kV_{pp}.

Estos impulsos pueden presentar todas las formas conocidas por el especialista, por ejemplo, seno, rectángulo, triángulo o una combinación de los mismos. Son formas especialmente preferentes el rectángulo y el triángulo.

Esto aumenta ya considerablemente el rendimiento de hexaclorodisilano referido al tiempo frente al procedimiento del estado de la técnica sin impulso electromagnético acoplado y un transcurso sinusoidal de la tensión alterna que genera el plasma. Se puede obtener un aumento ulterior del rendimiento si, en el procedimiento según la invención, se superpone al menos un impulso electromagnético ulterior, con la misma tasa de repetición, al impulso electromagnético acoplado en el plasma, o ambos, o al menos dos impulsos están en una proporción de capacidades de ciclo de trabajo de 1 a 1000 . Ambos impulsos se seleccionan preferentemente con forma rectangular, en cada caso con una proporción de capacidades de trabajo de 10 , y una pendiente de flanco lo mayor posible. Cuanto mayor es la pendiente de flanco, tanto más elevado es el rendimiento. La amplitud de este impulso se puede seleccionar de 1 a 15 kV_{pp}, preferentemente de 1 a 10 kV_{pp}.

- 5 El rendimiento aumenta con la tasa de repetición. A modo de ejemplo, se observó que se encuentra un efecto de saturación, es decir, ya no se produce un aumento ulterior del rendimiento, en el caso de tasas de repetición con la frecuencia básica múltiple, por ejemplo la frecuencia básica de 10 veces. Los inventores opinan, sin vincularse a una teoría especial, que este efecto de saturación depende de la composición de gas, del valor p·d de la disposición de ensayo, pero también del ajuste eléctrico del reactor de plasma al balastro electrónico.
- En el procedimiento según la invención, el o los impulsos electromagnéticos se pueden acoplar a través de un balastro de impulso con aplicación de corriente o tensión. Si el impulso presenta aplicación de corriente, se obtiene una pendiente de flanco mayor.
- 10 En otra característica del procedimiento según la invención, el impulso se puede acoplar también de manera asincrónica transitoria, en lugar de sincrónica periódica, de modo conocido por el especialista.
- 15 En otra característica del procedimiento según la invención, el reactor puede estar equipado con material dieléctrico tubular para impedir campos no homogéneos en el espacio de reacción y, por consiguiente, la reacción incontrolada. La proporción de diámetro de tubo de reactor respecto a su longitud es preferentemente 300 mm/700 mm en el caso de 50 tubos. Además, el reactor con el material dieléctrico de baja capacidad y el balastro diseñado con bajo ohmiaje y banda ancha forman una unidad.
- En el reactor se pueden emplear tubos que están sujetos por medio de espaciadores de material inerte y se mantienen a distancia en el procedimiento según la invención. Con tales espaciadores se compensan tolerancias de fabricación de los tubos y se minimiza simultáneamente su movilidad en el reactor.
- 20 Asimismo puede ser ventajoso emplear espaciadores de un material de baja κ . El especialista puede emplear preferentemente el conocido teflón.
- 25 En la forma de realización del procedimiento según la invención, junto con SiCl_4 se puede hacer reaccionar al menos un compuesto de silicio ulterior que contiene hidrógeno en un reactor de plasma para el tratamiento en fase gaseosa, en especial sin adición de un agente reductor. A modo de ejemplo enumérense como compuestos de silicio triclorosilano, diclorosilano, monoclorosilano, monosilano, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, trimetiltriclorosilano y/o propiltriclorosilano. Esto se considera también para los correspondientes compuestos de Ge.
- 30 Una forma de realización alternativa preferente prevé la reacción de tetracloruro de silicio solo con hilanos de hidrógeno ulteriores, como triclorosilano. Otras formas de realización prevén la reacción de tetracloruro de silicio solo con silanos que contienen grupos organilo, a modo de ejemplo se añade metiltriclorosilano al tetraclorosilano y a continuación se alimenta al reactor. Ambas formas de realización alternativas se efectúan en especial sin adición de un agente reductor.
- Las variantes de procedimiento preferentes generalmente prevén una reacción de tetracloruro de silicio con hidrogenosilanos, por ejemplo triclorosilano y/o compuestos de silicio que contienen alquilo, como metiltriclorosilano, en un tratamiento de plasma no térmico, en especial sin adición de un agente reductor.
- 35 El compuesto de silicio o germanio formado en el paso de procedimiento a) se puede concentrar en un depósito colector del dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento, a modo de ejemplo en la cola del dispositivo, y se puede alimentar a una elaboración destilativa.
- Los pasos de procedimiento a) y/o b) se pueden llevar a cabo de manera discontinua o continua. Es especialmente rentable un control de procedimiento en el que los pasos de procedimiento a) y b) se efectúan continuamente.
- 40 El gas que contiene SiCl_4 o GeCl_4 se puede alimentar continuamente al reactor de plasma para el tratamiento en fase gaseosa, pudiéndose concentrar previamente SiCl_4 o GeCl_4 en el gas. A partir de la fase que se forma se separan los productos de reacción de punto de ebullición elevado en un depósito colector.
- 45 Tanto en el paso a) como también en el paso b) del procedimiento según la invención, el proceso se puede controlar continuamente. Tan pronto el producto de reacción ha alcanzado una concentración suficiente en el depósito colector ("cola"), se puede efectuar la elaboración destilativa para su separación en régimen continuo o discontinuo. Para una elaboración destilativa discontinua es suficiente una columna para la separación. A tal efecto se extrae el compuesto en la cabeza de una columna con número suficiente de etapas de separación en pureza elevada o máxima. La pureza requerida se puede verificar por medio de GC, IR, NMR, ICP-MS o mediante medición de la resistencia, o bien GD-MS tras precipitación de Si.

