

## **“Karelin-proceso” es un método nuevo de producción del silíceo semiconductor policristal**

El silíceo de alta pureza – es el material semiconductor básico en la industria moderna y técnica nueva del siglo XXI.

Las esferas más importantes de su aplicación práctica es la producción de los esquemas integrales grandes y supergrandes, microelectrónica, electrónica de fuerza y energética solar.

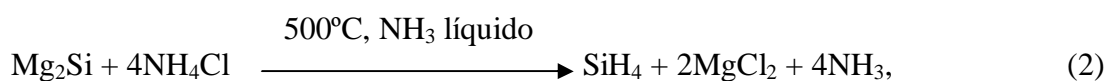
La producción anual mundial del **silíceo semiconductor policristal (SSP)** en el transcurso de los últimos cinco años ha crecido 2 veces y ha alcanzado el nivel de 24 mil toneladas al año. Con eso el incremento anual de la producción del SSP supera a 2 mil toneladas.

Según los datos de las empresas extranjeras actualmente más de 90% de todos los aparatos semiconductores se fabrican en base al silíceo, incluso los elementos solares que se desarrollan muy rápidamente. Teniendo en cuenta lo expuesto el concepto del “mercado de semiconductores” o “mercado de aparatos semiconductores” significa por 90% el mercado del silíceo semiconductor o el mercado de aparatos fabricados en su base. Cada dólar invertido en la producción de las placas de silíceo como resultado de fabricación de aparatos (“chips”, microprocesores, esquemas integrales, matrices de aparatos, etc) produce el beneficio de 18-20 dólares, y la siguiente fabricación de las estructuras de aparatos en los esquemas electrónicos diferentes (ordenadores, televisores, teléfonos, reguladores, transistores, diodos, tiristores, etc.) aumentan dicha cantidad hasta 100 dólares como mínimo.

Hay que subrayar que el mercado de los materiales semiconductores no podrá existir sin el mercado de maquinaria y de fabricación del silíceo semiconductor policristal que forman base de los aparatos semiconductores.

En todo el mundo la fabricación industrial de SSP se realiza del silíceo metalúrgico. Según la tecnología cloruro el silíceo metalúrgico triturado cloran con clorhidrato árido, triclorosilanos sintetizados purifican de clorsilanos, policlorosilanos, oxiclorsilanos acompañantes e impurezas de elementos que se contienen en el silicio metalúrgico inicial. El triclorosilano purificado desprendido restablecen termicamente por el hidrógeno (método de la compañía Siemens) o realizan la operación de desproporción en el catalizador para obtener monosilano, que será descompuesto termicamente (método de la compañía Union Carbide) hasta el silíceo policristal.

El método de la compañía Komatsu preve la asidólisis de siliciuro de magnesio ( $Mg_2Si$ ) del silíceo metalúrgico y magnesio metálico, su descomposición por cloruro de amonio en el medio de amoníaco líquido con desprendimiento de monosilano según las reacciones:

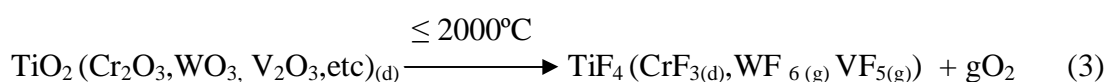
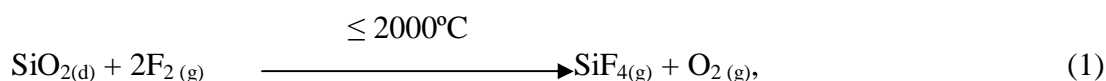


Los métodos de obtención de SSP del silíceo metalúrgico son técnicamente difíciles, requieren inversiones grandes para crear la producción, así como los gastos

de explotación importantes destinados para la fabricación de la mercancía. La tecnología de la fabricación, sobre todo, la tecnología clorura no es limpia ecológicamente.

