

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
SETOR DE MATERIAIS E PROCESSOS

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA OBTENÇÃO
DE TRICLOROSILANO, A PARTIR DE SILÍCIO
METALÚRGICO NACIONAL, DESTINADO A PRODU
ÇÃO DE SILÍCIO DE GRAU ELETRÔNICO.

José Wilson Camilher Carvalho

Tese apresentada à Faculdade de En
genharia de Campinas - UNICAMP como
parte dos requisitos necessários pa
ra obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIAS.

- CAMPINAS -

1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. *Maurício Prates de Campos Filho* pela confiança e orientação neste trabalho.

Ao Professor Dr. *Emmanuel Mooser* (École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suíça), pelos ensinamentos e incentivos no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Professor Dr. *Fernando Galembeck* (IQ - UNICAMP) pelas críticas e sugestões apresentadas ao trabalho.

Ao Professor Dr. *Adnei Melges de Andrade* (LME-EPUSP) pelo amparo e colaboração constantes.

Ao colega *José Angelo Rodrigues Gregolin*, incansável colaborador, e demais colegas do Projeto MGE e do Setor de Materiais e Processos do DEM - UNICAMP, pelo apoio e dedicação.

Às empresas, Companhia Industrial Fluminense (CIF) e Ligas de Alumínio S.A. (LIASA), pela cessão de materiais e incentivo demonstrado pelo trabalho.

À Telecomunicações Brasileiras S.A. - TELEBRÁS, pelo suporte financeiro desta pesquisa dentro do Projeto MGE.

Muito obrigado, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À TUDE
pela compreensão e amor

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE TRICLOROSILANO,
A PARTIR DE SILÍCIO METALÚRGICO NACIONAL, DESTINADO
À PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE GRAU ELETRÔNICO.

RÉSUMO

Este trabalho apresenta a pesquisa sobre os processos de obtenção e purificação de Triclorosilano (SiHCl_3) utilizando-se como matéria prima Silício Metalúrgico nacional. O Triclorosilano se constitui na matéria prima fundamental para a obtenção de Silício de Grau Eletrônico.

A análise experimental envolveu o projeto, construção e operação dos equipamentos utilizados no processamento para a obtenção e purificação do Triclorosilano, podendo-se salientar os seguintes componentes:

A - Obtenção de Triclorosilano

- Reator horizontal
- Controle automático de temperatura
- Controle manual de alimentação de HCl gasoso
- Coletor de Clorosilanos
- Tratamento dos gases residuais

B - Purificação de Triclorosilano

- Colunas de destilação empacotadas
- Controle automático de temperatura
- Vaporizador
- Coletor de Triclorosilano
- Tratamento de gases residuais

Os equipamentos apresentaram um bom desempenho e permitiram a investigação do efeito da temperatura de reação e da vazão de HCl na obtenção de Triclorosilano pela sua reação com Silício Metalúrgico, além da determinação das condições adequadas para a purificação do Triclorosilano por destilação fracionada.

As condições operacionais típicas encontradas experi

mentalmente foram as seguintes:

A - Obtenção de Triclorosilano

Temperatura de reação : 350°C
Vazão de HCl : 70 l/h

Estes valores permitiram a obtenção da mistura de Clorosilanos [Triclorosilano (SiHCl_3) e Tetraclorosilano (SiCl_4)] com uma taxa média de 41 g/h para uma porcentagem de 80% em Triclorosilano.

B - Purificação de Triclorosilano

Temperatura da coluna : 31°C
Taxa de refluxo : 4,5:1
Número de pratos teóricos : 6-9

Nestas condições, a partir de uma mistura de Clorosilanos contendo 80% em Triclorosilano, obteve-se Triclorosilano de pureza elevada com uma taxa média de 40 g/h.

Para a análise quantitativa dos Clorosilanos, desenvolveu-se um método de análise por Cromatografia Gasosa, que permitiu a determinação das frações de Triclorosilano e Tetraclorosilano em mistura e no composto destilado.

A partir do Triclorosilano purificado por destilação efetuou-se a deposição epitaxial do Silício. O Silício depositado foi do tipo-N, com resistividade de 32 Ω .cm, indicando uma elevada pureza do Triclorosilano obtido.

Através dos resultados deste trabalho, observam-se condições adequadas para o aprimoramento dos equipamentos, bem como pode-se salientar a viabilidade do desenvolvimento destes processos em escala piloto.

DEVELOPING OF A PROCESS FOR TRICHLOROSILANE PREPARATION FROM
NATIONAL METALLURGICAL SILICON, DESTINATED TO PRODUCE
ELETRONIC GRADE SILICON

ABSTRACTS

In the present work a research regarding the processes of preparation and purification of Trichlorosilane (SiHCl_3) using national Metallurgical Silicon as raw material is described. The Trichlorosilane is the main raw material in the preparation of the Eletronic Grade Silicon.

The experimental analysis consisted of the project, construction and operation of the equipments used in the process for the preparation and purification of Trichlorosilane, emphasizing the following components:

A - Preparation of Trichlorosilane

Horizontal reactor

Automatic Control of temperature

Manual Control of HCl gas feeding

Clorosilanes colector

Treatment of residual gases

B - Purification of Trichlorosilane

Packet destillation columns

Automatic Control of temperature

Vaporizer

Trichlorosilane colector

Treatment of residual gases

The equipments had a good performance and allowed the investigation of the effect of reaction temperature and the HCl flow in the preparation of Trichlorosilane by the reaction of Metallurgic Silicon with HCl, and the determination of the

adequate conditions for the purification of Trichlorosilane by fractional distillation.

The typical operational conditions were:

A - Preparation of Trichlorosilane

Reaction temperature : 350°C
HCl flow : 70 l/h

These values permitted the obtention of a Chlorosilanes mixtures [Trichlorosilane (SiHCl_3) and Tetrachlorosilane (SiCl_4)] at an average rate of 41 g/h with 80% in Trichlorosilane.

B - Purification of Trichlorosilane

Column temperature : 31°C
Reflux rate : 4,5:1
Number of theoretical plates : 6-9

Under these conditions Trichlorosilane of high purity was obtained at an average rate of 40g/h, using a mixture of Chlorosilanes containing 80% in Trichlorosilane.

For the quantitative analysis of Chlorosilanes an analysis method was developed by gas chromatography, which allowed the determination of Trichlorosilane and Tetrachlorosilanes in the mixture and in the distilled compound.

From the Trichlorosilane purified by distillation an epitaxial grow of Silicon was carried out. The deposited Silicon was of n-type, with a resistivity of 32Ω.cm, indicating the high purity of the Trichlorosilane.

From the results of this work, it was observed the adequate conditions for improving the equipments and the viability to develop these process in pilot scale was assured.

ÍNDICE

PÁGINA

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - O Silício de Grau Eletrônico	1
I.2 - Produção de Triclorosilano	4
I.3 - Purificação de Triclorosilano	6
I.4 - Objetivos do Trabalho	12

CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS

II.1 - Materiais Utilizados	14
II.2 - Procedimento Experimental na Produção e Purificação dos Clorosilanos	
II.2.a - Equipamentos e Montagens Experimentais	16
II.2.b - Técnicas Operacionais	31
II.3 - Caracterização dos Clorosilanos por Cromatografia Gasosa	
II.3.a - Equipamentos e Montagens Experimentais	36
II.3.b - Determinação e Controle dos Parâmetros Operacionais	39
II.4 - Caracterização do Silício por Medidas de Propriedades Elétricas e Microscopia Ótica e Eletrônica	43

CAPÍTULO III - RESULTADOS

III.1 - Influência da Temperatura no Processo de Obtenção de Triclorosilano	46
III.2 - Influência da Vazão de HCl no Processo de Obtenção de Triclorosilano	49
III.3 - Comportamento do Leito de Silício durante a Reação de Obtenção de Triclorosilano	49

CAPÍTULO IV - DISCUSSÕES

IV.1 - Efeito das Variáveis no Processo de Produção e Triclorosilano	61
IV.2 - Desempenho Operacional das Colunas de Destilação.	68
IV.3 - Caracterização do Triclorosilano	72
IV.4 - Condições Básicas para o Aprimoramento dos Processos	74

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Referências Bibliográficas	78
Sugestões para Futuros Trabalhos	80
Anexos	83
	84

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - O Silício de Grau Eletrônico

Entre os materiais envolvidos direta ou indiretamente na fabricação de dispositivos e circuitos eletrônicos, salientam-se os Materiais de Grau Eletrônico (MGE), caracterizados por um elevado grau de pureza ($\approx 99,9999\%$), e portanto associados a uma alta densidade tecnológica nos seus processos de purificação, que induzem o seu alto valor econômico. O Silício de Grau Eletrônico é a matéria prima essencial para a indústria eletrônica e sua preparação envolve várias etapas de processamento fundamentais: Obtenção, Purificação e Transformação em monocristal.

A obtenção do Silício é realizada pela redução de Sílica (SiO_2) utilizando Carbono como agente redutor, em forno de arco submerso à temperaturas em torno de 1800°C . Como produto deste processo obtém-se um material com pureza de 95 a 99%, denominado Silício de Grau Metalúrgico. O ponto de fusão elevado (1420°C) e a alta reatividade do Silício na fase líquida são as grandes dificuldades na obtenção deste material com alta pureza, através de métodos de transformação líquido-sólido, tais como a Solidificação Unidirecional ⁽¹⁾ ou a Fusão Zonal ⁽²⁾. Deve-se além disso salientar a incapacidade destes processos de eliminarem o Boro, impureza eletricamente ativa proveniente das matérias primas, que é indesejável no material destinado a aplicações eletrônicas ⁽¹⁾.