Según la invención, la elaboración continua de los productos del procedimiento se puede efectuar en un sistema de columnas con al menos dos columnas, preferentemente en un sistema con al menos 3 columnas. De este modo se puede separar, a modo de ejemplo, el gas cloruro de hidrógeno (HCl) formado en la reacción a través de una denominada columna de productos de bajo punto de ebullición a través de la cabeza, primera columna, y se puede separar la mezcla recogida a partir de la cola en sus componentes, separándose por destilación tetracloruro de silicio (SiCl_4) en la cabeza de una segunda columna y hexaclorodisilano (Si_2Cl_6) en la cabeza de una tercera columna. De este modo se puede separar por rectificación la mezcla de reacción obtenida a partir del reactor de plasma, y se puede obtener el producto de reacción hexaclorodisilano u octaclorotrisilano en la pureza deseada. La elaboración destilativa del compuesto de silicio se puede efectuar tanto bajo presión normal como también bajo vacío o sobrepresión, en especial a una presión entre 1 y 1500 mbar_{abs}. La temperatura de cabeza de la columna para la elaboración destilativa del compuesto de silicio presenta en este caso una temperatura de cabeza entre 50 y 250 °C. Lo mismo se considera para los compuestos de germanio.

Los productos del procedimiento, no impurificados en gran medida de por sí, se pueden aislar en pureza muy elevada a máxima mediante la elaboración destilativa. Las correspondientes temperaturas para la elaboración de los compuestos de germanio pueden ser diferentes a éstas.

Según la invención se puede emplear un reactor para la generación de plasma no termico, así como un depósito colector y un sistema de columnas para la elaboración destilativa, pudiendo comprender el sistema de columnas para el control de procedimiento continuo al menos dos columnas, en especial al menos 3 columnas. En un variante conveniente, el sistema de columnas puede comprender cuatro columnas. En el control de procedimiento discontinuo es suficiente una columna. Las columnas son, a modo de ejemplo, columnas de rectificación.

