



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8320373**

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze en inrichting voor het verkrijgen van silicium uit kiezelfluorwaterstofzuur.**
- ⑤1 Int.Cl³: C01B 33/02, B01D 17/02.
- ⑦1 Aanvrager: S.R.I. International te Menlo Park, Californië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8320373.
- ⑧6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/US83/01738.
- ②2 Ingediend 7 november 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 27 december 1982.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 453337 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 november 1984.
- ⑧7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag: 5 juli 1984.
- ⑧7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag: WO84/02514.

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Werkwijze en inrichting voor het verkrijgen van silicium uit kiezel-
fluorwaterstofzuur.

VERWIJZING NAAR IN VERBAND STAANDE AANVRAGEN

Andere samenhangende Amerikaanse octrooiaanvragen, die in verband
staan met de algemene inhoud van de onderhavige uitvinding, toegewezen
aan dezelfde rechtverkrijgende en hierin door verwijzing opgenomen zijn
5 als volgt:

- Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid,
S.N. 337.136 ingediend 5 januari 1982 door Angel Sanjurjo;
Process and Apparatus for Casting Multiple Silicon Wafer Articles,
S.N. P-1559 ingediend met dezelfde datum door Leonard Nanis;
10 Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid,
S.N. P-1563 ingediend met dezelfde datum door Kenneth M. Sancier;
Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid,
S.N. P-1564 ingediend met dezelfde datum door Kenneth M. Sancier;
Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid,
15 Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid,
S.N. P-1577 ingediend met dezelfde datum door Angel Sanjurjo, en
Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid,
S.N. P-1700 ingediend met dezelfde datum door Angel Sanjurjo.

UITVINDINGSOORSPRONG

- 20 De regering van de Verenigde Staten van Noord-Amerika heeft rech-
ten in deze uitvinding ingevolge JPL/DOE Contract No. 954471-NAS 7-100
toegekend door het U.S. Department of Energy. Deze uitvinding ontwik-
kelde zich (ten dele) tezamen met de uitvindingen beschreven in de bo-
ven in betrekking staande aanvragen uit research-pogingen gericht op de
25 bereiding van goedkoop silicium met hoge zuiverheid voor zonnecellen.
De resultaten van dat onderzoek bevinden zich in de volgende rapporten,
die voor JPL/DOE zijn gemaakt:
Quarterly Progress Report No. 1, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical
Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur and L. Nanis, August
30 1976;
Quarterly Progress Report No. 2 and 3, "Novel Duplex Vapor-Electro-
chemical Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur and L. Nanis,
March 1976;
Quarterly Progress Report No. 4, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical
35 Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, L. Nanis, and A.
Sanjurjo, January 1977;
Quarterly Progress Report No. 5, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical

- Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, L. Nanis, and A. Sanjurjo, February 1977;
- Quarterly Progress Report No. 6, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, L. Nanis, and A. Sanjurjo, March 1977;
- Quarterly Progress Report No. 7, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, L. Nanis, and A. Sanjurjo, April 1977;
- Quarterly Progress Report No. 8, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, L. Nanis, and A. Sanjurjo, February 1978;
- Quarterly Progress Report No. 9, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, L. Nanis, A. Sanjurjo, and R. Bartlett, April 1978;
- Quarterly Progress Report No. 10, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, L. Nanis, K.M. Sancier, and A. Sanjurjo, July 1978;
- Quarterly Progress Report No. 11, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: V.J. Kapur, K.M. Sancier, A. Sanjurjo, S. Leach, S. Westphal, R. Bartlett, and L. Nanis, October 1978;
- Quarterly Progress Report No. 12, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: L. Nanis, A. Sanjurjo, and S. Westphal, January 1979;
- Quarterly Progress Report No. 13, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: L. Nanis, A. Sanjurjo, K. Sancier, R. Bartlett, and S. Westphal, April 1979;
- Quarterly Progress Report No. 14, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: L. Nanis, A. Sanjurjo, and K. Sancier, July 1979;
- Quarterly Progress Report No. 15, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: L. Nanis, A. Sanjurjo, and K. Sancier, November 1979;
- Draft Final Report, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: L. Nanis, A. Sanjurjo, K. Sancier, and R. Bartlett, March 1980 en
- Final Report, "Novel Duplex Vapor-Electrochemical Method for Silicon Solar Cell", by: L. Nanis, A. Sanjurjo, K. Sancier, and R. Bartlett, March 1980.

8320373

De inhoud van de hiervoor vermelde rapporten is hierin door verwijzing opgenomen.

ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

Silicium is op het ogenblik het belangrijkste materiaal in de moderne halfgeleidertechniek en vindt toenemend gebruik in zonnecellen voor de fotogalvanische opwekking van elektriciteit. Gezien het belang van de toepassing van de zonnecel, de strikte eisen van zuiverheid en lage kosten en voorts gezien de oriëntatie van het gedane werk, is de beschreven werkwijze en apparatuur in de eerste plaats in de context van de produktie van silicium voor gebruik in de zonnecel. Het spreekt echter vanzelf, dat zowel de gebruikte werkwijze als de apparatuur in het algemeen geschikt zijn voor de produktie van silicium voor welk eindgebruik dan ook alsmede andere overgangsmetalen zoals Ti, Zr, Hf, V, Nb en Ta.

Een voornaamste afschrikking voor de ontwikkeling van praktische fotogalvanische zonnepanelen zijn de kosten van silicium met hoge zuiverheid. Met de hedendaagse technologie wordt ongeveer 20% van de totale kosten van een siliciumzonnecel toegeschreven aan het siliciummateriaal alleen. Dat wil zeggen, de kosten van het siliciummateriaal bereid volgens de gebruikelijke reductie met waterstof van chloorsilanen maakt tenminste 20% van de kosten van het vervaardigen van de cel uit. Geschat is, dat de kosten van het silicium met ongeveer een orde van grootte moeten worden verminderd, vòòr fotogalvanische zonnepanelen van silicium als een krachtbron economisch uitvoerbaar zullen blijken te zijn. Het feit dat de chloorsilaanprocessen veelvoudige scheidingen vereisen, zo energie-intensief zijn en zodanig grote kapitaalinvesteringen vereisen, geeft aan, dat de kosten van het silicium niet voldoende verlaagd kunnen worden om siliciumzonnecellen economisch uitvoerbaar te maken zonder een belangrijke werkwijze-verandering. Dientengevolge is een benadering voor de produktie van silicium van zonnekwaliteit vereist, die minder complex is, minder energie-intensief is en die lagere kapitaalbenodigdheden vereist.

TECHNISCH GEBIED VAN DE UITVINDING

Gevonden werd, dat silicium met een meer dan voldoende zuiverheid om aan de zonneceltoepassingen te voldoen, geproduceerd kan worden binnen de economische normen door de metallieke reductie van siliciumfluoride. Bij voorkeur wordt het siliciumfluoride bereid uit een waterige oplossing van kiezelfluorwaterstofzuur, een goedkoop afvalprodukt van de fosfaatmeststofindustrie door behandeling met een metaalfluoride, dat het overeenkomstige silicofluoride neerslaat. Dit zout wordt gefil-

83 20373

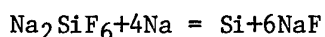
treerd, gewassen, gedroogd en thermisch ontleed onder voortbrenging van het overeenkomstige siliciumtetrafluoride en metaalfluoride, dat na de precipitatie trap gerecirculeerd kan worden. Het siliciumtetrafluoride wordt vervolgens door een geschikt reducerend metaal gereduceerd en de
 5 produkten van reacties worden behandeld om het silicium te extraheren. Elk van de trappen wordt gedetailleerd beschreven onder toepassing van natrium als typerend reductiemiddel en natriumfluoride als typerend precipiterend fluoride, maar het concept is eveneens van toepassing op andere reducerende metalen en metaalfluoriden, die siliciumfluoride
 10 kunnen reduceren en fluorsilicaten vormen.

De werkwijze wordt in één vorm in detail beschreven in een artikel getiteld Silicon by Sodium Reduction of Silicon Tetrafluoride van de auteurs A. Sanjurjo, L. Nanis, K. Sancier, R. Bartlett en V.J. Kapur in Journal of the Electrochemical Society dl. 128, nr. 1, januari 1981 en
 15 het onderwerp van dat artikel is door verwijzing hierin specifiek opgenomen.

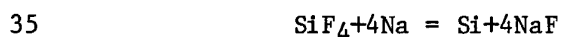
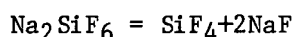
ACHTERGROND

Er zijn beschikbare systemen voor de produktie van silicium onder toepassing van enkele van de reacties van het onderhavige systeem. Bij-
 20 voorbeeld beschrijft Joseph Eringer in het Amerikaanse octrooischrift 2.172.969 een werkwijze, waarbij natriumsilicofluoride met natrium in poedervorm wordt gemengd en in een kroes wordt gestort, die wordt verhit en in het bovenste deel waarvan twee stukken koperdraadgaas evenwijdig aan elkaar zijn geplaatst. De ruimte tussen de stukken gaas, die
 25 eveneens kan worden verhit, is met koperwol gevuld. Wanneer de kroes gevuld en gesloten is, wordt hij op ongeveer 500°C verhit. Bij deze temperatuur heeft reactie plaats en silicium en natriumfluoride worden gevormd, waarbij het silicium, dat mechanisch door de plotselinge toename in druk wordt uitgedreven in met de oven verbonden kamers of to-
 30 rens wordt verzameld.