Desta maneira, a purificação do Silício envolve métodos químicos nos quais se produz a partir de Silício de Grau Metalúrgico, um composto intermediário que por sua vez apresenta maior facilidade de purificação, permitindo posterior recuperação do Silício com elevada pureza. O Triclorosilano (SiHCl_3) é o principal composto utilizado na produção de Silício de Grau Eletrônico, possibilitando a eliminação de todas as impurezas, inclusive o Boro e outras eletricamente ativas, através de técnicas de destilação fracionada ⁽³⁾.

Quando comparado com outros compostos viáveis para a purificação indireta do Silício, tais como o Tetraclorosilano (SiCl_4)⁽⁴⁾, Tetraiodeto de Silício (SiI_4)⁽⁵⁾, e o Silano (SiH_4)^(4,6) o método envolvendo o Triclorosilano apresenta as seguintes vantagens⁽³⁾:

- O Triclorosilano pode ser facilmente produzido pela reação de Silício de Grau Metalúrgico com Cloreto de Hidrogênio (HCl) em temperaturas da ordem de 200 a 400°C.
- O composto na temperatura ambiente apresenta-se no estado líquido e sua purificação é efetuada por técnicas normais de destilação.
- O manuseio é relativamente simplificado e o Triclorosilano pode ser armazenado em recipientes de aço.
- Pode ser reduzido à pressão atmosférica na presença de Hidrogênio (H_2), permitindo a obtenção de Silício com pureza de Grau Eletrônico.

O processo de deposição do Silício de Grau Eletrônico a partir de Triclorosilano e Hidrogênio puros, apresenta maiores taxas de produção e rendimentos da reação⁽⁷⁾, quando comparado aos processos envolvendo outros compostos, além da menor toxicidade do Triclorosilano. Desta maneira o Triclorosilano constitui-se na matéria prima fundamental para a produção de Silício com pureza de Grau Eletrônico.

A figura I.1⁽⁸⁾ apresenta o esquema simplificado do processamento do Silício de Grau Eletrônico, que envolve a produção, purificação de Triclorosilano e sua redução com Hidrogênio, obtendo-se Silício de alta pureza na forma policristalina. A transformação deste material em monocristal é feita alternativamente pelo processo de Fusão Zonal, sendo possível neste caso a ocorrência simultânea de uma nova purificação, ou pelo processo Czochralski, que por sua vez induz uma contaminação controlada no material monocristalino. Os monocristais de Silício assim obtidos são utilizados posteriormente na indústria de componen

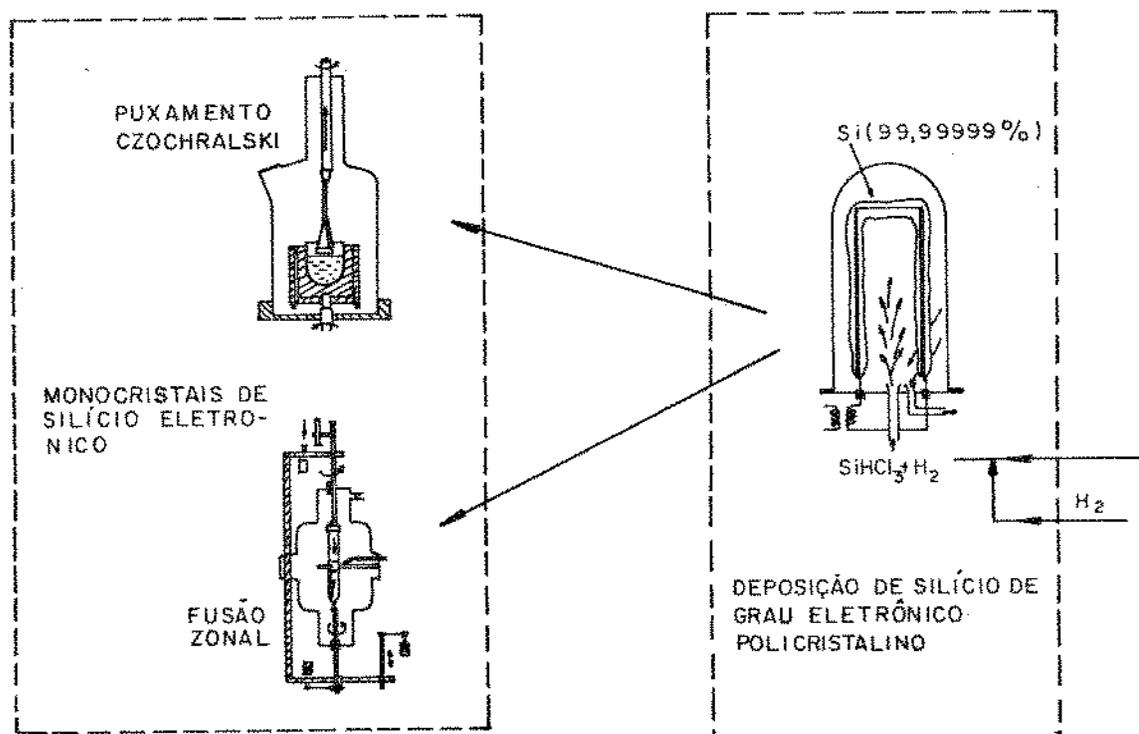
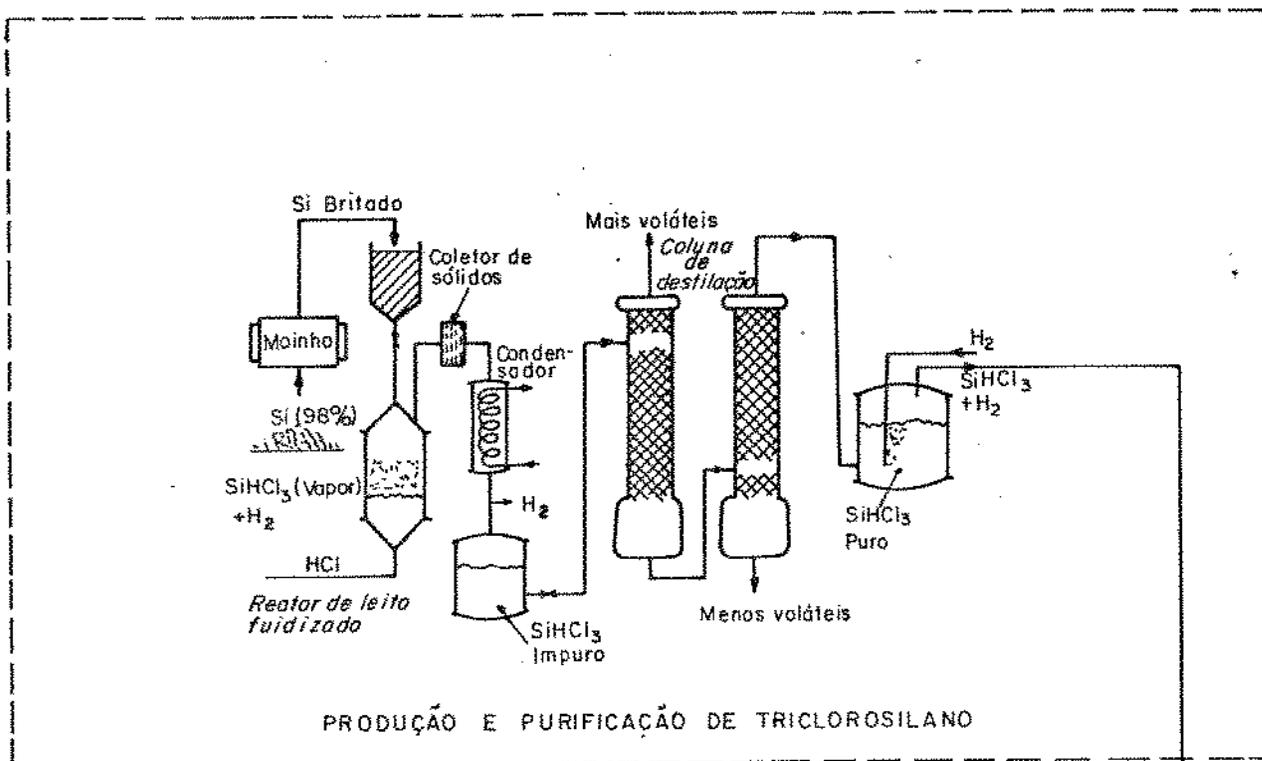


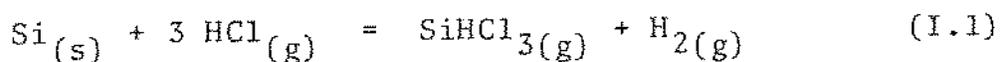
Figura I.1 - Fluxograma simplificado do processamento de Silício de Grau Eletrônico (8).

tes e dispositivos.

I.2 - Produção de Triclorosilano

Para a produção de Triclorosilano (SiHCl_3) efetua-se normalmente a oxidação de Silício Metalúrgico com Cloreto de Hidrogênio (HCl). Existem outros métodos viáveis para a preparação do SiHCl_3 envolvendo a reação de HCl com Silicetos de Ferro, Magnésio, Zinco ou Cobre sinterizados ^(7,9), além da reação de outros Clorosilanos com HCl ou Hidrogênio (H_2) na presença de catalizadores ⁽⁹⁾. Como desvantagens destes processos alternativos destacam-se as menores taxas de produção de Triclorosilano, além do envolvimento de múltiplos elementos que contribuem para a contaminação do produto, sendo portanto menos indicados na preparação de SiHCl_3 puro.

Desta maneira, o processo que envolve a reação de Silício Metalúrgico com Cloreto de Hidrogênio é o mais importante para a produção do Triclorosilano, sendo efetuado industrialmente em reatores de Leito Fluidizado como mostra a figura I.1, à temperaturas da ordem de 300°C através da seguinte reação representativa:



No processo de produção do SiHCl_3 ocorre simultaneamente a formação de outros Clorosilanos, especialmente o Tetraclorosilano (SiCl_4), em proporções variáveis de acordo com a temperatura de reação ^(7,10).