Mediante el empleo según la invención de un sistema de columnas en el control de procedimiento continuo se puede descargar, a modo de ejemplo, gas cloruro de hidrógeno a través de una columna de productos de bajo punto de ebullición en la cabeza de la primera columna, directamente a partir del dispositivo, a continuación se puede extraer tetraclorosilano no transformado en la cabeza de la segunda columna, y productos de reacción de punto de ebullición elevado en la cabeza de la tercera columna. Si se aíslan varios productos de reacción de punto de ebullición elevado, se puede asignar una cuarta columna.

Además del reactor, en tal dispositivo se pueden emplear también uno o varios reactores adicionales, que se conectan en serie o en paralelo. Según la invención, al menos un reactor del dispositivo puede ser un ozonizador. Esto tiene la gran ventaja del empleo de ozonizadores comerciales, posible de manera alternativa, que reduce sensiblemente los costes de inversión. Los reactores de la invención están equipados con tubos de vidrio, estando dispuestos los tubos de vidrio de modo preferente en paralelo, o bien coaxialmente, y estando distanciados los mismos por medio de espaciadores de material inerte. Como material inerte es apropiado especialmente teflón.

Los compuestos de silicio o germanio producidos conforme al procedimiento según la invención son apropiados para la aplicación en la industria de semiconductores o farmacéutica, ya que presentan impurezas solo en el intervalo de ppb, preferentemente en el intervalo de ppt, o por debajo del mismo. Los compuestos se pueden producir en pureza elevada y máxima, ya que los compuestos se forman de modo sorprendentemente selectivo conforme al procedimiento según la invención y, por consiguiente, solo algunos productos secundarios en cantidades reducidas interfieren en la elaboración de los productos del procedimiento.

Por lo tanto, los compuestos de silicio o germanio producidos según la invención son apropiados para la producción de nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, carburo de silicio, oxicarburo de silicio u óxido de silicio, o nitruro de germanio, oxinitruro de germanio, carburo de germanio, oxicarburo de germanio u óxido de germanio, en especial para la producción de capas de estos compuestos.

Los siguientes ejemplos explican más detalladamente el procedimiento según la invención sin limitar la invención a los mismos.

45 Ejemplo comparativo 1: *transcurso sinusoidal de tensión alterna que genera plasma – sin impulso electromagnético acoplado.*

Se evaporó continuamente tetracloruro de silicio (SiCl_4) enriquecido con triclorosilano (HCl_3 , abreviado TCS), presentándose tetracloruro de silicio en exceso, y se condujo a un plasma no térmico de un tramo de descarga de gas de un reactor de vidrio de cuarzo. La fase gaseosa se condujo a través del reactor con aproximadamente 250 ml/h. Mientras que la fase gaseosa fluía a través del reactor se aplicó una tensión alterna sinusoidal con una frecuencia f , $f = 1,9$ kHz, y una amplitud de 35 kV_{pp}. En este caso, la aplicación de energía en el reactor ascendía aproximadamente a 40 W. La presión de operación se ajustó a aproximadamente 300 mbar_{abs}.

La tensión de encendido ascendía aproximadamente a 10 kV, y se ajustó una extensión de ataque de aproximadamente 1000 μm .

5 Tras paso del reactor se recogió la mezcla de reacción en forma líquida en un depósito colector. La destilación se efectuó discontinuamente en una instalación de destilación con una columna de 50 cm con empaquetadura metálica Sulzer. A una temperatura de cola de aproximadamente 70°C y una presión de 750 mbar_{abs} se destiló tetracloruro de silicio a una temperatura de cabeza de aproximadamente 50°C. A continuación se redujo la presión a aproximadamente 65 mbar_{abs} y se destiló hexaclorodisilano puro a una temperatura de cola de alrededor de 80°C. La temperatura de cola se situaba alrededor de 70°C. En este caso, el contenido en impurezas metálicas correspondía al límite de identificación en IPC-MS.

10 Se obtuvo un rendimiento de hexaclorodisilano de 17 g/h.

Ejemplo 1

Como el Ejemplo comparativo 1, pero se acopló adicionalmente un impulso electromagnético con transcurso rectangular y una amplitud de 8 kV_{pp}.