De reactievergelijking is als volgt:



of deze kan worden uitgedrukt als:

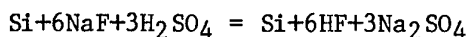


Nadat het reactieprodukt op tenminste 200°C is gekoeld, wordt het fijn verdeeld en wordt met water behandeld of in de warmte met 1:1 verdund zwavelzuur behandeld. Waterstoffluoridegas wordt vrijgemaakt (welke laatstgenoemde vervolgens tot waterstoffluoride of een metalliek
 40 fluoride kan worden omgezet), metaalsulfaten worden voortgebracht en

8320373

het silicium scheidt zich in amorfe vorm af op het oppervlak als glinsterend metalliek schuim.

De reactie uitgedrukt in vergelijkingsvorm is:



5 Nadat het silicium van de metallieke sulfaatoplossing is gescheiden, wordt het opnieuw gewassen en het wordt bij 80°C gedroogd. Het op deze wijze verkregen silicium is in de vorm van een onvoelbaar roodachtig of grijsbruin poeder, dat sterk verkleurt en dat, zelfs wanneer de uitgangsprодукten onzuiver waren, een minimum van 96-97% silicium be-
10 vat. De opbrengst bedraagt tot ongeveer 87% van de theoretisch mogelijke opbrengst.

Robert Aries vermeldt in Amerikaans octrooischrift 3.041.145 dat pogingen, die zijn gedaan om siliciumhalogeniden door het gebruik van natriumdamp te reduceren, niet tot een commercieel succesvolle werkwij-
15 ze hebben geleid. Hij geeft als een voorbeeld de werkwijze, die in het Eringer octrooi supra is besproken en toont aan dat een zuiverheid van 96%-97% geheel buiten het zuiverheidstraject is, dat vereist is voor voor fotocellen, halfgeleidergelijkrichters, dioden en verschillende typen elektronische apparatuur te gebruiken silicium. Zoals reeds be-
20 sproken is de gebruikelijke reductie met waterstof van chloorsilanen, in het bijzonder met de gebruikte elektro-thermische ontledingstechnieken, te energie-intensief om economisch te zijn.

Aries beschrijft het zuiverheidsprobleem met betrekking tot verontreinigingen in het gebruikte natrium bij de reductiereactie en leert
25 dat een verdere nauwgezette en kostbare zuivering van het zuiverste verkrijgbare natrium van handelskwaliteit vereist is om silicium van zonne- of halfgeleiderkwaliteit voort te brengen. Meer onlangs steunt V.J. Kapur in het Amerikaanse octrooischrift 4.298.587 eveneens de mening, dat een dergelijke zuivering vereist is. In feite leert dit oc-
30 trooischrift dat zowel het natrium als het siliciumtetrafluoride gezuiverd moeten worden onder toepassing van een energie-intensieve techniek, die vergelijkbaar is met de elektro-thermische ontledingssystemen van de werkwijzen voor de reductie van chloorsilaan.

Vastgesteld is, dat silicium van de gewenste kwaliteit wordt ver-
35 kregen zonder de nauwgezette zuivering van natrium van handelskwaliteit of siliciumtetrafluoride verkregen uit kiezelfluorwaterstofzuur (uit de boven voorgestelde reactie) mits de reductiereactie op een zodanige wijze wordt uitgevoerd, dat deze tot voltooiing gaat, het geschikte milieu tijdens de reductiereactie wordt gehandhaafd en het produkt op ge-
40 schikte wijze wordt afgescheiden uit de verontreinigende atmosfeer en

van de reservoirwanden tot de reactie voltooid is en vast silicium, dat beneden de reactietemperatuur is, wordt gevormd en afgescheiden. In de samenhangende octrooiaanvraag getiteld Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid, S.N. 337.136 ingediend 5 januari 1982 door Angel Sanjurjo en toegewezen aan de onderhavige rechtverkrijgende, wordt de afscheiding uit het reservoir uitgevoerd onder toepassing van een verpoederde stof, zodat het reactieproduct niet kleeft en door een eenvoudig stortproces kan worden verwijderd. Het systeem is succesvol maar in het algemeen niet vereist in verband met de smeltafscheiding van de onderhavige werkwijze.

De onderhavige uitvinding is gericht op het deel van de werkwijze, dat handelt over de wijze van uitvoering van de scheiding van de reactieproducten (Si en NaF) voortgebracht door de reactie tussen SiF_4 en een aardalkalimetaal (bijv. Na). Bij het uitvoeren van de reactie worden fijnverdeelde reagentia in de reactieruimte gespoten. Zowel het Amerikaanse octrooischrift 4.188.368 van Wolf c.s. en het Amerikaanse octrooischrift 4.102.765 van Fey c.s. handelen over reacties, waarbij Si wordt voortgebracht onder toepassing van fijnverdeelde geïnjecteerde toevoervoorraden. Het octrooischrift 4.169.129 van Keeton beschrijft een apparaat en werkwijze voor het pulserend toevoeren van een fijnverdeelde nevel van vloeibaar Na in een Si-produktiereactor. Het octrooischrift 2.995.440 van Bagley en het octrooischrift 3.069.255 van Baker beschrijven methoden voor het invoeren van gesmolten Na in een reactieketel met chloriden van titaan, terwijl het octrooischrift 2.890.953 van Hill een methode beschrijft voor het toevoeren van verstoven vloeibaar Na in een reactor (eveneens met chloriden van titaan). Maurer (Amerikaans octrooischrift 2.941.867) vult gescheiden een reducerend metaalreagens een een halogenide van een hoogsmeltend metalliek element van groep II, III, IV, V en VI van het periodiek systeem, beide in de vloeibare toestand, in een uitwendig gekoelde reactiezone.

Teneinde het probleem van de uitvoering van de reactie te beoordelen, dient overwogen te worden (zoals boven vermeld) dat, wanneer vloeibaar Na bij 150°C in contact treedt met SiF_4 , een snelle exotherme reactie plaatsheeft. Het natrium verbrandt in de SiF_4 atmosfeer onder voortbrenging van Si en NaF. Aangezien Na bij 98°C smelt kan in principe vloeibaar Na bij temperaturen beneden 140°C veilig druppelsgewijze aan een reactor worden toegevoerd, die onder een constante SiF_4 druk wordt gehouden. De reactie heeft bij de bodem van de reactor plaats, die op temperaturen boven 200°C gehouden wordt. Experimenteel is waargenomen, dat tengevolge van de door de reactie ontwikkelde

warmte, het injectiemondstuk voor Na oververhit en de reactie heeft plaats bij het mondstuk, hetgeen een opbouw van reactieprodukten veroorzaakt, die het mondstuk verstoppert en derhalve het Na-voedingssysteem.

- 5 Voorts zijn de reactieprodukten, voortgebracht door de in de octrooischriften beschreven systemen, in een vorm die moeilijk te scheiden is. Met het oog op de strenge zuiverheidseisen voor silicium van zonnekwaliteit, zijn scheidingstechnieken, die de neiging hebben verontreinigingen in te voeren, duidelijk nadelig.
- 10 De onderhavige uitvinding heeft specifiek betrekking op de smeltscheiding van de reactieprodukten voortgebracht door reactie van Na en SiF_4 . De reactie wordt uitgevoerd in een reactieruimte, die op een zodanige wijze is gevormd, dat de reactieprodukten (Si en NaF) gemakkelijk door smeltscheiding worden gescheiden en het NaF continu wordt
- 15 verwijderd.

SAMENVATTING EN DOELEN VAN DE UITVINDING

- Bij de uitvoering van de onderhavige uitvinding wordt natriumsilicofluoride Na_2SiF_6 neergeslagen uit kiezelfluorwaterstofzuur gevolgd door thermische ontleding van het silicofluoride tot siliciumtetrafluoride SiF_4 . Het SiF_4 wordt vervolgens met een alkalimetaal,
- 20 bij voorkeur Na, gereduceerd voor het verkrijgen van silicium, dat uit het mengsel, bij voorkeur door smeltscheiding, wordt afgescheiden. De reductiereactie wordt uitgevoerd door fijnverdeelde reagentia in een reactiekamer in te spuiten met een snelheid en een temperatuur, die de
- 25 reactie voldoende ver weg van het injectie- of ingangsgebied doet plaatshebben, zodat er geen verstopping bij het ingangsgebied is en derhalve worden de reagentia vrij ingevoerd. De reactie wordt binnen een reactieruimte uitgevoerd, die op een zodanige wijze is gevormd, dat de verkregen reactieprodukten (Si en NaF) die binnen de reactieruimte
- 30 worden gevormd, direct kunnen worden afgescheiden en het NaF wordt continu verwijderd als een gesmolten vloeistof door een of meer afvoerkanalen (van een geschikte doorsnede) die neerwaarts lopen langs de lagere perifere zijwand van de reactieruimte en langs de bodem van de reactieruimte onder het passeren door een of meer afvoeropeningen voor
- 35 de afvoer van NaF.

De uitvinding heeft als het voornaamste doel ervan het verschaffen van een middel voor het verkrijgen van silicium met een voldoende zuiverheid om fotogalvanische zonnecellen goedkoop genoeg te produceren om het gebruik ervan praktisch te maken.

- 40 Een verder doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen

8320373

van een middel, waarmee silicium kan worden verkregen, dat nagenoeg vrij van verontreinigingen is, uitgaande van relatief goedkoop en onzuiver kiezelfluorwaterstofzuur.

Nog een verder doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een werkwijze voor het produceren van Si, waarbij SiF_4 en een reductiemiddel, bij voorkeur Na, in een reactor in fijnverdeelde vorm worden ingevoerd en bij een snelheid en een temperatuur, die de reactie doet plaatshebben op een plaats, die verwijderd is van het ingangsbied, zodat de reactieprodukten niet de invoer van elk van de reagentia in de reactie voorkomen.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze voor het produceren van Si met zonnekwaliteit door reactie van SiF_4 en een reductiemiddel, zoals boven beschreven en waarbij Si continu en direct van de reactieprodukten wordt afgescheiden.