A previsão termodinâmica para as reações entre Silício e HCl , conforme mostrado na figura I.2 ⁽¹¹⁾, indica a possibilidade de formação de Clorosilanos (Triclorosilano, Tetraclorosilano e Diclorosilano) desde baixas temperaturas até temperaturas elevadas. Além disso a tendência de formação de SiCl_4 e SiHCl_3 em proporções bem maiores que outros Clorosilanos possíveis de existir é observado na figura I.3 ⁽¹²⁾, salientando-se a maior proporção de SiCl_4 presente quando comparado com SiHCl_3 .

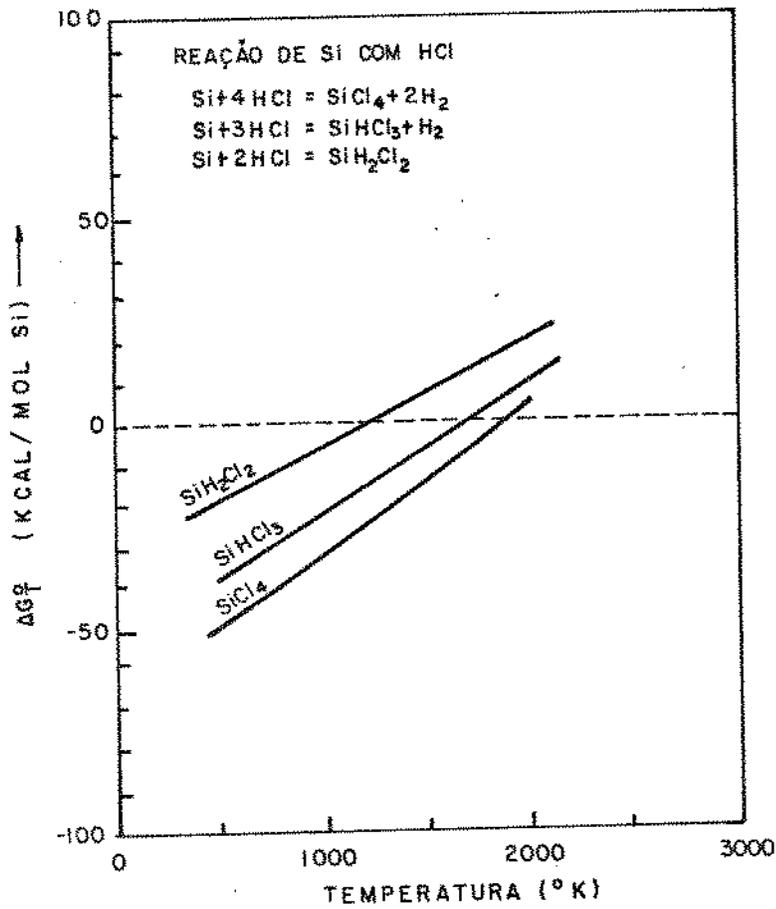


Figura 1.2 - Variação da energia livre para as reações entre Si(g) e HCl(g) com formação de Clorosilanos (11).

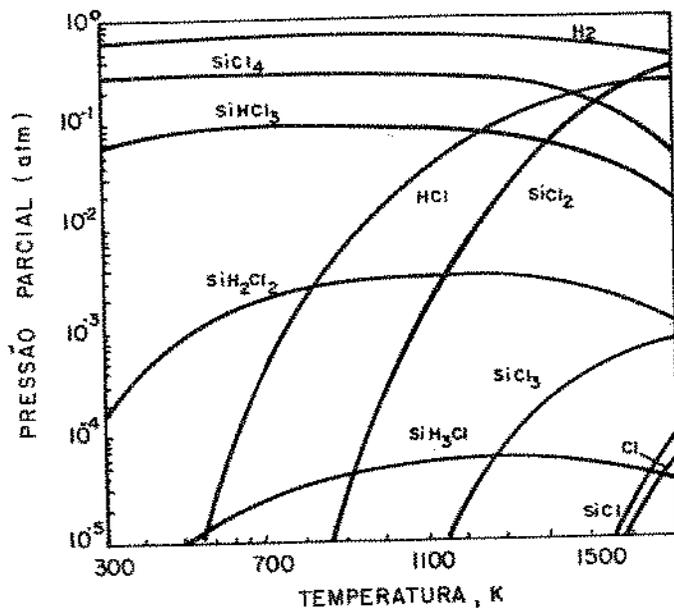


Figura 1.3 - Efeito da temperatura sobre a composição da fase gasosa em equilíbrio com Silício_(s) e HCl(g) com pressão total de 1 atm (12).

A variável termodinâmica para o processo é a temperatura de reação.

Diferentes vazões de HCl introduzidas no reator podem também influenciar sobre a taxa de consumo de Silício ⁽⁹⁾ constituindo-se em outra variável do processo, que pode afetar a cinética da reação.

Por outro lado diversos autores tem indicado a influência de catalizadores sobre a produção dos Clorosilanos a partir de Silício e HCl, especialmente a adição de Cobre e outros elementos, ou a própria presença de impurezas no Silício Metalúrgico, promovendo o aumento da proporção de SiHCl_3 na mistura produzida, como mostrado na tabela I.1 ^(9,10).

I.3 - Purificação de Triclorosilano

A purificação de Triclorosilano é feita normalmente por destilação fracionada devido a diferença significativa entre a temperatura de ebulição deste composto, e dos Clorosilanos, que se formam concorrentemente em sua produção, e das principais impurezas que influem nas propriedades elétricas do Silício, como mostra a tabela I.2 ^(6,7,13). O princípio do processo de destilação pode ser analisado pelo sistema simples formado pela mistura binária de Triclorosilano e Tetraclorosilano, através do diagrama de equilíbrio temperatura-composição mostrado na figura I.4.

A partir de uma mistura de Clorosilanos contendo por exemplo uma fração molar inicial de 0,2 em Triclorosilano como mostra a figura I.4, o aquecimento permite alcançar a curva de vaporização. Observa-se então a primeira fração de vapor, que ao ser condensado fornece uma mistura líquida na qual a fração molar de Triclorosilano é igual a 0,42. O ciclo de aquecimento de uma mistura líquida inicial e a condensação do vapor enriquecido em Triclorosilano é o fundamento do processo de purificação deste composto por destilação.

Pode-se efetuar vários destilações consecutivas a partir da mistura inicial e promove-se assim vários estágios consecutivos de purificação do Triclorosilano, como mostra a figura I.4. Existem equipamentos de destilação simples que operam com apenas um estágio de purificação, conforme mostra a figura I.5.

REAGENTES		TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	REATOR	TAXA MÉDIA DE CONSUMO DE Si (g/h)	PROPORÇÃO DE SiHCl ₃ NO PRODUTO (%)	REF.
Si PUREZA (%)	HCl VAZÃO (l/h)					
99,9		275	Leito fixo		80,5	10
99,9		350	Leito fixo		68,4	
99,9999		350	Leito fixo		32	
99,98 [*]	105	350	Leito fixo L = 50 cm Ø = 2,5 cm	2,3		9
99,98 [*]	105 ^{**}	350	Leito fixo L = 50 cm Ø = 2,5 cm	5,1		

* Granulometria entre 1 a 5 mm.

** Uso de Cobre como catalizador para o gás reagente (0,1% Cu em relação à massa total de Si).

Tabela I.1 - Influência de vários parâmetros na produção de Triclorosilano.

COMPOSTO	FÓRMULA	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	REFERÊNCIA
Tricloreto de Fósforo	PCl ₃	75,5	13
Tetracloroeto de Carbono	CCl ₄	75	6
Tetraclorosilano	SiCl ₄	57	6
<u>Triclorosilano</u>	SiHCl ₃	31,5	7
Tricloreto de Boro	BCl ₃	12,5	6
Diclorosilano	SiH ₂ Cl ₂	12,0	7

Tabela I.2 - Comparação entre o ponto de ebulição do Triclorosilano e de suas impurezas de maior importância.

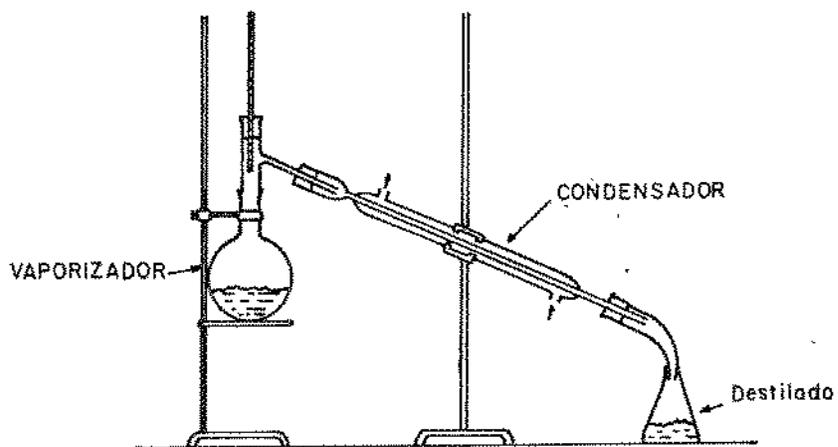


Figura I.5 - Aparelhagem para destilação simples, com apenas um estágio de purificação.