15 Se ajustó la pendiente de flanco en la parte ascendente del impulso electromagnético rectangular a 10 kV/100 ns, la amplitud de pulso $b = 1 \mu\text{s}$, así como la tasa de repetición a $g = 400 \text{ Hz}$. El impulso acoplado en el plasma I_L según la invención tenía un transcurso de baja frecuencia rectangular como función del tiempo. La disposición con el reactor de vidrio de cuarzo G y el transcurso del impulso se representan en la Fig. 1.

Se obtuvo un rendimiento de 20 g/h de hexaclorodisilano.

Ejemplo 2.

20 Como en el Ejemplo comparativo 1, pero se acopló un impulso rectangular ulterior, con la amplitud de 10 kV_{pp} y una proporción de capacidades de ciclo de trabajo de 10, al impulso rectangular con la pendiente de flanco y la amplitud como en el Ejemplo 1. El transcurso temporal del impulso I_L sumado y la disposición en el reactor de vidrio de cuarzo se representan en la Fig. 2.

El rendimiento ascendía a 24 g/h de hexaclorodisilano.

25 Ejemplo 3

Como el Ejemplo 2, pero se acoplaron los impulsos por medio de un balastro de impulso con una aplicación de tensión. El impulso ulterior presentaba una amplitud de 12 kV_{pp} y una pendiente de flanco menor que la del Ejemplo 2. La Fig. 3 muestra su transcurso temporal y la disposición con el reactor de vidrio de cuarzo G.

Se obtuvo un rendimiento de hexaclorodisilano de 22 g/h.

30 Los resultados de los ejemplos y del ejemplo comparativo se reúnen en la tabla 1.

SiCl ₄	TCS	Aplicación	Rendimiento (g/h)	Ejemplo
99,9 %	0,1 %	-	17	Comparativo
99,9 %	0,1 %	Corriente	20	1
99,9 %	0,1 %	Corriente	24	2
99,9 %	0,1 %	Tensión	22	3

Tabla 1

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de hexaclorodisilano o Ge_2Cl_6 , activándose
- a) un plasma no térmico por medio de una tensión alterna de frecuencia f
- en un gas que contiene SiCl_4 o GeCl_4 ,
- 5 caracterizado por que se acopla en el plasma al menos un impulso electromagnético con la tasa de repetición g , cuyo componente de tensión presenta una pendiente de flanco en el flanco ascendente de 10 V ns^{-1} a 1 kV ns^{-1} , y una anchura de pulso b de 500 ns a $100 \mu\text{s}$, obteniéndose una fase líquida, y
- b) obteniéndose hexaclorodisilano puro o Ge_2Cl_6 a partir de la fase líquida,
- en una elaboración destilativa.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la frecuencia f de la tensión alterna asciende de 1 Hz a 100 MHz ,
- la tasa de repetición g asciende de 50 kHz a 50 MHz ,
- y la amplitud asciende de 1 a 15 kV_{pp} .
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que al impulso electromagnético acoplado en el plasma se acopla al menos un impulso electromagnético ulterior con la misma tasa de repetición, y ambos o al menos dos impulsos están en una proporción de capacidades de trabajo de 1 a 1000 .
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se acopla al menos un impulso electromagnético a través de un balastro de impulso con aplicación de corriente o tensión.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea un ozonizador como reactor en el que se genera el plasma no térmico.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la elaboración destilativa se efectúa bajo presión normal, sobrepresión o vacío.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la elaboración destilativa se efectúa a una presión de 50 a 1500 mbar .
- 25 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los pasos de procedimiento a) y/o b) se efectúan continuamente, y la fase obtenida en el paso b) se somete a una elaboración destilativa.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el reactor se equipa con un material dieléctrico tubular.
- 30 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el reactor se emplean tubos que están sujetos por medio de espaciadores de material inerte y se mantienen a distancia.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se emplea un espaciador a partir de un material de baja κ .