Nog een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een reactieketel voor het scheiden van Si van de gesmolten reactieprodukten van een Si producerende reactie.

Nog een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze en inrichting voor het continu scheiden van Si in gesmolten vorm van de gesmolten reactieprodukten.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze en inrichting voor het continu scheiden van Si in gesmolten vorm van de gesmolten reactiezoutprodukten door gebaseerd op de zwaartekracht de gesmolten zoutprodukten af te voeren.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze en een inrichting voor het continu scheiden van Si in vaste vorm van de gesmolten reactiezoutprodukten door gebaseerd op de zwaartekracht de gesmolten zoutprodukten af te voeren.

De nieuwe kenmerken, die verondersteld worden voor de uitvinding kenmerkend te zijn, worden met bijzonderheden in de bijgevoegde conclusies vermeld. De uitvinding zelf echter, zowel met betrekking tot de organisatie ervan als de methode van bewerking, tezamen met andere doelen en voordelen daarvan kunnen het beste begrepen worden door verwijzing naar de volgende beschrijving in verband genomen met de begeleidende tekeningen.

KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN

Fig. 1 is een stromingsdiagram, dat een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze voor het produceren van silicium met hoge zuiverheid volgens het smeltproces toelicht;

Fig. 2 is een grafiek, die de tijd-, temperatuur- en drukkenmerken

83 20373

van de reactie van siliciumfluoride en natrium toelicht, die de tijd in minuten uitgezet langs de abscis-as en de temperatuur in graden Celcius en druk (torr) uitgezet langs de ordinaat-as laat zien;

Fig. 3 is een enigszins schematische centrale verticale doorsnede door een reactoreenheid, die details van één uitvoeringsvorm van de scheidingsmiddelen van het reactieproduct en middelen voor het verwijderen van NaF volgens de onderhavige uitvinding laat zien;

Fig. 4 is een schematische centrale verticale doorsnede door het bodemgedeelte van fig. 3, die details van het onderste gedeelte van de reactieruimte met inbegrip van een veelvoud afvoerkanalen, die neerwaarts lopen langs de lagere perifere zijwand en de bodem van de reactorkamer in een centrale afvoeropening en een cirkelvormig gevormde kantgoot laat zien;

Fig. 5 is een schematische verticale doorsnede door het bodemgedeelte van een reactoreenheid soortgelijk aan fig. 3, die details laat zien van een andere uitvoeringsvorm van de scheidingsmiddelen volgens de onderhavige uitvinding en

Fig. 6 is een toelichting van fig. 5, die de scheiding van gesmolten en NaF volgens een ander aspect van de onderhavige uitvinding laat zien.

BESCHRIJVING VAN VOORKEURSUITVOERINGSVORMEN

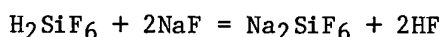
Een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze voor het produceren van zuiver silicium uitgaande van goedkoop kiezelfluorwaterstofzuur van handelskwaliteit is in het stromingsdiagram van fig. 1 toegelicht. Het totale proces bestaat uit drie hoofdbewerkingen, die een reeks trappen omvatten. De eerste hoofdbewerking (in de tekening voorgesteld door accolade 10) omvat de trap van precipitatie van natriumsilicofluoride uit kiezelfluorwaterstofzuur gevolgd door het voortbrengen van siliciumtetrafluoridegas. De tweede hoofdbewerking (accolade 12 in de figuur) omvat de reductie van siliciumtetrafluoride tot silicium, bij voorkeur met natrium en de derde bewerking (accolade 14) omvat de afscheiding van silicium uit het mengsel van silicium en natriumfluoride.

Beschouw eerst de trappen voor het voortbrengen van siliciumtetrafluoride (bewerking 10). De uitgangsbron van silicium, die de voorkeur verdient, is een waterige oplossing van kiezelfluorwaterstofzuur (H_2SiF_6), een afvalproduct van de fosfaatmeststofindustrie, dat wil zeggen goedkoop en in grote hoeveelheden verkrijgbaar. Kiezelfluorwaterstofzuur van handelskwaliteit (23 gew.%) is ook direct zoals ontvangen gebruikt zonder zuivering of speciale behandeling en is in fig. 1 als de siliciumbron 16 voorgesteld. Als een ander alternatief wordt

8320373

kiezelfluorwaterstof verkregen door behandeling van siliciumdioxide of silicaten (natuurlijk of kunstmatig bereid) met waterstoffluoride. Het SiF_6^{-2} wordt vervolgens neergeslagen in natriumsilicofluoride Na_2SiF_6 door toevoeging van een natriumzout aan de oplossing (trap 5 18). Andere zouten, zoals NaF, NaOH, NaCl of soortgelijke zouten van de elementen van de groepen IA en IIA van het periodiek systeem zijn alle kandidaten. De voornaamste keuzecriteria zijn geringe oplosbaarheid van het overeenkomstige silicofluoride, grote oplosbaarheid van verontreinigingen in de bovenstaande oplossing, grote oplosbaarheid van het precipiterende fluoridezout en non-hygroscopisch karakter van het silico- 10 fluoride.

Gebaseerd op deze criteria zijn de silicofluoriden, die in volgorde van voorkeur de voorkeur verdienen Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 en BaSiF_6 . Onder toepassing van het NaF, dat als het precipiterende zout 15 de voorkeur verdient, wordt het waterstof van het kiezelfluorwaterstofzuur vervangen door het natrium onder vorming van natriumsilicofluoride, een zeer stabiel, non-hygroscopisch, wit poeder en natriumfluoride wordt gerecirculeerd. In vergelijkingsvorm is de reactie

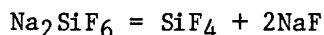


20 Als voorbeeld werd natriumsilicofluoride neergeslagen door directe toevoeging van vast natriumfluoride aan de als zodanig ontvangen handelskwaliteit kiezelfluorwaterstofzuur 18. De opbrengst was een bovenstaande vloeistof, die voornamelijk HF en enig NaF en H_2SiF_6 tezamen met het natriumsilicofluoride bevatte. HF wordt eveneens afgegeven 25 (20). De bovenstaande vloeistof werd verwijderd en het natriumsilicofluoride werd met koud gedestilleerd water gewassen om eventueel achtergebleven HF en H_2SiF_6 te verwijderen. Na het filtreren en drogen in een oven bij 200°C werd een minimum opbrengst van 92% zuiver natriumsilicofluoride 22 (bepaald door röntgenstraaldiffractie) verkregen. Het produkt natriumsilicofluoride is een non-hygroscopisch wit 30 poeder, dat bij kamertemperatuur zeer stabiel is en derhalve een uitstekend middel verschaft voor het opslaan van de siliciumbron, voordat het tot siliciumtetrafluoride ontleed wordt.

Precipitatie onder de juist beschreven omstandigheden fungeert als 35 een zuiveringstrap, waarbij de meeste verontreinigingen in het oorspronkelijke kiezelfluorwaterstofzuur in oplossing blijven. Dit effect wordt vergroot door toevoeging van geschikte complex vormende middelen aan de kiezelfluorwaterstofzuuroplossing voorafgaande aan de precipitatie. Zowel anorganische complex vormende middelen zoals ammoniak en or- 40 ganische middelen zoals EDTA (ethyleendiaminetetra-azijnzuur) helpen om

de overgangsmetaalionen tijdens de precipitatie van het silicofluoride in oplossing te houden.

Het silicofluoride wordt thermisch ontleed, 24, derhalve,



- 5 onder vorming van vast natriumfluoride, dat gerecirculeerd wordt 26 en onder het voortbrengen van het SiF_4 gas 28. De ontleding heeft niet merkbaar bij temperaturen beneden 400°C plaats. Derhalve kunnen verontreinigingen, die bij deze temperatuur vluchtig zijn, gemakkelijk door een behandeling onder verminderde druk beneden deze temperatuur worden
- 10 verwijderd. De ontleding van Na heeft plaats bij temperaturen tussen 500 en 700°C . In de vaste fase achtergebleven verontreinigingen zijn gewoonlijk overgangsmetaalfluoriden zoals Fe, Ni, Cu, enz., waarvan de vluchtigheid bij temperaturen beneden 700°C zeer gering is en derhalve het SiF_4 gas niet verontreinigen. Het aldus geproduceerde gas kan di-
- 15 rect worden toegevoerd aan de reductiereactor of het kan voor toekomstig gebruik worden opgeslagen.

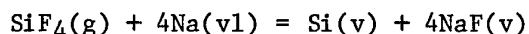
- Bij afzonderlijke experimenten werd vastgesteld, dat SiF_4 gas bij een druk van $0,4$ atm bij 650°C in evenwicht is met vast Na_2SiF_6 en NaF. Derhalve wordt, wanneer SiF_4 nodig is, het Na_2SiF_6 ther-
- 20 misch ontleed (fig. 1) bij 650°C in een met grafiet bekleed, gasdicht roestvrij stalen retort. Bij 650°C ontwikkeld gasvormig SiF_4 werd als een witte vaste stof gecondenseerd in een opslagcilinder (gekoeld door vloeibaar stikstof) die met de retort is verbonden. Men liet het SiF_4 gas expanderen door de opslagcilinder op kamertemperatuur te verwarmen
- 25 en men voerde het aan de reactor naar behoefte toe. Op deze wijze bereid SiF_4 gas bleek bij bepaling door massaspectrometrische analyse zuiverder te zijn dan handelskwaliteit SiF_4 , zoals in tabel I getoond. Uit het gasmonster gevormde ionen werden geïdentificeerd uit de waargenomen atoomgewichten, de verdeling van isotopen en grensschijnpotentialen. De bepalingsgrens was beter dan $0,005\%$. Positief geïdentificeerde gasvormige verontreinigingen zijn in tabel I vermeld; geen metallieke verontreinigingen werden bepaald. Pieken, die beantwoorden aan B-verbindingen, zoals BF_3 , werden in het bijzonder gecontroleerd, maar geen werd aangetroffen.