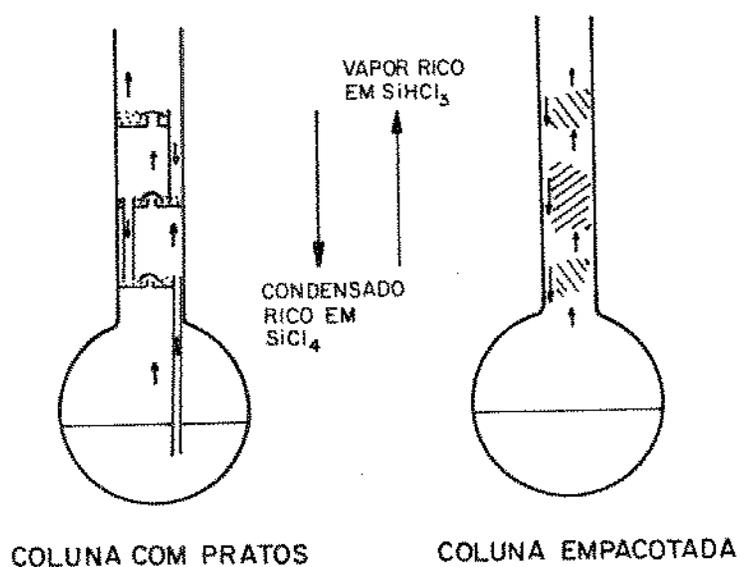


Figura I.6 - Colunas de destilação, com vários estágios de purificação.

Por outro lado, para o aumento da eficiência da purificação, pode-se utilizar colunas de destilação, onde ocorre simultaneamente vários estágios consecutivos de destilação ao longo da coluna. Os pratos internos de alguns tipos de coluna ou o empacotamento em outras, como mostra a figura I.6, permitem a formação de condensados que permanecem íntimamente em contato com o vapor, ocorrendo um movimento ascendente dos vapores enriquecidos pelo componente mais volátil (SiHCl_3) e o movimento descendente dos condensados ricos no componente menos volátil (SiCl_4), nos ciclos de vaporização condensação.

As variáveis de controle para o processo de destilação fracionada são representados pelo número de estágios de destilação que é quantizado pelo número de pratos teóricos, além da taxa de refluxo (R_f) do sistema, que pode ser determinada pela relação entre o número de moles da mistura que retorna da coluna para o vaporizador e o número de moles da substância destilada, por unidade de tempo.

O número de pratos teóricos não pode ser determinado pela geometria da coluna, sendo calculado pela separação efetiva da mistura líquida, para a qual o conhecimento da curva de equilíbrio líquido - vapor é fundamental. O método de McCabe-Thiele⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ é utilizado de maneira intensiva na determinação do número de pratos teóricos de uma coluna, a partir do diagrama de equilíbrio líquido - vapor da mistura, das composições do líquido destilado (x_D) e do líquido contido no vaporizador além da taxa de refluxo (R_f) utilizada. O apêndice I mostra o procedimento para a utilização do método de McCabe-Thiele.

A figura I.7⁽¹⁶⁾ ilustra a análise gráfica de uma destilação pelo método de McCabe-Thiele, onde a linha de operação é uma reta de inclinação $R_f / (R_f + 1)$ e intersecção $x_D / (R_f + 1)$.

Uma alternativa na purificação de Triclorosilano é o uso de agentes complexantes para a retenção de impurezas, por outro lado a utilização da Adsorção é outro método utilizado na purificação do Triclorosilano.

Um método adequado para a caracterização de Clorosilanos é a Cromatografia Gasosa⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ que permite a rápida determinação quantitativa dos componentes da mistura.

O Triclorosilano com pureza de Grau Eletrônico apresenta níveis de impurezas muito reduzidas como se observa na tabela

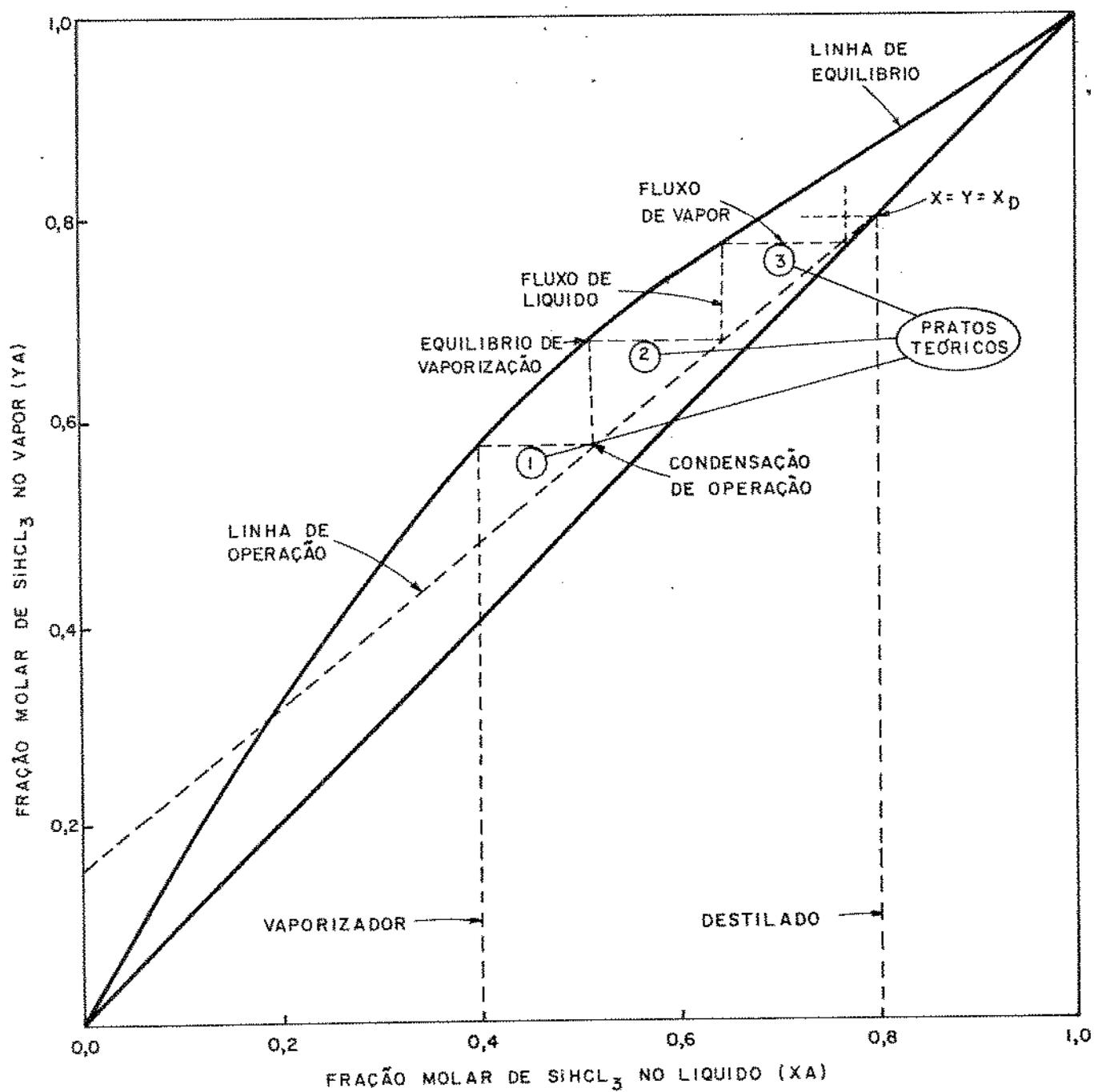


Figura I.7 - Análise gráfica de uma destilação pelo método de McCabe-Thiele.

I.3 ⁽⁴⁾, que são muito inferiores aos limites de detecção dos métodos analíticos convencionais. Desta maneira, a caracterização do SiHCl_3 com elevada pureza é realizada normalmente por técnicas indiretas envolvendo a determinação das propriedades elétricas como a resistividade medida em monocristais de Silício, obtidos a partir do Triclorosilano ^(3,4).

I.4 - Objetivos do Trabalho

Tendo em vista a importância do Triclorosilano na tecnologia de obtenção do Silício este trabalho visa o desenvolvimento de processos para a produção e purificação de Triclorosilano com a utilização de um máximo de recursos nacionais. Para tanto estabeleceram-se os seguintes objetivos:

- a. Projeto e construção de um sistema experimental para obtenção de Triclorosilano em escala de laboratório.
- b. Projeto e construção de um sistema experimental de purificação de Triclorosilano por técnicas de destilação fracionada.
- c. Análise do desempenho operacional dos sistemas experimentais desenvolvidos, pela correlação entre as variáveis de processamento e caracterização das condições adequadas de funcionamento.
- d. Desenvolvimento de métodos analíticos quantitativos por Cromatografia Gasosa para a caracterização de Clorosilanos e utilização de medidas elétricas do Silício depositado por epitaxia, na caracterização do Triclorosilano purificado.
- e. Análise da viabilidade de se desenvolver estes processos em maior escala na produção de Triclorosilano com pureza de Grau Eletrônico.

COMPOSTO	LIMITE DE ACEITAÇÃO
Triclorosilano (SiHCl_3)	99,9% MIN.
Tetraclorosilano (SiCl_4)	0,01% MAX.
Hidrocarbonetos	5 ppm MAX. *
Boro (B)	0,3 ppba MAX. **
Fósforo (P)	1,5 ppba MAX. **
Arsênio (As)	0,05 ppba MAX. **

* Métodos analíticos

** Medidas elétricas no Silício depositado

Tabela I.3 - Análise típica de Triclorosilano de Grau Eletrônico ⁽⁴⁾.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

II.1 - Materiais Utilizados

Como matéria prima para a obtenção e purificação do Triclorosilano foram utilizados os seguintes materiais:

- Silício de Grau Metalúrgico, doado pela LIASA, Ligas de Alumínio S.A, caracterizado por um teor de 98,4% de Si, cuja análise é listada na tabela II.1.
- Cloreto de Hidrogênio (HCl), grau técnico, com pureza nominal mínima de 99,0% fornecido por S.A. White Martins.