Los autores del presente artículo eslaboraron otro método electrolítico mas moderno para la obtención del silíceo semiconductor policristal (1), que nombramos “Karelin-proceso”. Su principio está reflejado en la esquema (dib.1).

La materia prima inicial – es la arena de cuarzo o cuarcitos que contienen dióxido del silíceo 97 ÷ 99,98% de masa secan con temperatura de 180 ÷ 200°C durante 6 horas hasta la humedad final  $\leq 0,1$  de masa. El concentrado secado que contiene silíceo va para la fluoración por el flúor elemental circulante. La fluoración realizan por dos etapas: primero el concentrado inicial va para la etapa de absorbción del flúoro escaso de gas tecnológico de la 1ª etapa de la fluoración. Luego este concentrado semifluorado va a la etapa de fluoración en el reactor de llama. En el medio de fluoruro gasioso el dióxido de silíceo se inflama enseguida, casi toda la reacción se desarrolla en el transcurso de 7-10 segundos. La temperatura en la zona de reacción alcanza 1500 ÷ 2000°C, la tempreatura de la pared del aparato mantienen entre 150 ÷ 175°C mediante el enfriamiento con agua corriente mediante “la camisa”. El dióxido de silíceo actúa recíprocamente con fluor según las siguientes reacciones:

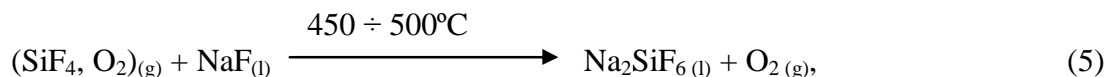
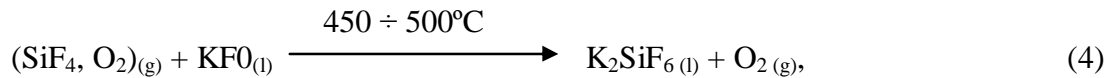


La reacción principal (1) pasa con desprendimiento de mucha calor  $Q=168,4$  kkal/molécula gramo y no requiere calor del medio exterior. Como resultado de actuación recíproca con el fluoruro según las reacciones (2) y (3) las impurezas que forman parte del concentrado que contienen silícito, también se fluoran. El gas obtenido como resultado de la flfluoración contiene lo siguiente: tetrafluoruro de silíceo, oxígeno, fluor sobrante, fluoruros de impurezas mediovolátiles y muy volátiles, fracción pulverizada de los fluoruros no volátiles y dióxido de silíceo no reaccionado. La purificación de gas del fluor sobrante se realiza en el dióxido inicial de silíceo en la 2ª etapa de la fluoración. Luego el gas tecnológico enfrian en el termopermutador hasta 100°C y después el gas va a la filtración fina de la fracción pulverizada de los fluoruros no volátiles y dióxido de silíceo no reaccionado. La fracción pulverizada extrida ( $\text{FeF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y otras) unen con el cabo fluoruro de la 1ª etapa de la fluoración y sacan del proceso en calidad de flujo que no contiene azufre ni fósforo, para su uso en la siderurgia, metalurgia no ferrosa o industria de cemento.

El gas tecnológico purificado del polvo enfrian hasta 60°C bajo cero para la condensación de los fluoruros de vanadio mediovolátiles, molibdeno, cromo, etc. Con la misma temperatura realizan la filtración fina del gas de los fluoruros condensados mediovolátiles para sacarlos del ciclo tecnológico. El coeficiente de la purificación de todos los fluoruros condensados asciende a 99,99% masa como mínimo. El gas

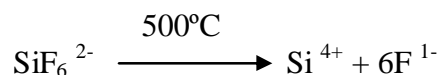
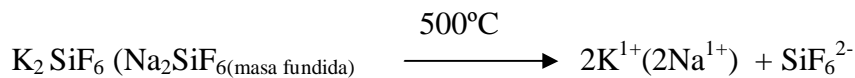
tecnológico purificado de todas impurezas calientan hasta 500°C, y dirigen para el disprendimiento del oxígeno, fluoruros muy volátiles de la mezcla de gas, preparación de electrólito y electrolisis de la masa fundida de fluoruro con el objeto de obtención del silíceo electrolíticamente purificado y fluor gaseoso.