Tabel I. Massaspectrometrische analyse van SiF₄

ion	SiF ₄ bereid uit H ₂ SiF ₆ (%)	SiF ₄ uit de handel (%)
SiF ₃ ⁺	96,9	93,6
5 Si ₂ O ₂ F ₆ ⁺	3,04	4,24
SiOF ₂ ⁺	(-)	1,79
CCl ₃ ⁺	(-)	0,159
SiO ₂ F ₂ ⁺	0,076	0,098
Si ₂ O ₂ F ₄ ⁺	(-)	0,081
10 SiO ₂ ⁺	(-)	0,035

Hoewel het SiF₄ bereid uit H₂SiF₆ minder verontreiniging heeft, werd de handelskwaliteit SiF₄ ook gebruikt voor experimenteel gemak. De mogelijke aanwezigheid van metallieke verontreinigingen in SiF₄ uit de handel werd bepaald door het gas door water met hoge zuiverheid te borrelen en de verkregen suspensie met een overmaat HF te behandelen om Si als SiF₄ uit te drijven. De uiteindelijke heldere oplossing werd vervolgens geanalyseerd door plasma-emissiespectroscopie (PES). De resultaten zijn in tabel II vermeld, tezamen met de PES-analyse van het afvalbijproduct H₂SiF₆ en het NaF, dat gebruikt is om Na₂SiF₆ neer te slaan (18 en 22 fig. 1). Vergelijking van de eerste twee kolommen van tabel II met kolom drie laat zien, dat de concentratie van enkele elementen, bijv. Li, B, V, Mn, Co, K en Cu onveranderd waren door precipitatie van Na₂SiF₆, terwijl de elementen Mg, Ca, Al, P, As en Mo waren verminderd met een faktor van 5-10. Sommige elementen waren in het Na₂SiF₆ geconcentreerd, namelijk Cr, Fe en Ni. De vierde kolom in tabel II is representatief voor het gehalte verontreiniging, dat wordt aangetroffen in SiF₄ gas, dat op een commerciële schaal wordt bereid. Het lage gehalte van P is van speciale betekenis voor zowel halfgeleider- als zonneceltoepassingen. Elementen, waarvan bekend is dat zij de zonnecelrendementen verminderen (V, Cr, Fe, Mo) zijn eensluidend laag in de handelskwaliteit SiF₄. Alleen Mn, As en Al zijn van vergelijkbare concentratie in zowel Na₂SiF₆ als SiF₄ bij het niveau van 1 gew.dl per miljoen (dpm) of minder.

SiF₄/Na reactie, de centrale bewerking van het zuivere Si proces, (fig. 1) is de reductie van SiF₄ met Na volgens de reactie



Deze reactie wordt thermodynamisch bij kamertemperatuur begünstigd, echter is experimenteel gebleken, dat Na op ongeveer 150°C dient te worden verhit voordat enige merkbare reactie kan worden waargenomen.

Wanneer de reactie eenmaal geïnitieerd is, verhoogt de vrijgekomen warmte de temperatuur van het reagens (Na) dat op zijn beurt de reactiesnelheid vergroot. Onder adiabatische omstandigheden wordt een temperatuur van 2200 K voorspeld voor de reactie met de stoechiometrische hoeveelheden SiF_4 en Na. In praktische reactoren brengt snel verbruik van gasvormig SiF_4 een drukafname voort. Het kinetische gedrag van de Na- SiF_4 reactie is complex vanwege de wisselwerking van verscheidene factoren, bijv. druk van SiF_4 , verdamping van Na, plaatselijke temperatuur, poreusheid van de twee vaste produkten en transport van SiF_4 en Na-damp door de produktkorst, die op het vloeibare Na gevormd wordt.

Tabel II. Plasma emissie spectroscopie analyse, dpm (gew.)

element	H_2SiF_6	NaF	Na_2SiF_6	SiF_4
15 Li	0,1	(-)	0,2	0,01
Na	460	(-)	(-)	1,8
K	9,0	(-)	8,0	0,3
Mg	55	(-)	6,4	2,3
Ca	110	10	18	1,6
20 B	1,0	(-)	0,8	<0,01
Al	8,0	<2,5	1,3	1,2
P	33	(-)	5	0,08
As	8,8	(-)	0,2	0,28
V	0,3	<5	0,3	<0,01
25 Cr	0,8	<3,5	8,8	<0,01
Mn	0,2	<4	0,4	0,16
Fe	13	<7	38	0,04
Co	0,54	(-)	0,7	<0,01
Ni	1,17	<8	4,2	<0,01
30 Cu	0,12	<4	0,6	<0,01
Zn	1,4	(-)	1	<0,01
Pb	14,5	(-)	5	0,03
Mo	11	(-)	1,0	<0,01

Hoewel alleen inleidende studies zijn gedaan over de kinetica, zijn de algemene kenmerken van deze reactie onderzocht. In een reeks experimenten om de reactietemperatuur te bepalen werden 5 g Na in een Ni-kroes (inwendige diameter 3 cm, hoogte 4 cm) gebracht en in SiF_4 aanvankelijk bij 1 atm druk verhit. Het oppervlak van Na werd bij ongeveer 130°C dof door de vorming van een dunne bruine film. Naarmate de

temperatuur toenam veranderde de kleur van de oppervlaktefilm geleidelijk van lichtbruin tot bruin en tenslotte tot bijna zwart. De SiF_4/Na reactie werd snel bij $160^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ en maakte een grote hoeveelheid warmte vrij, zoals aangegeven door een plotselinge stijging in de reactietemperatuur. De druk in de reactor nam gewoonlijk enigszins af tot de temperatuur scherp toenam met een daarmee gepaard gaande snelle afname in de SiF_4 druk. De reactie duurt slechts enkele seconden (tot het Na verbruikt is). Voor SiF_4 drukken beneden 0,3 atm bleek de reactiemassa bij waarneming te gloeien met een dofrode warmte. Bij hogere druk werd een kenmerkende vlam waargenomen. De kortste reactietijd (20 sec) en de hoogste temperaturen (ongeveer 1400°C) werden verkregen wanneer de begindruk van SiF_4 ongeveer 1 atm was. Daarnaast werd een volledig verbruik van Na verkregen bij 1 atm SiF_4 . Wanneer een schaalvergroting van deze reactie werd beproefd door met grotere hoeveelheden Na te beladen, bleek dat, naarmate de diepte van het Na-bad toenam, de hoeveelheid Na, die niet omgezet bleef, eveneens toenam. Het produkt vormde een korst boven op het Na-oppervlak, waarbij een diffusie-barrière voor de reagentia werd opgebouwd. Naarmate de dikte van de barrière toenam, vertraagde en stopte eventueel de reactie.

Voor scheiding (bewerking 14 fig. 1) van het silicium van de reductieprodukten bij de uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding volgens het smeltscheidingsproces, dat de voorkeur verdient, worden de produkten verhit tot een smelt is gevormd en wordt het NaF onttrokken (36), waarbij het Si (34) achterblijft. Het smelt- en scheidingsproces wordt hierna gedetailleerd beschreven in verband met het op schaal ver-grote systeem. Het scheiden door uitlogen is in de samenhangende hiervoor aangehaalde aanvraag van Sanjurjo beschreven. Bij het uitloogproces worden het silicium en natrium verwijderd en met water en een geselecteerd zuur verenigd. Het verkregen silicium en in water oplosbare natriumfluoride worden vervolgens gescheiden.

Op basis van onderzoeken van de parameters, die de reactie beïnvloeden, werd een systeem ontworpen, dat in fig. 3 is voorgesteld, dat een opstelling voor reagenstoevoer en een scheidingsvorm van reactieprodukt in de centrale verticale doorsnede door de reactor omvat. Opgemerkt wordt, dat de opstelling voor reagenstoevoer speciaal ontworpen is om de reductiereactie voldoende ver weg van het toevoersysteem (in de reactor) te doen plaatshebben om positief de opbouw van reactieprodukten bij de ingang te voorkomen en derhalve een eventuele mogelijkheid van verstopping van de binnentredende reagentia te vermijden.

8320373

De bovenste sectie 40 van het reactiesysteem, enigszins schematisch in fig. 3 voorgesteld, vormt een afgifte-inrichting voor reagens (NaF en SiF_4) en de onderste sectie 42 is de reactorsectie, waarin de reactie plaatsheeft. Bij deze toegelichte uitvoeringsvorm omvat de afgiftesectie voor reagens 40 een roestvrij stalen injectiebuis voor vloeibaar natrium 44, die vertikaal en centraal in de bovenste flens 46 van de reactor geplaatst is. De injectiebuis voor Na 44 is voorzien van een gebruikelijke roestvrij stalen blaasklep voor het regelen van de Na-stroom in de reactorsectie 42. De inwendige diameter van de injectiebuis voor Na 44 wordt gekozen om de gewenste stralende werking van Na te verschaffen, een geschikte injectiesnelheid van de Na-stroom en omvang van de Na-stroom te waarborgen.