Foram ainda utilizados no desenvolvimento deste trabalho os seguintes materiais auxiliares:

- Triclorosilano (SiHCl_3), grau eletrônico, como padrão na Cromatografia Gasosa, fornecido pela Wacker Chemitronic.
- Tetraclorosilano (SiCl_4) de pureza P.A., como padrão na Cromatografia Gasosa, fornecido pela Carlo Erba.
- Hélio (H_e) de alta pureza (99,995%), como gás de arraste na Cromatografia Gasosa, fornecido pela S.A. White Martins.
- Nitrogênio (N_2) superseco, com pureza nominal mínima de 99,995%, na limpeza dos equipamentos, fornecido pela S.A. White Martins.
- Álcool Etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) de pureza P.A. (95%) no

IMPUREZA	%
Ferro (Fe)	0,54
Alumínio (Al)	0,38
Cálcio (Ca)	0,21
Titânio (Ti)	0,07
Manganês (Mn)	0,034
Magnésio (Mg)	0,03
Fósforo (P)	0,015
Níquel (Ni)	0,013
Vanádio (V)	< 0,01
Cromo (Cr)	< 0,005

Tabela II.1 - Principais impurezas do Silício Metalúrgico utilizado neste trabalho.

tratamento dos gases residuais.

- Álcool Etílico (C_2H_5OH), comercial 96^oGL e Gelo - Seco (CO_2 sólido), como mistura refrigerante (-80^oC).
- Hidróxido de Sódio ($NaOH$), solução a 10%, na limpeza de equipamentos.

II.2 - Procedimento Experimental na Obtenção e Purificação dos Clorosilanos.

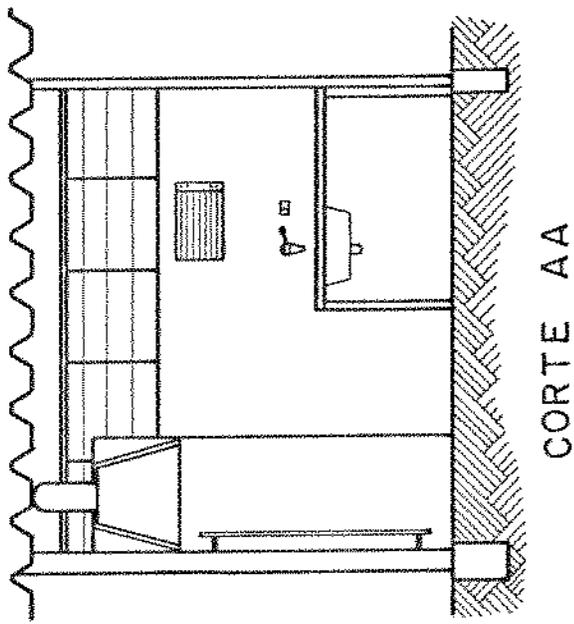
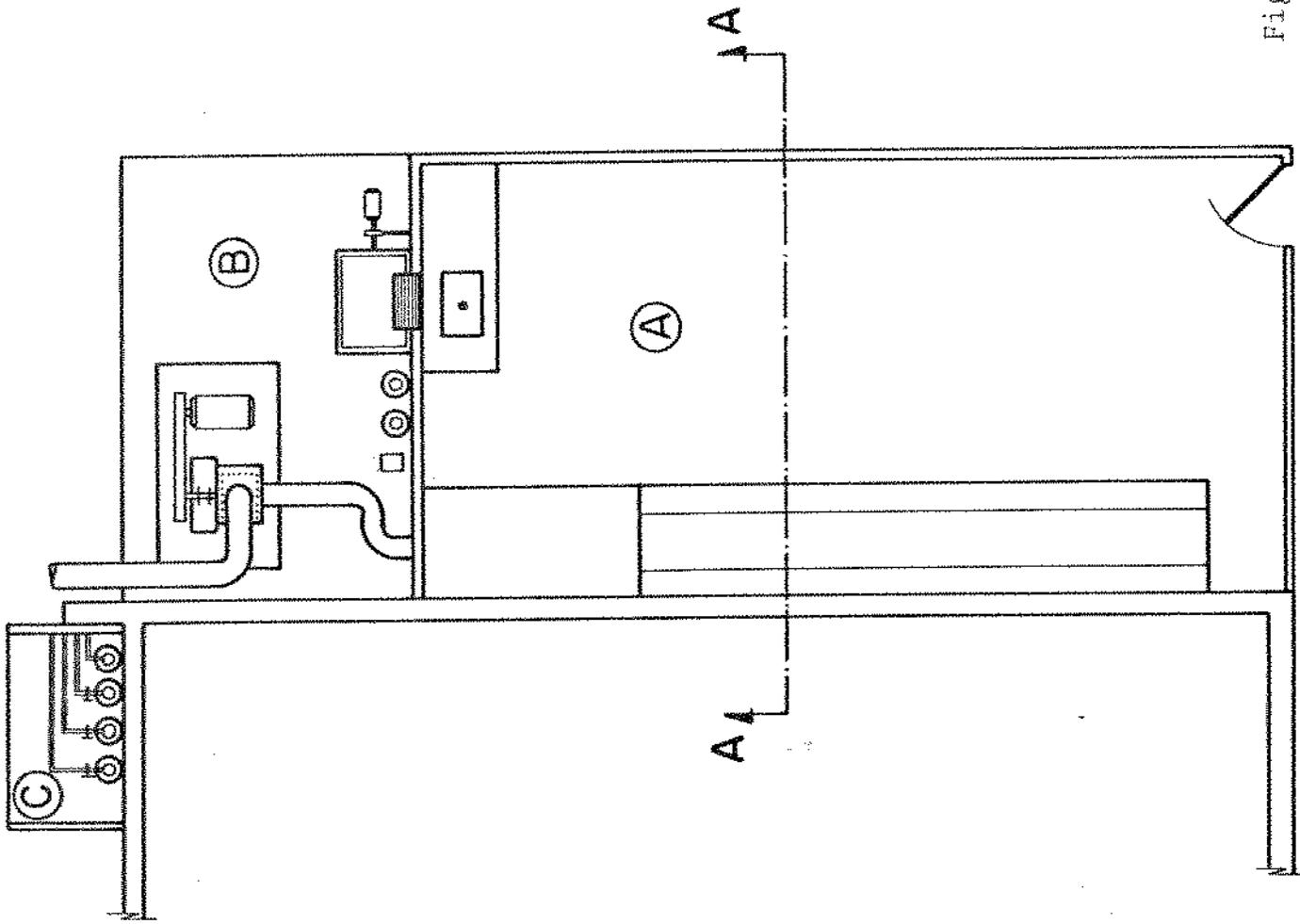
II.2.a - Equipamentos e montagens experimentais

Os sistemas experimentais utilizados foram montados nas dependências do Departamento de Engenharia Mecânica da FEC - UNICAMP no Laboratório de Obtenção e Prê-Purificação, que agrupa os equipamentos de produção e purificação do Triclorosilano bem como a deposição de Silício a partir deste composto que é objetivo de pesquisa paralela a este trabalho. A figura II.1 (A e B) mostra esquematicamente o laboratório com suas principais instalações de infraestrutura. Com uma área interna de $18m^2$, o laboratório está equipado com instalações de água, energia elétrica e esgotos, além de um sistema de exaustão com capacidade de $95 m^3/min$. Na área externa do laboratório, estão localizados o sistema de reciclagem de água, transformador de 11 KVA (usado na deposição de Si), cilindros de Oxigênio e gás G.L.P.. A casa dos gases agrupa os cilindros dos gases usados no laboratório, Hidrogênio, Argônio, Nitrogênio e Cloreto de Hidrogênio.

Para a realização das experiências foram construídos os sistemas de produção e purificação de Triclorosilano que são mostrados na figura II.2.