El tetrafluoruro de silíceo disuelven en la eutéctica de las sales fluoruras de los elementos alcalinas según las reacciones:

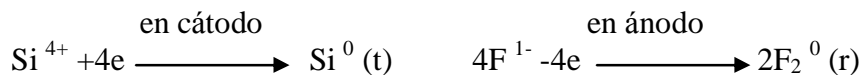


El oxígeno gaseoso sacan al sistema de la purificación sanitaria.

Las sales complejas disocian por los iones:



Como resultado con electrólisis en los electrodos se desarrollan los procesos:



Los fluoruros de litio (LiF) con el tetrafluoruro de silicio (SiF4) no originan la sal compleja por lo que esta es muy inestable con 450 ÷ 500°C.

El fluor obtenido en el ánodo filtran de las fracciones pulverizadas del electrolito y va al recicló propio para la fluoración del concentrado de silíceo inicial.

La mezcla enfriada del silíceo pulverizado con el electrólito, sacado de electrolizador someten a la separación y purificación del polvo de silíceo de los restos del electrólito. Los polvos purificados del silíceo secan en el medio inerte y dirigen a la realización como polvos con superficie quemada durante la limpieza, o después de fundir en ampollas de cuarzo como varillas. Los disoluciones de limpiar de fluoruro se someten a la regeneración térmica con devolución de sales fluoruras de electrólito al electrolizador.

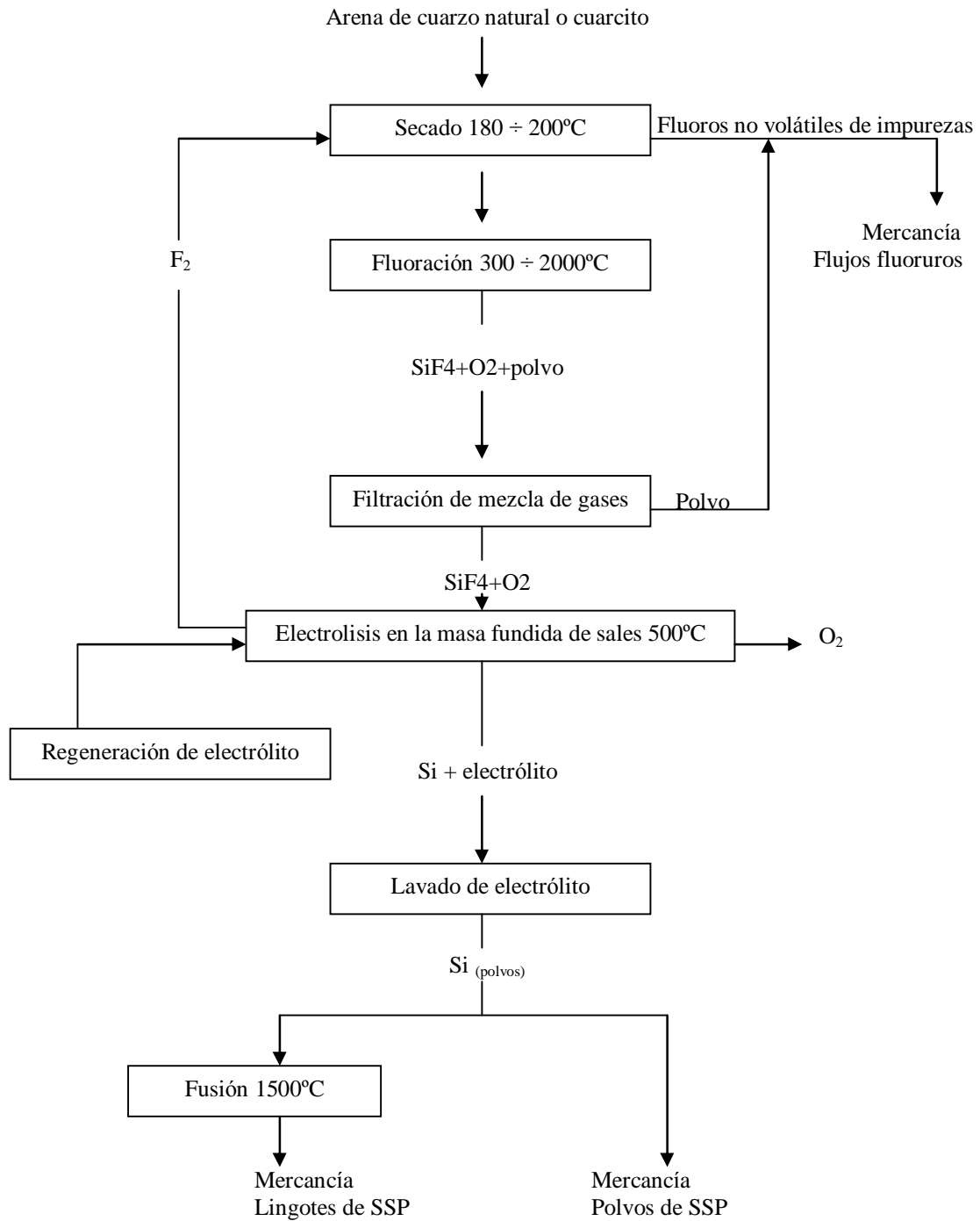
El silicio policristal obtenido según el método propuesto tendrá las impurezas siguientes (no superior a):