Teneinde de reagentia in de reactiezone samen te brengen en enige koeling van het binnentredende vloeibare Na te verschaffen, wordt een SiF_4 toevoerkop 50 concentrisch rond het ingangsgedeelte van de injectiebuis voor Na 44 geplaatst met de injectie-opening 52 ervan geplaatst om SiF_4 in de reactor concentrisch rond de Na-stroom 54 te voeren. Het SiF_4 wordt bij kamertemperatuur in de reactor gevoerd en de ingang ervan wordt geregeld door een klep voor constante druk 56 teneinde de druk in de reactor constant op ongeveer 0,5 tot ongeveer 5 atmosfeer te houden. Dat wil zeggen, wanneer SiF_4 concentrisch met het Na in de hete zone van de reactor wordt gevoerd, heeft de SiF_4 -Na reactie plaats onder uitputting van SiF_4 . De uitputting activeert op zijn beurt de klep voor constante druk 56, derhalve onder toevoeren van meer SiF_4 in de reactor. De verkregen gasstroom houdt een relatief constante temperatuur bij het injectiegebied door de koelende werking ervan en door het produceren van een straal, die hete deeltjes van reactieprodukten weghoudt van het bereiken van het mondstukeinde van de toeverbuis voor Na 44. Door de reactieprodukten van het ingangsgebied van het reagens weg te houden, wordt op deze wijze verstopping van de injectie-openingen geëlimineerd.

Deze wijze van werken vergroot de mate van Si-produktie. Onder toepassing van een uitgangsoopening van het Na-mondstuk van 0,13 mm en door Na boven de reactietemperatuur van 150°C in te spuiten, had de reactie voldoende ver weg van het ingangsgebied plaats om verstopping voor injectietemperaturen tot ongeveer 50°C te voorkomen. Geen verstopping heeft plaats voor reactietemperaturen tot ongeveer 900°C .

De reductiereactie (fig. 1 bij bewerking 12) heeft in de onderste reactorsectie 42 van het reactorsysteem plaats. Zoals eerder vermeld is de reductiereactie sterk exotherm en derhalve is temperatuurregeling

8320373

gewenst om te helpen bij het voorkomen dat de reactieprodukten opwaarts bewegen tot nabij het injectiegebied van het reagens. Een dergelijke regeling voorkomt dat reagentia het injectiemondstuk verstoppen en de injectie van reagens voorkomen. Met temperatuurregeling in gedachte is

5 de bovenste flens 46 voor de reactor 42 voor het ondersteunen van het injectiemondstuk voor reagens thermisch van een kop 58 voorzien of verdiept (stroomopwaarts in de tekening) om het injectiegebied van de hogere gebieden van de reactor 42 te isoleren. Verdere isolatie van het hete reactiegebied wordt verschaft door een schijfachtig toroïde warmte-isolerend keerschot 60 tussen de reactiezone en het mondstuk op te

10 nemen, derhalve effectief een semi-geïsoleerde mondstukingangsruimte 62 te vormen. De centraal geplaatste opening 64 in het keerschot 60 is van een afmeting om de reagentia vanuit het mondstuk de reactiezone te laten binnentreden, te voorkomen dat de geïnjecteerde produkten op de

15 buitenste reactorwanden spuiten en de warmte-overdracht tussen het reactiegebied in de reactor 42 en de mondstukingangsruimte 62 te minimaliseren.

Extra temperatuurregeling wordt verschaft door een met olie gekoelde buis 66, die zich rond het van een kop voorziene gedeelte 58 van

20 de flens 46, die het mondstuk ondersteunt, uitstrekt. In dit verband wordt opnieuw opgemerkt, dat experimenteel is gevonden, dat Na met SiF_4 alleen boven 150°C reageert. Derhalve wordt, zolang de koelspiralen 66 in samenwerking met de invoertemperaturen van het reagens, straaalsnelheden en het tegen warmte beschermende keerschot 60 het reactortoevoer gebied beneden deze temperatuur handhaven, voortijdige reactie bij de toevoeropening en verstopping van het mondstuk voorkomen. Voorts wordt op het punt van voorkomen van voortijdige reactie, het SiF_4 bij voorkeur geïnjecteerd bij een temperatuur tussen ongeveer -86° en 120°C en wordt het vloeibare Na ingespoten bij een temperatuur

25 tussen ongeveer 98° en 130°C .

Beoogd wordt, dat de reactieprodukten (NaF en Si) door een smeltproces bij temperaturen boven het smeltpunt van Si (1412°C) en bij voorkeur ongeveer 1420°C of tenminste in het traject tussen ongeveer 1415 en ongeveer 1500°C zullen worden gescheiden. Eveneens wordt beoogd, dat de scheiding en verwijdering van de reactieprodukten op een

35 continue basis zal plaatshebben. De fysische structuur en vorm van het reactordeel 42 van het systeem is ontworpen om dergelijke resultaten voort te brengen. Dezelfde reactor ontworpen voor de smeltscheiding van de reactieprodukten (d.w.z. Si 90 en NaF 76) boven het smeltpunt van Si

40 kan ook gebruikt worden om NaF 76 van Si 86 (zoals toegelicht in fig.

8320373

6) te scheiden bij temperaturen tussen beneden ongeveer 1412°C en boven ongeveer de smelttemperatuur van NaF (zoals toegelicht in fig. 6).

Zoals toegelicht omvat de reactorsectie 42 een in het algemeen cilindervormig reservoir 72 voor het ontvangen en scheiden van reactie-
 5 produkt. Teneinde de betrokken hoge temperaturen te doorstaan en verontreiniging van de produkten te vermijden, is het reservoir 72 samengesteld uit zeer zuiver grafiët en teneinde de scheiding van reactie-
 10 produkten uit te voeren, is het onderste deel van het reservoir 72 in het algemeen ontworpen om te worden omsloten door tenminste één bodemgedeelte 74 (zoals toegelicht in fig. 4) dat bij voorkeur (semi) toroïde van vorm is met een vaste, niet poreuze cilindervormige afvoeropening 77 voor het verwijderen van gesmolten NaF in het midden en derhalve met het uiterlijk van een gewone trechter. De afvoeropening 77 is gesloten door een verwijderbare afvoerplug 78 voorgesteld. Ook kan de
 15 bodem van de kamer gevormd zijn (zoals toegelicht in fig. 5) met een veelvoud concentrische (semi) toroïdevormige ringen 74 en een veelvoud afvoeropeningen 77 voor het verwijderen van gesmolten NaF gesloten door een verwijderbare uit meerdere segmenten bestaande afvoerplug 78. De toegelichte toestand is voor een normaal verlopende werkwijze met op-
 20 bouw van reactieprodukten en enige smeltscheidingsprodukten hier en daar.

Het NaF en SiF₄ worden in het binnenste reservoir 72 gespoten door de opening 64 in het warmte-isolerende keerschot 60 en de reactie begint plaats te hebben in de hete bovenste reactiezone 80. Naarmate de
 25 reactie voortschrijdt, ontstaat een bad 82 van omgezet en ten dele omgezet Na en SiF₄, waarin de reactie voortgaat tot voltooiing (boven beschreven bad). Onmiddellijk beneden het bad van reactieprodukten 82 wordt een hetere smeltscheidingszone 84 gevormd. De smeltscheidingszone 84 wordt op een veel hogere temperatuur gehandhaafd (door middel van
 30 hieronder uiteengezette verhitte) dan de zone van reactieprodukten 82 erboven en de reactieprodukten smelten doelmatig uit. Bij deze temperaturen, d.w.z. temperaturen boven 1412°C, zijn de reactieprodukten (Si en NaF) vloeistoffen, die scheidbaar zijn, omdat het NaF normaliter boven op het Si zal drijven. Dat wil zeggen, het vloeibare Si, dat dichter is dan NaF, agglomereert en wordt op de bodem van de reactorketel
 35 72 afgezet. Vloeibaar NaF, dat bij ongeveer 993°C smelt, is met Si niet mengbaar en bevochtigt gewoonlijk grafiët bij aanwezigheid van vloeibaar Si. De meer of minder bolvormige bolletjes van Si, gedispergeerd in het NaF 88 en het grote Si-bad 90 bij de bodem, zoals toegelicht in
 40 fig. 3, lijken veel op die, die feitelijk worden aangetroffen in een in

secties verdeeld grafietreservoir nadat de reactieprodukten, verhit op de hier beoogde temperaturen, hebben kunnen koelen (stollen). Het is duidelijk dat, het NaF, terwijl het gesmolten is, het Si bekleedt, derhalve een barrière verschaft, die voorkomt dat het Si met het grafiet reageert en eventuele overdracht of migratie van verontreiniging door en van de reactorwanden vermijdt.