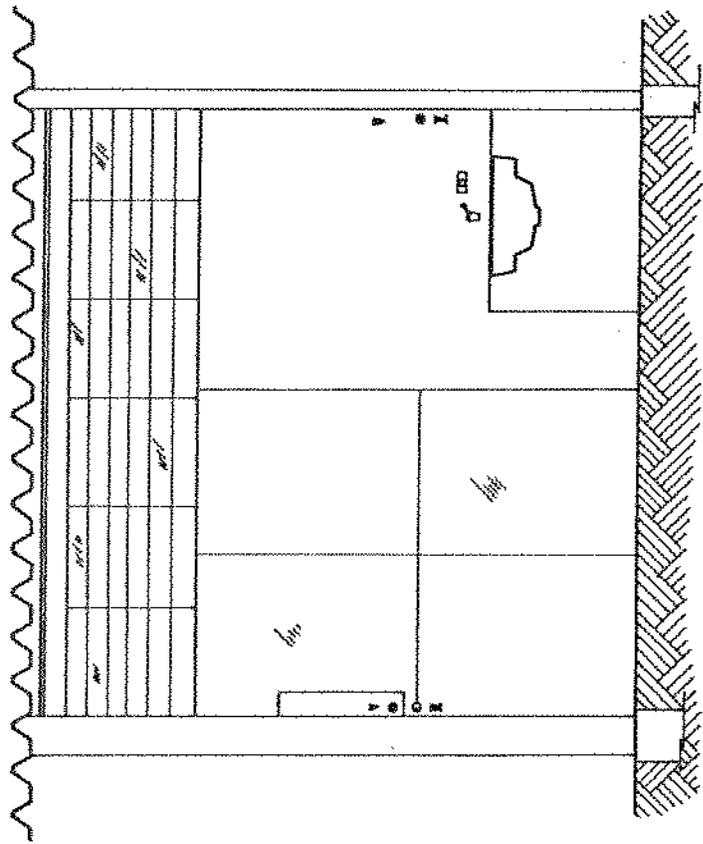
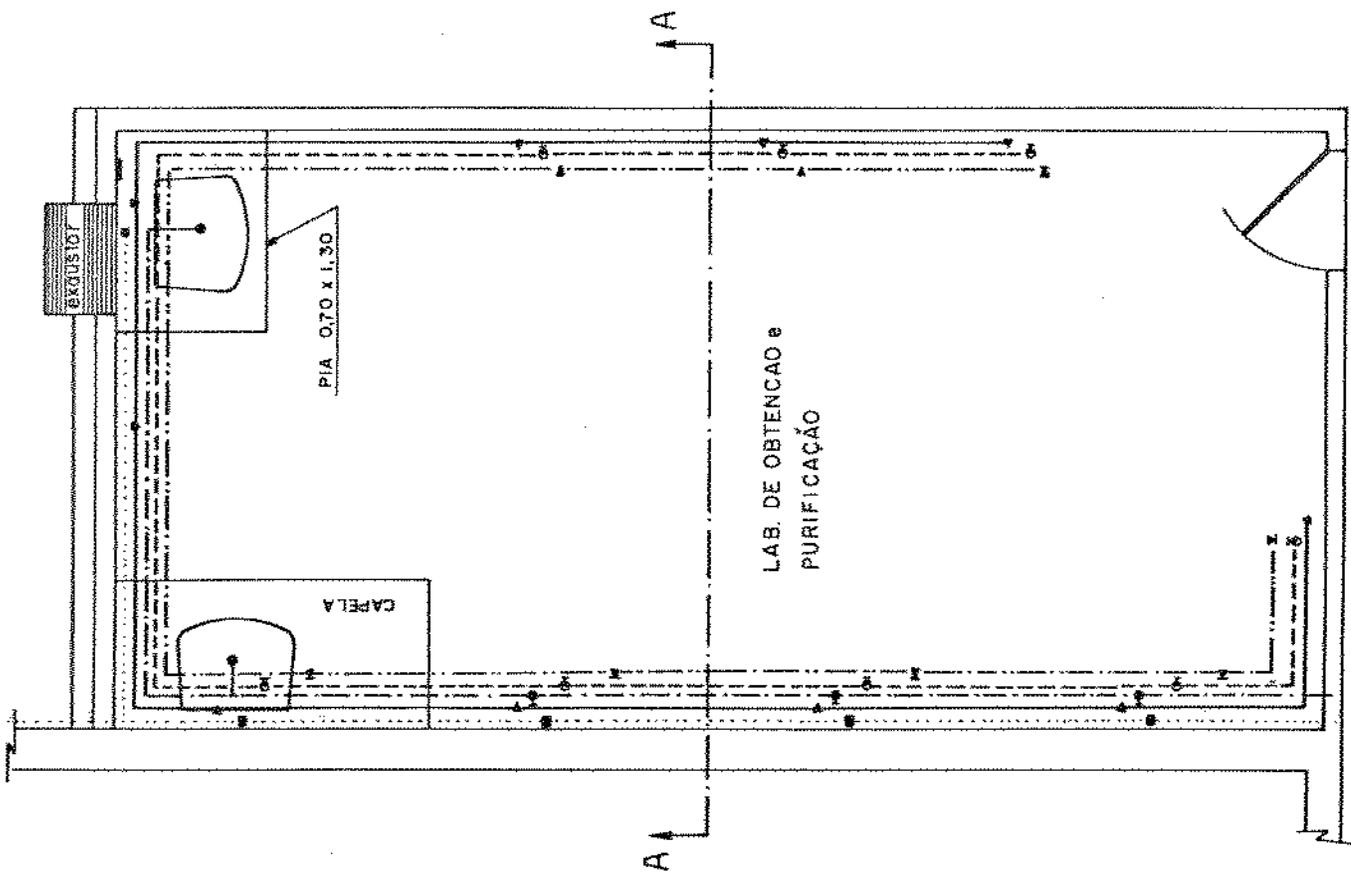
O sistema de produção de Triclorosilano, é esquematizado na figura II.3 e constitui-se dos seguintes componentes principais:

- Alimentação de gases



- A - LABORATÓRIO DE OBTENÇÃO
- B - SISTEMA DE EXAUSTÃO
CIRCULAÇÃO DE ÁGUA
GASES (O₂+GLP)
- C- CASA DE GASES (N₂, Ar, HCl, H₂)

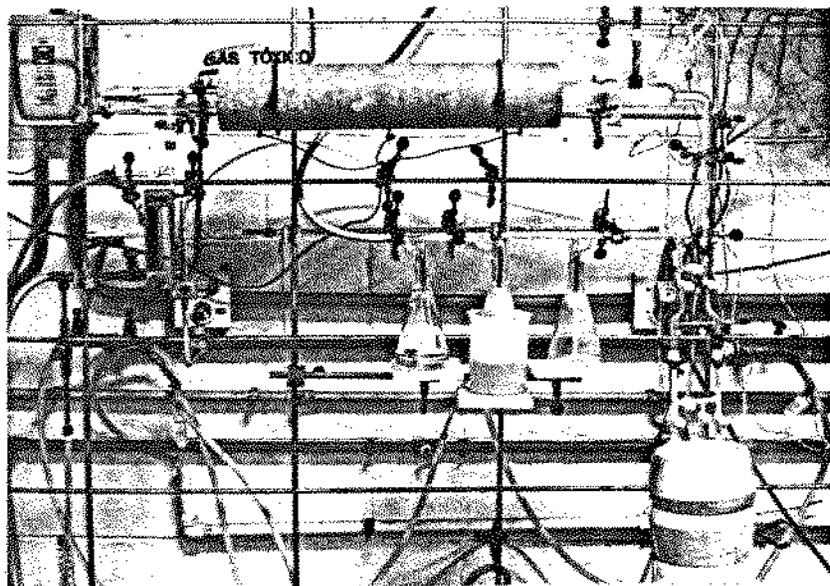
Figura II.1 (A) - Esquema das instalações de Infra Estrutura de suporte do Lab. de Obtenção e Purificação.



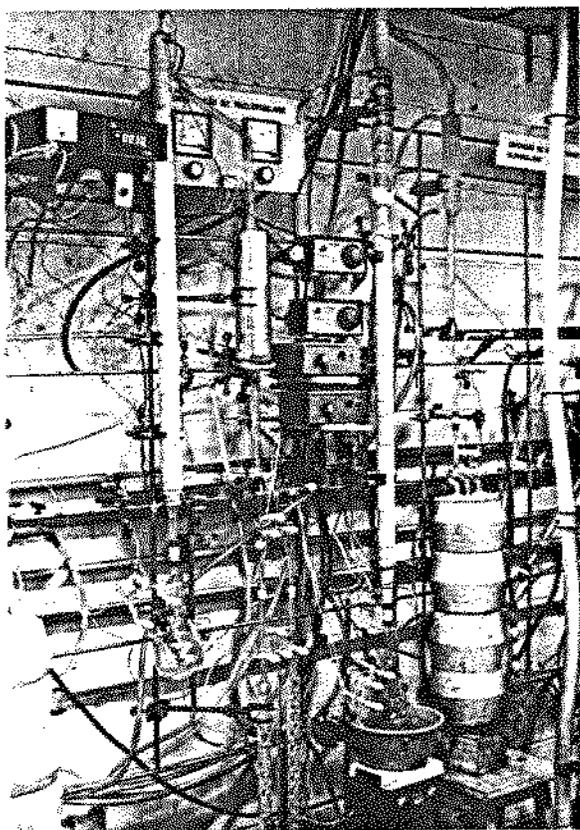
- LINHA DE GÁS
- AR COMPRIMIDO
- INSTALAÇÃO DE ESGOTO
- INSTALAÇÃO ELÉTRICA
- INSTALAÇÃO D'ÁGUA
- VALVULA DE GÁS
- VALVULA DE AR COMP.
- PONTO DE ESGOTO
- TOMADA
- TORNEIRA

ESCALA 1:25

Figura II.1 (B) - Esquema das instalações de Infra Estrutura de suporte do Lab. de Obtenção e Purificação.



Equipamento de produção de Triclorosilano



Equipamento de purificação de Triclorosilano

Figura II.2 - Vista geral dos sistemas de produção e purificação de Triclorosilano.