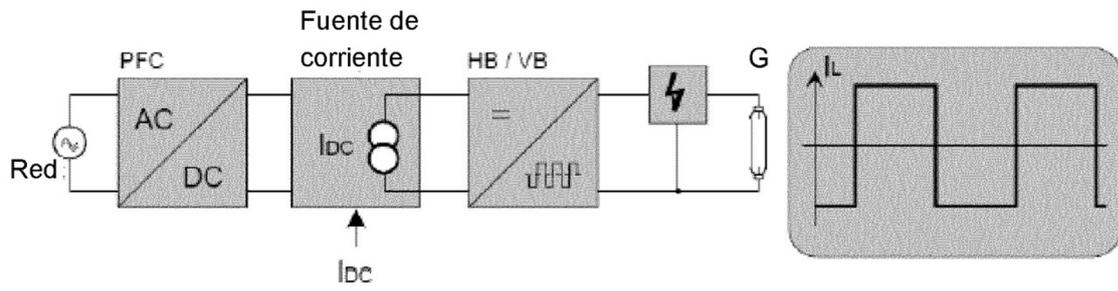


Fig. 1. Funcionamiento rectangular de baja frecuencia

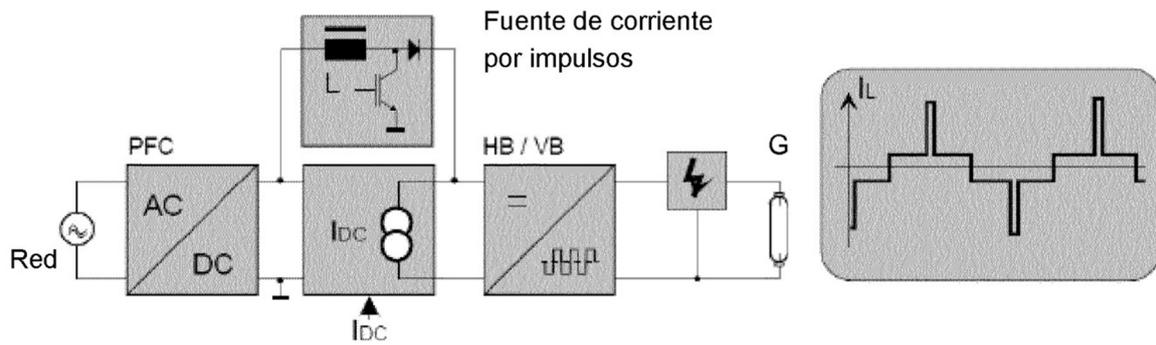


Fig. 2.

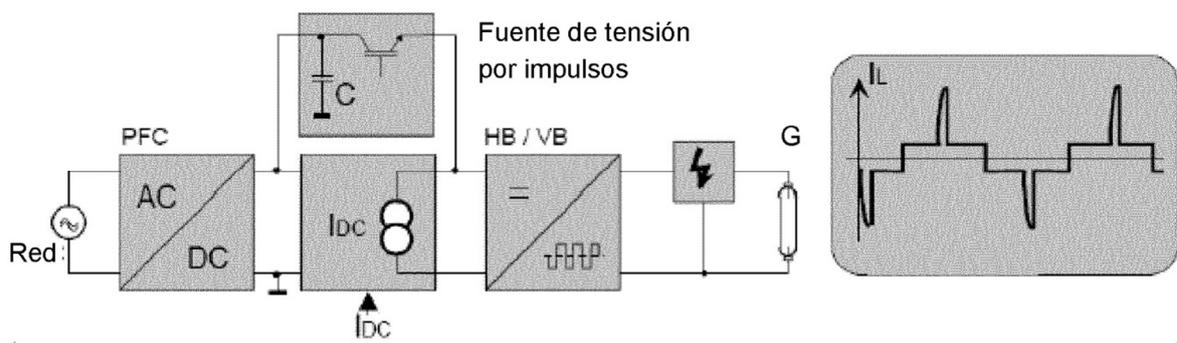


Fig. 3.