Tengevolge van de relatief hoge oppervlaktespanning ervan (met betrekking tot NaF), blijft Si in het reservoir 72, terwijl het NaF met lage oppervlaktespanning uit de opening(en) 77 stroomt mits de opening(en) van de geschikte afmeting is (zijn) voor de temperaturen van de reactieprodukten. Experimenteel is bepaald, dat voor de beoogde temperaturen voor de smeltzone, met afmetingen van de opening(en) 77 in de bodem van het binnenste reservoir 72 voor het ontvangen en afscheiden van reactieprodukt tussen ongeveer 2 en ongeveer 3,5 millimeter (mm), het NaF doorstroomt, terwijl het gesmolten Si 90 (in het geval waarbij de temperatuur van de scheidingszone 84 wordt bedreven boven ongeveer het smeltpunt van silicium) of het vaste Si 86 (in het geval waarbij de temperatuur van de scheidingszone 84 bedreven wordt beneden ongeveer het smeltpunt van silicium) in het reservoir 72 blijft. Wanneer de afmetingen van de openingen merkbaar kleiner zijn dan ongeveer 2 mm, wordt het NaF niet goed afgevoerd en voor openingen, die merkbaar groter zijn dan ongeveer 3,5 mm heeft Si de neiging binnen te treden en de NaF-afvoer te belemmeren. Het NaF wordt verwijderd door het uittrekken van de verwijderbare sluitingsplug 78 om het NaF uit de afvoeropening(en) 77 van het reactiereservoir te doen uitstromen. De sluitingsplug kan van verschillende vorm zijn, afhankelijk van de vorm en het aantal afvoeropeningen, die de bodem van de reactorruimte vormen. De stroom wordt zodanig geregeld, dat de werkwijze continu is. Dat wil zeggen, de stroom NaF uit de afvoeropening(en) 77 wordt zodanig geregeld, dat de reductiereactie continu in de reactiezone 80 plaats heeft en reactieprodukten continu door de reactieproduktzone 82 en in de smeltscheidingszone 84 neerdalen met NaF continu stromend uit de afvoeropening(en), terwijl Si bij de bodem van de reactieruimte wordt tegengehouden.

Het in het algemeen cilindervormige reservoir 72 en de inductieverhittingselementen (niet voorgesteld) die het reservoir 72 verhitten, wordt omgeven door een isolatielaag 100, die warmteverlies door straling minimaliseert. De functies uitgevoerd door het reservoir 72 schrijven in grote mate de eigenschappen van het materiaal en de structuur ervan voor. Het feit bijvoorbeeld, dat het reservoir 72 het NaF

83 20373

reactieprodukt verzamelt en afgeeft, maakt het wenselijk dat het reservoir uit een materiaal is vervaardigd, dat niet zal loslaten, met het hete NaF zal reageren of op enigerlei wijze verontreinigingen zal invoeren, die zouden voorkomen dat het NaF zonder gezuiverd te zijn gere-

5 circuleerd wordt.

Het is eveneens wenselijk, dat het reservoir 72 bij het onderste gedeelte ervan van groeven is voorzien met geschikte kanalen om de NaF-afvoer te vergemakkelijken. Beoogd wordt, dat de onderste zijwand van de reactorruimte en de bodem van de reactorruimte geconstrueerd zijn

10 met een veelheid verbonden afvoerkanalen 73 (met geschikte dwarsdoorsnede, bij voorkeur ongeveer 2 tot ongeveer 3,5 millimeter in effectieve doorsnede) die neerwaarts lopen langs de onderste perifere zijwand van de reactieruimte en langs de bodem van de reactieruimte in een of meer afvoeropeningen 77 voor het afvoeren van reactiezoutprodukten

15 (d.w.z., NaF). De (semi) toroïdevormige bodem 74 en de binnenste zijwand van de cilindervormige reactor ontmoeten elkaar onder vorming van een cirkelvormig gevormde kantgoot 75, die beoogd wordt om de passage van NaF langs de buiging, die de zijwand en de bodemkanalen verbindt, te vergemakkelijken. Bij voorkeur wordt beoogd (voor scheidingszonebe-

20 drijf boven ongeveer het smeltpunt van Si) dat de bodem van de reactorruimte een oppervlak heeft van positieve totale kromming, die voldoende is om het bodemoppervlak van het bad 90 van gesmolten Si weg te verplaatsen van de (gebogen) kanttrog 75 en verder de passage van NaF langs hun gekanaliseerde wegen te vergemakkelijken.

25 Voor doelmatigheid van verhitting en om warmtestraling uit de reactor te verminderen, zijn de verhittingselementen (niet voorgesteld) bedekt met een isolatie van een compacte siliciumdioxidemassa 100 (1,3 cm dik). De bovenste flens 46 van de reactor 42, de flens, die de mondstukken voor de injectie van reagens ondersteunt (Na-injectiebuis 44 en

30 SiF_4 toevoerkop 50) verenigt zich met en is afgedicht op een zich buitenwaarts uitstreckende lip of flens 102 rond de bovenzijde van de buitenste reactieruimte of ketel 102. Aangezien het Si in reservoir 72 in aanwezigheid van NaF-zout is, voorkomt het zout (zoals boven toege-

licht) vorming van SiC.

35 Het overblijvende NaF 76 (naast het Si 90 in het geval waarbij de scheidingszone 84 wordt bedreven boven ongeveer het smeltpunt van silicium of naast het Si 86 (zoals toegelicht in fig. 6) in het geval waarbij de scheidingszone 84 wordt bedreven beneden ongeveer het smeltpunt van silicium) wordt gemakkelijk verwijderd volgens een gebruikelijk wa-

40 terig uitlogingsproces. Bijvoorbeeld wordt de zoutbekleding 76 gemakke-

83 20373

lijk verwijderd in een oplossing van 1,0 N zuur. Voor een bespreking van de waterige uitloging van NaF, zie de samenhangende octrooiaanvraag van Sanjurjo SN 337.136 getiteld Process and Apparatus for Obtaining Silicon from Fluosilicic Acid ingediend 5 januari 1982 en toegekend aan
 5 de rechthebbende van de onderhavige uitvinding.

De procesvolgorde, voorgesteld in fig. 1 werd gekozen vanwege de inherente eenvoud van de trappen en hun onafhankelijke en gecombineerde geschiktheid voor schaalvergroting. Enige zuivering heeft plaats tijdens precipitatie (bewerking 1, fig. 1) voor Mg, Ca, Al, P en As tenge-
 10 volge van de grote oplosbaarheid van hun silicofluoriden en fluorzouten. Enige concentratie heeft plaats voor Cr, Fe en Ni en dit effect kan worden toegeschreven aan coprecipitatie van deze elementen als fluoriden, aangezien hun silicofluoriden zeer oplosbaar zijn. Uit tabel II is het duidelijk, dat het grootste deel van de zuivering tot stand
 15 wordt gebracht als gevolg van de thermische ontleding bij trap 24 (fig. 1). De meeste overgangsmetaalfuoriden zijn in zeer stabiele gecondenseerde fasen bij de ontledingstemperatuur (650°C) bij trap 24 (fig. 1) en zullen dientengevolge in de vaste toestand blijven. Bovendien zullen vluchtige fluoriden, gevormd tijdens de ontleding van fluorzouten, zo-
 20 als Na_2TiF_6 en Na_2ZrF_6 condenseren na koeling van de SiF_4 gasstroom uit trap 24. Het gecondenseerde materiaal wordt vervolgens uit de hoofdgasstroom verwijderd door daarna volgende filtratie van rookdeeltjes. De aanwezigheid van eventuele metallieke of doopmiddelverontreinigingen werd niet vastgesteld onder toepassing van massaspectrometrie (tabel I) in of het bij de bovengenoemde reactie geproduceerde gas of in het SiF_4 gas uit de handel. De analyse uitgevoerd op het SiF_4 door het gas door zeer zuiver water te leiden was gebaseerd op de hypothese, dat verontreinigingen gehydrolyseerd zouden worden en/of in het gevormde SiO_2 zouden worden gevangen.

30 De in tabel II vermelde resultaten laten zien, dat het niveau van metaalverontreinigingen in het verkregen SiO_2 zo laag is dat voor praktische doeleinden het SiF_4 als vrij van metallieke verontreinigingen kan worden beschouwd. De Na-toevoer, reactormaterialen en mogelijke verontreiniging van het produkt tijdens het hanteren blijven als
 35 mogelijke bronnen van verontreinigingen in het Si.

De verontreinigingen in Na kunnen ruwweg verdeeld worden in drie typen volgens hun geneigdheid met SiF_4 te reageren, zoals ingedeeld door de vrije reactie-energie. Het eerste type verontreiniging omvat aluminium en elementen van de groepen IA, IIA en IIIB. De vrije reactie-energie van SiF_4 met deze verontreinigingen varieert van -100 tot
 40

83 20373

-200 kcal/mol SiF_4 bij kamertemperatuur en van -50 tot -100 kcal/mol SiF_4 bij 1500 K. Bijgevolg wordt verwacht, dat zelfs wanneer deze verontreinigingen aanwezig zijn bij het dpm niveau, zij met het SiF_4 zullen reageren onder vorming van de overeenkomstige fluoriden. Dien-
 5 tengevolge zullen de fluoriden bij voorkeur in de NaF-fase worden opgelost.

Het tweede type verontreiniging omvat overgangsmetalen zoals Mo, W, Fe, Co, Ni en Cu en de elementen P, As en Sb. Deze elementen vertonen positieve vrije reactie-energieën groter dan 100 kcal/mol SiF_4 en
 10 worden niet verondersteld met SiF_4 te reageren. Het is echter een experimenteel feit, dat het silicium afkomstig van de SiF_4 -Na reactie hoeveelheden Fe, Ni en Cr bevat in evenredigheid met de concentratie van deze elementen in de Na-toevoer. Het mechanisme, waarmee deze metalen worden overgebracht naar het silicium is nog niet bestudeerd. In
 15 elk geval kan de concentratie van Fe, Cr, Ni en ook Ti verlaagd worden met een factor van ongeveer 10^4 tot 10^6 voor de gerichte stolling in één fase of de kristaltrekmethode van Czochralski die thans gebruikt worden voor de vervaardiging van zonnecellen. Bij de resulterende niveaus zullen deze elementen niet schadelijk zijn voor het gedrag
 20 van de zonnecel.