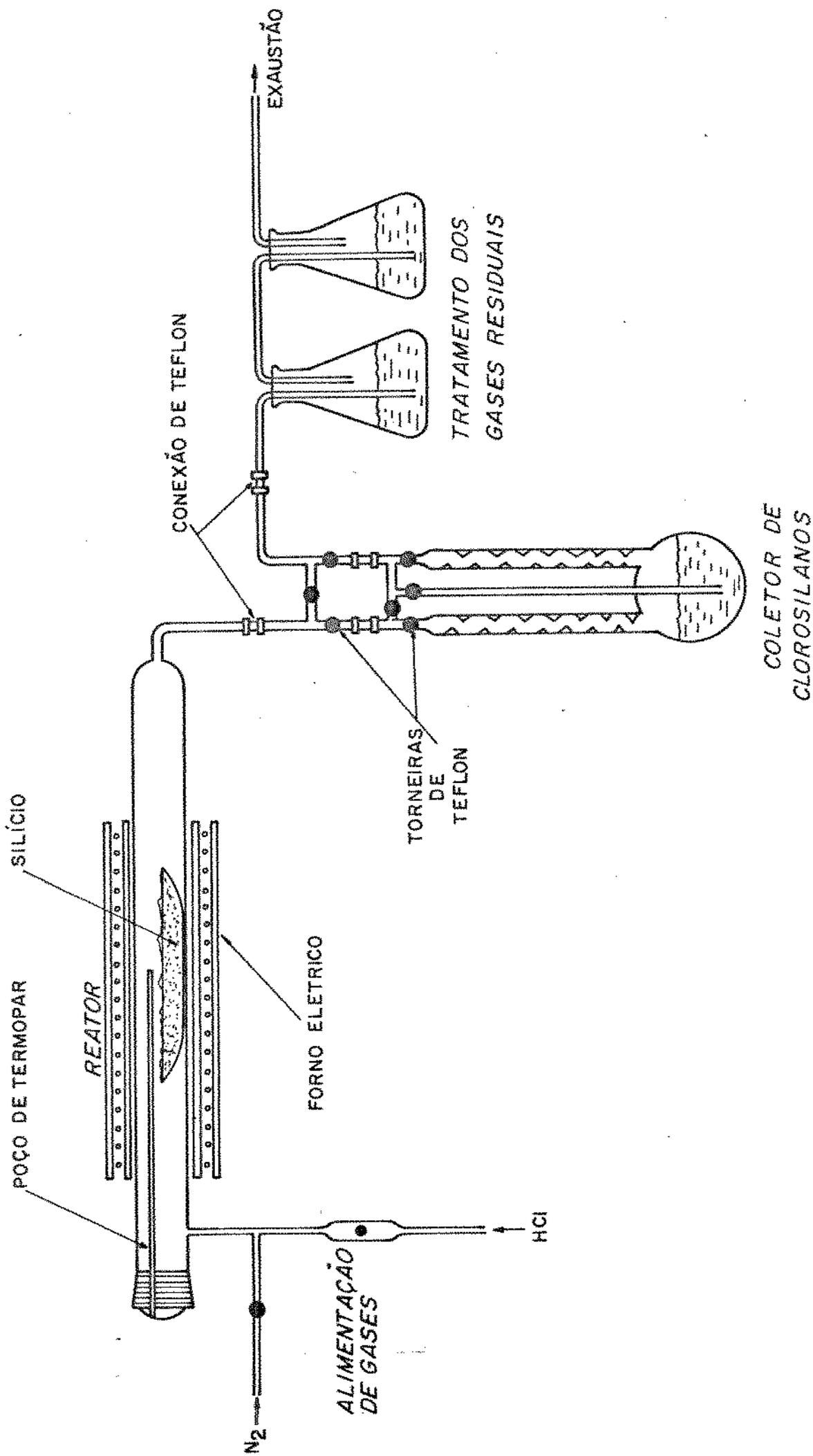


Figura II.3 - Esquema do equipamento de produção de Triclorosilano.

- Reator horizontal
- Coletor de Clorosilanos
- Tratamento dos gases residuais

A alimentação de gases é feita a partir de cilindros de HCl e N₂ para linhas de transporte até o reator, com pressão e vazão controladas. A tabela II.2 apresenta as principais características dos componentes utilizados. As linhas de transporte para o HCl foram construídas com tubulações, conexões e válvulas de aço inoxidável, enquanto que para o N₂ utilizou-se tubos de polietileno, conexões e válvulas de latão.

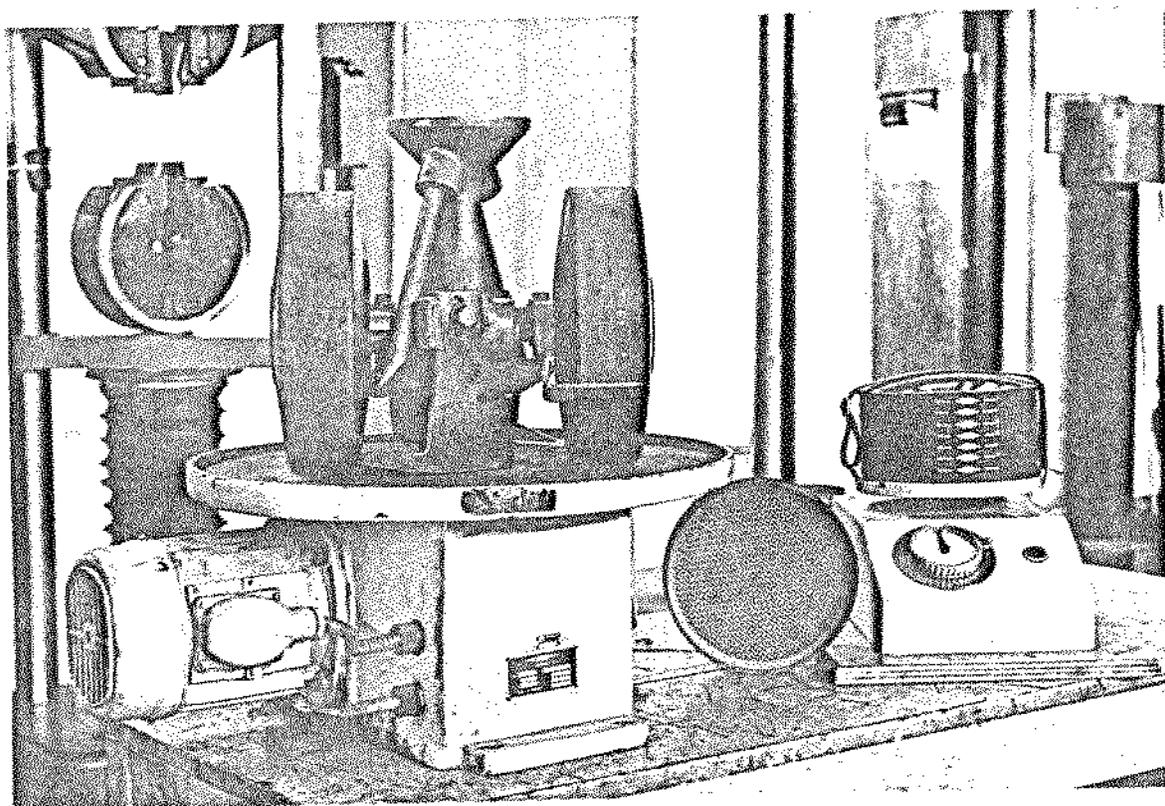
O reator de obtenção de Clorosilanos, conforme mostrado na figura II.3 possui uma entrada removível para a colocação da barqueta contendo Silício Metalúrgico, podendo-se observar também o poço de termopar, para a medida da temperatura interna da câmara de reação. A câmara de reação foi construída com vidro Pyrex.

O Silício Metalúrgico utilizado nas experiências possui granulometria controlada por meio de classificador tipo HO.02 após moagem em moinho tipo HK.02 (IFV, Hungria), que são mostrados na figura II.4.

O aquecimento do reator foi efetuado através de um forno resistivo com estrutura de material cerâmico, alimentado por um Variac (110V - 1,5KVA). O controle de temperatura foi realizado por meio de termopar acoplado a um regulador com sistema de relê conforme esquematizado na figura II.5, a curva característica do forno é apresentada na figura II.6. Na tabela II.2 pode-se observar as principais características dos componentes de aquecimento.

O coletor de Clorosilanos é uma unidade de condensação e constitui-se de duas colunas tipo Vigreux acoplados a um balão de 500ml, construídos em vidro Pyrex, como mostra as figuras II.3 e II.7 onde é indicado a localização do componente no equipamento de produção. Este componente é mantido a baixas temperaturas por mistura refrigerante de Gelo - Seco e Álcool Etílico (-80°C) contido em recipiente térmico.

O tratamento dos gases residuais é formado por frascos tipo Erlenmeyer (500ml) de vidro Pyrex, nos quais além da re



moinho

classificador granulométrico

Figura II.4 - Equipamentos utilizados na preparação do Silício Metalúrgico.

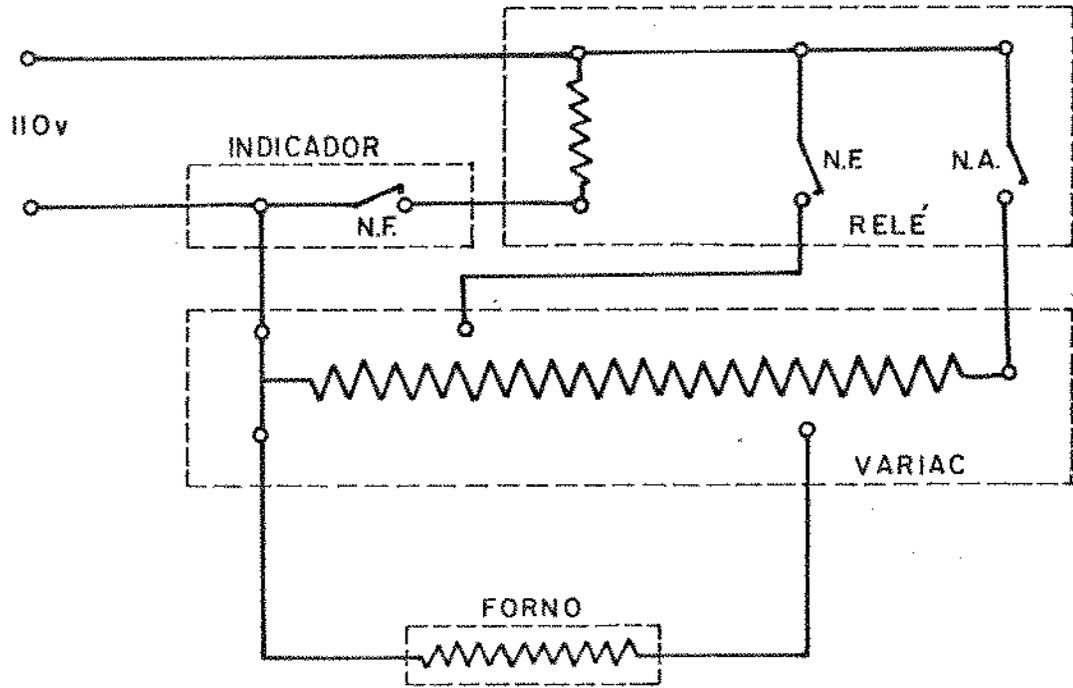


Figura II.5 - Esquema do controle de temperatura do forno de reação.