- la concentración de las impurezas acceptorias según el boro  $(0,2 \div 1,5) \cdot 10^{13}$  0,04 ÷ 0,3
  - la concentración de las impurezas donativos según el fósforo  $(0,3 \div 1,5) \cdot 10^{13}$  0,06 ÷ 0,3
  - la concentración de carbono  $(7,4 \div 9,9) \cdot 10^{15}$  150 ÷ 200
  - la concentración volumétrica y superficial de las impurezas  $(0,5 \div 1,3) \cdot 10^{15}$  10 ÷ 25
- (Al, Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na, K, Li, W, Mo, Ti)

Las ventajas del método expuesto de la producción del silíceo policristal semiconductor son las siguientes:

- Ausencia completa de falla de sustancias químicas insalubres a los locales de producción y medio ambiente;
- Los procesos tecnológicos cerrados y ausencia de necesidad práctica de usar los reagentes introducidos de fuera (tecnología sin reagentes);
- Ausencia de los procesos esplosivos;
- Facilidad de fabricación de la maquinaria no estandar;
- La productividad alta de la maquinaria;
- Resistencia alta de la maquinaria a la corrosión, el ciclo de funcionamiento de la maquinaria sin reparación capital de 10 a 15 años;
- Los procesos fluoruros pueden ser automatizados e informatizados fácilmente;
- La tecnología es flexible, la maquinaria puede ser rápidamente y fácilmente reajustada para el trabajo con otro tipo de materia prima;
- El costo bajo de la mercancía;
- Los gastos económicos bajos para la creación de la producción

Para el momento actual los autores han realizado en las condiciones reales la síntesis del silíceo semiconductor policristal en la instalación de laboratorio, está elaborado el proyecto del módulo de producción de prueba, para cuya fabricación hacen falta 1,0-1,5 mln dólares. Junto con el proyectista fue elaborada la motivación técnico-económica de las inversiones destinadas a la producción industrial del silíceo semiconductor policristal con la posibilidad de producción de 2000 toneladas al año.



Dibujo 1. Esquema de principio de “Karelín-proceso”

**KARELIN A.I., KARELIN V.A,  
DOMASHEV E.D., ABUBEKEROV R.A.**