Boor stelt een derde type verontreiniging voor. De vrije reactie-energie van dit element met SiF_4 is positief maar klein (5-20 kcal/mol SiF_4 voor temperaturen tot 1500 K); bijgevolg kan enige partiële reactie verwacht worden en zal B verdeeld worden tussen de NaF-
 25 en Si-fasen. Opgemerkt wordt, dat de niveaus van de doopelementen B, P en As in de reactie met Si dezelfde zijn als bij het silicium van halfgeleiderkwaliteit, dat als referentie of controle gebruikt wordt. Aangezien het geschikt is, zo laag mogelijke doopmideelniveaus te hebben om flexibiliteit in daarop volgende doopmethoden voor halfgeleider of
 30 zonneceltoepassingen mogelijk te maken, is het lage B en P gehalte van Si, bereid volgens de onderhavige werkwijze, van voordeel. Opgemerkt wordt, dat de zuiverheid van het volgens de SiF_4 -Na reactie geproduceerde silicium, bij een minimum, nominaal geschikt is voor de vervaardiging van zonnecellen.

35 Uit de voorafgaande bespreking, zal het duidelijk zijn, dat de oogmerken van de onderhavige uitvinding zijn uitgevoerd, doordat zeer zuiver Si kan worden bereid en gegoten onder toepassing van de goedkope uitgangsprодукten H_2SiF_6 en Na. Gunstige thermodynamica van de reductietrap, gemakkelijk geregelde kinetica en overvloedige beschikbaarheid van goedkope uitgangsmaterialen maken deze methode aantrekkelijk.
 40

8320373

Van speciaal belang voor halfgeleidertoepassingen zijn de lage concentraties verontreinigingen van B en P in het Si-produkt. Het volgens de SiF_4 -Na reactie geproduceerde Si, in het bijzonder wanneer verder gezuiverd door gerichte stolling, zal een goedkoop materiaal zijn, dat
5 geschikt is voor de vervaardiging van zonnecellen en andere halfgeleiderprodukten.

Terwijl bijzondere uitvoeringsvormen van de uitvinding zijn getoond, zal het vanzelfsprekend duidelijk zijn, dat de uitvinding niet daartoe beperkt is, aangezien vele modificaties bij de toegepaste werkwijze en apparatuur kunnen worden uitgevoerd. Beoogd wordt, dat de bij-
10 gevoegde conclusies alle dergelijke modificaties zullen omvatten, als vallende binnen de werkelijke aard en omvang van de uitvinding.

OORSPRONKELIJKE CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van goedkoop, zeer zuiver silicium van zonnekwaliteit door reactie van gasvormig siliciumtetrafluoride met natrium in nagenoeg stoechiometrische hoeveelheden onder vorming van een reactieprodukt, waaruit silicium door smeltscheiding wordt gewonnen en waarbij het fluoridegas, dat bij de reactie gebruikt wordt, verkregen wordt door thermische ontleding van natriumsilicofluoride, dat wordt neergeslagen uit waterig kiezelfluorwaterstofzuur ontstaan bij de omzetting van fosfaaterts tot meststof, welke werkwijze omvat:
 - het uitvoeren van de reactie binnen een reactieruimte, die gevormd is met tenminste één afvoeropening door de bodem, welke opening van een voldoende afmeting is, zodat in hoofdzaak alle reactieprodukt anders dan silicium vrij erdoor kan gaan en silicium bij voorkeur vastgehouden wordt.
2. Reactieruimte, waarin een reactie plaatsheeft onder het voortbrengen van silicium en andere reactieprodukten, welke reactieruimte een cilindervormig wandgedeelte en een bodemgedeelte omvat, welk bodemgedeelte tenminste één opening erdoor bevat van een afmeting om passage van gesmolten silicium te voorkomen, maar passage van de andere reactieprodukten toe te laten, waarbij scheiding van silicium en de andere reactieprodukten verschaft wordt door de bodem van de reactieruimte.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij de scheiding wordt uitgevoerd bij een temperatuur boven het smeltpunt van silicium.
4. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij de scheiding wordt uitgevoerd bij een temperatuur beneden ongeveer het smeltpunt van silicium.
5. Reactieruimte volgens conclusie 2, waarbij het cilindervormige wandgedeelte gevormd is met een of meer verticale afvoerkanalen met een voldoende dwarsdoorsnede om de passage van in hoofdzaak alle reactieprodukten anders dan silicium neerwaarts langs het wandgedeelte in de richting van het bodemgedeelte van de reactieruimte te vergemakkelijken.
6. Reactieruimte volgens conclusie 5, waarbij het bodemgedeelte gevormd is met een of meer afvoerkanalen in het bodemoppervlak, die overeenstemmen met de verticale afvoerkanalen, welke afvoerkanalen in het bodemoppervlak een voldoende dwarsdoorsnede hebben om passage van in hoofdzaak alle reactieprodukten anders dan silicium in de richting van het afvoerkanaal in de bodem te vergemakkelijken.
7. Reactieruimte volgens conclusie 2, waarbij het bodemgedeelte gevormd is in de vorm van tenminste één concentrische (semi) toroïde-

83 20373

ring.

8. Reactieruimte volgens conclusie 2, waarbij de bodem van de kamer gevormd is met een positieve totale kromming, die voldoende is om het gesmolten silicium weg te verplaatsen van een randgoot bij de
5 grenssectie van de kamerwand en de kamerbodem.

9. Werkwijze volgens conclusie 1,2,3,4,5, 6, 7 of 8, waarbij de bodemopening in de bodem van de reactieruimte een afmeting heeft met een diameter tussen ongeveer 2 tot ongeveer 3,5 mm.

++++++

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het bereiden van goedkoop, zeer zuiver silicium van zonnekwaliteit door reactie van gasvormig siliciumtetrafluoride met natrium in nagenoeg stoechiometrische hoeveelheden onder vorming van een reactieprodukt, waaruit silicium door smeltscheiding wordt gewonnen en waarbij het fluoridegas, dat bij de reactie gebruikt wordt, verkregen wordt door thermische ontleding van natriumsilicofluoride, dat wordt neergeslagen uit waterig kiezelfluorwaterstofzuur ontstaan bij de omzetting van fosfaaterts tot meststof, welke werkwijze omvat:
- het uitvoeren van de reactie binnen een reactieruimte, die gevormd is met tenminste één afvoeropening door de bodem, welke opening van een voldoende afmeting is, zodat in hoofdzaak alle reactieprodukt anders dan silicium vrij erdoor kan gaan en silicium bij voorkeur vastgehouden wordt.
2. Reactieruimte, waarin een reactie plaatsheeft onder het voortbrengen van silicium en andere reactieprodukten, welke reactieruimte een cilindervormig wandgedeelte en een bodemgedeelte omvat, welk bodemgedeelte tenminste één opening erdoor bevat van een afmeting om passage van gesmolten silicium te voorkomen, maar passage van de andere reactieprodukten toe te laten, waarbij scheiding van silicium en de andere reactieprodukten verschaft wordt door de bodem van de reactieruimte.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de scheiding wordt uitgevoerd bij een temperatuur boven het smeltpunt van silicium.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de scheiding wordt uitgevoerd bij een temperatuur beneden ongeveer het smeltpunt van silicium.
5. Reactieruimte volgens conclusie 2, waarbij het cilindervormige wandgedeelte gevormd is met een of meer verticale afvoerkanalen met een voldoende dwarsdoorsnede om de passage van in hoofdzaak alle reactieprodukten anders dan silicium neerwaarts langs het wandgedeelte in de richting van het bodemgedeelte van de reactieruimte te vergemakkelijken.
6. Reactieruimte volgens conclusie 5, waarbij het bodemgedeelte gevormd is met een of meer afvoerkanalen in het bodemoppervlak, die overeenstemmen met de verticale afvoerkanalen, welke afvoerkanalen in het bodemoppervlak een voldoende dwarsdoorsnede hebben om passage van in hoofdzaak alle reactieprodukten anders dan silicium in de richting van het afvoerkanaal in de bodem te vergemakkelijken.
7. Reactieruimte volgens conclusie 2, waarbij het bodemgedeelte gevormd is in de vorm van tenminste één concentrische (semi) toroïde-

8320373

ring.

8. Reactieruimte volgens conclusie 2, waarbij de bodem van de kamer gevormd is met een positieve totale kromming, die voldoende is om het gesmolten silicium weg te verplaatsen van een randgoot bij de
- 5 grenssectie van de kamerwand en de kamerbodem.

9. Reactieruimte volgens conclusie 1, 2, 5, 6, 7 of 8, waarbij de bodemopening in de bodem van de reactieruimte een afmeting heeft met een diameter tussen ongeveer 2 tot ongeveer 3,5 mm.

++++++

1/3

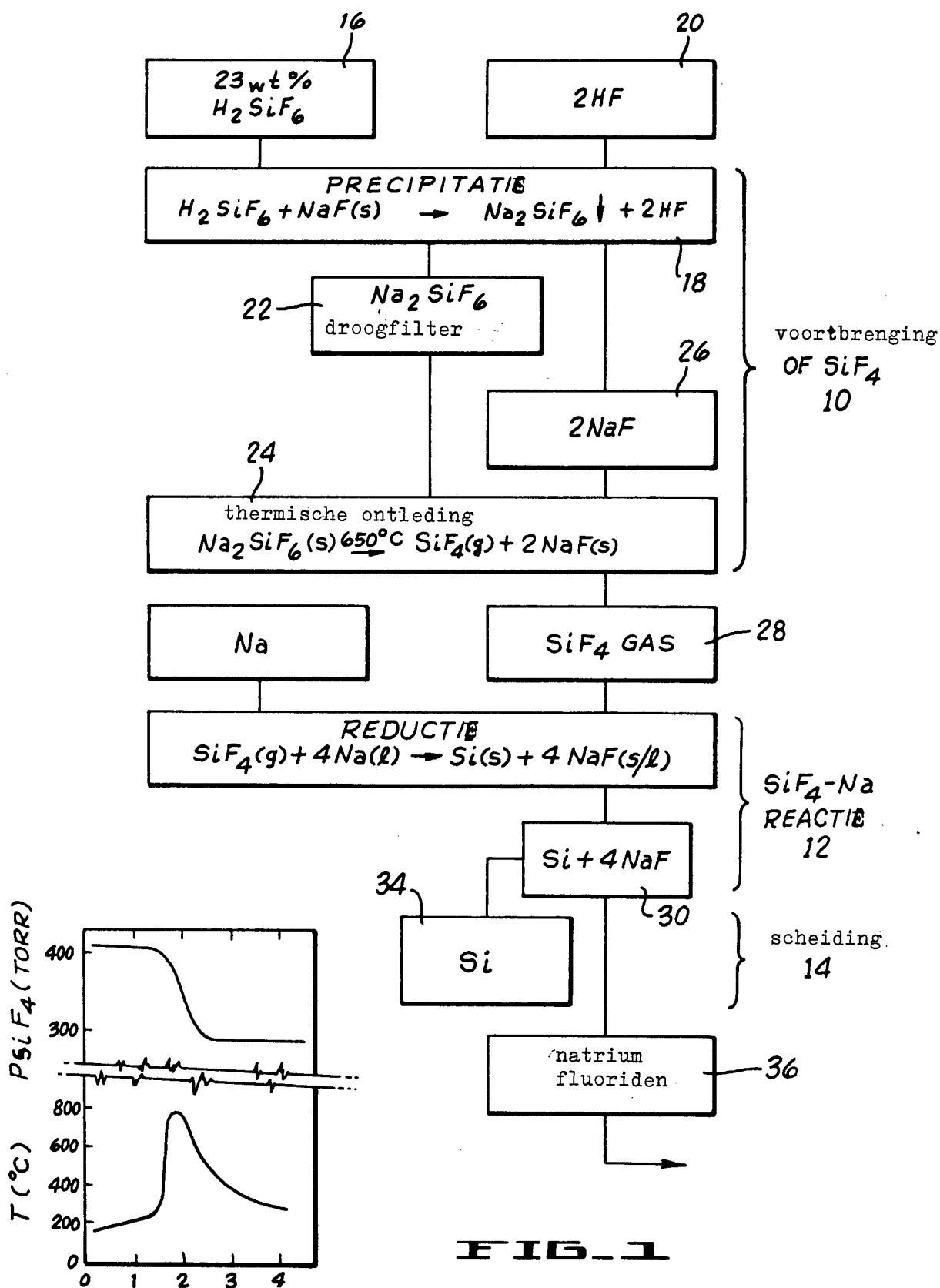


FIG. 1

FIG. 2

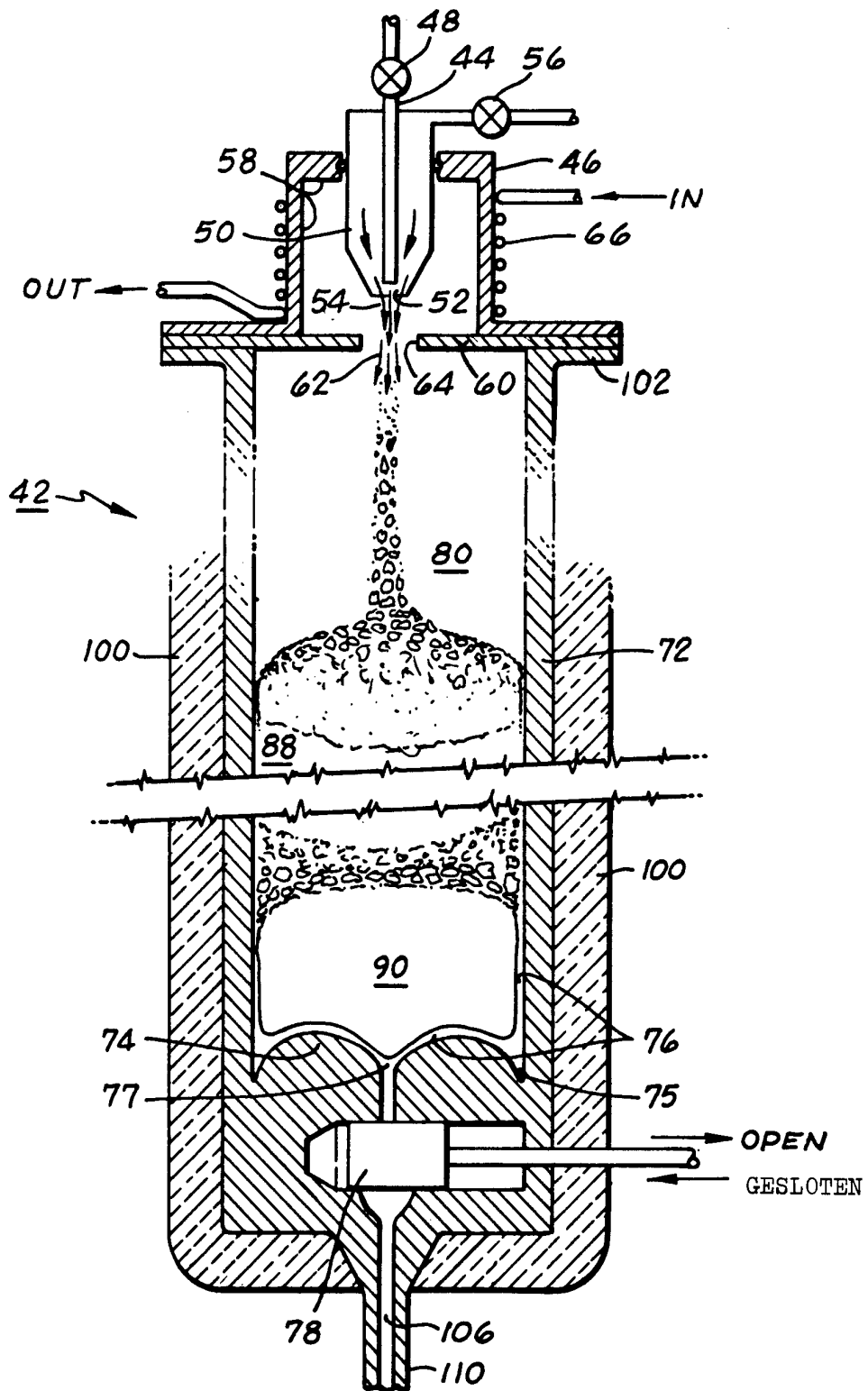


FIG. 3

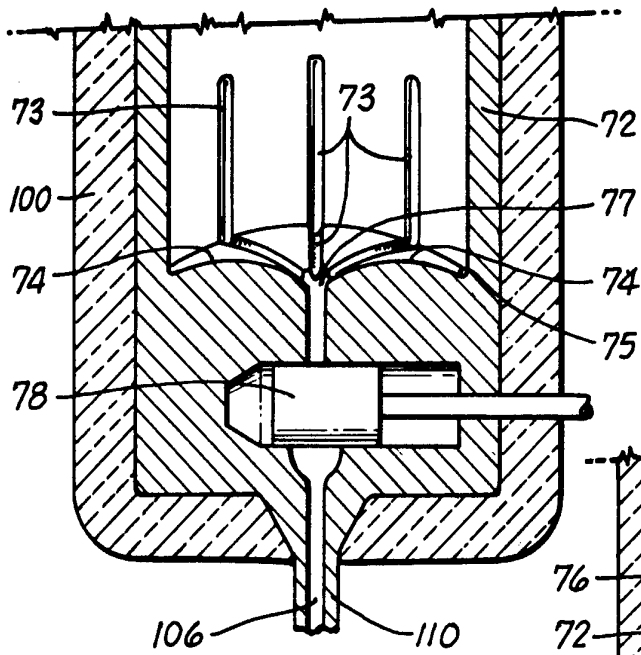


FIG. 4

FIG. 5

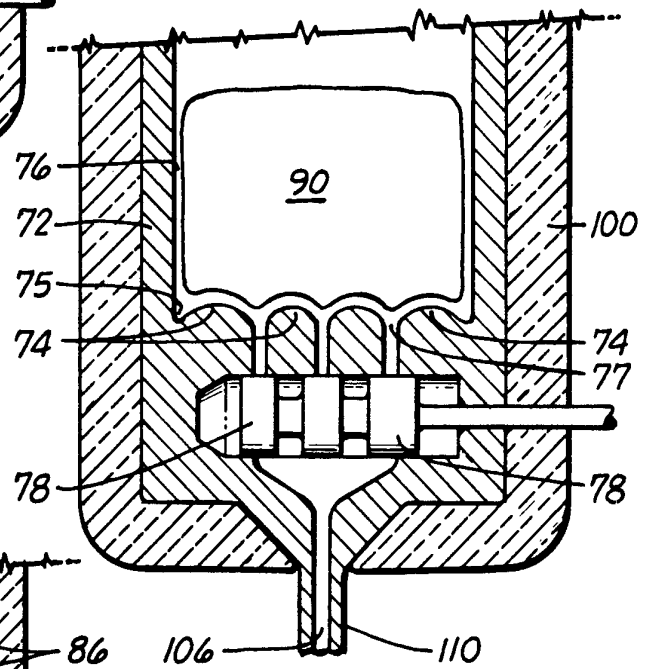


FIG. 6