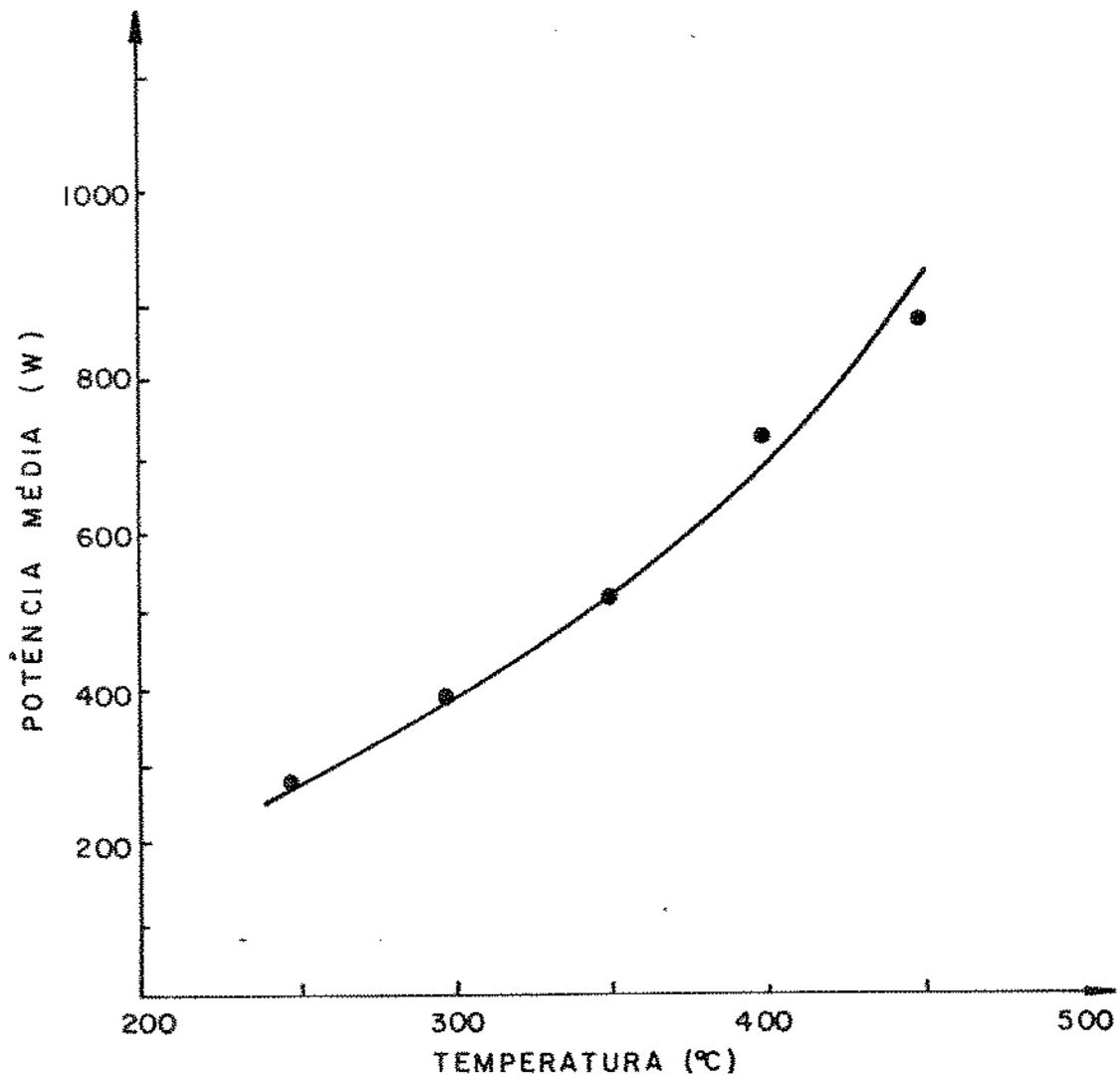


Figura II.6 - Curva característica de aquecimento do forno de reação.

<u>ALIMENTAÇÃO DE GASES</u>		
HCl		
Regulador de pressão	UPG	White Martins
Rotâmetro	R-3b	Omel
Tubo de aço inox	316 Ø 1/4"	
N ₂		
Regulador de pressão	R-8	Record
Rotâmetro	L-32	White Martins
Tubo de polietileno	3/4"	
<u>REATOR</u>		
Câmara de reação	95,0 x Ø 4,4 cm	(Pyrex)
Saída dos produtos	Ø 1,6 cm em 90°	(Pyrex)
Barqueta	40,0 x Ø 3,0 cm	(Quartzo)
Forno	Aquecimento resistivo	300 W - 110 V
	Capa externa Ø 10,2 cm	(Cerâmica refratária)
	Capa interna Ø 7,0	(Cerâmica refratária)
	Comprimento	60,0 cm
Controle de aquecimento		
	Variac VM 115 P	Soc. Téc. Paulista
	Relê 3T A 2210 - OA	Siemens
	Controlador INDIN	Hartman-Braun
<u>COLETOR DE CLOROSILANOS</u>		
Capacidade útil: 500 ml		
Colunas tipo Vigreux	28,0 x Ø 3 cm	(Pyrex)
<u>TRATAMENTO DOS GASES RESIDUAIS</u>		
3 Erlenmeyer 500 ml		(Pyrex)

Tabela II.2 - Principais características do equipamento de produção de Triclorosilano.

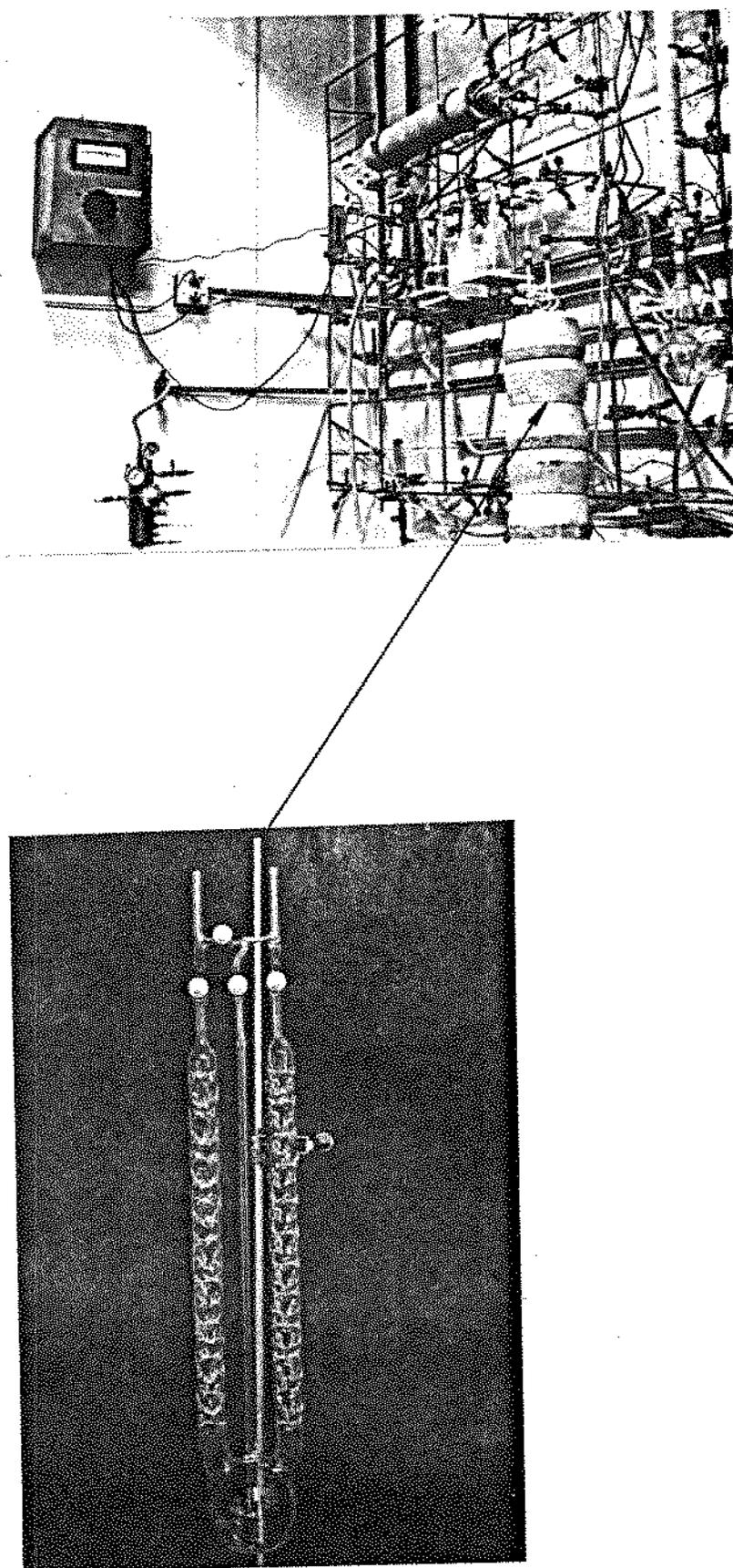


Figura II.7 - Coletor de Triclorosilano e detalhe de sua localização no equipamento de produção de Triclorosilano.

tenção parcial de HCl no Álcool Etílico, ocorre a reação dos Clorosilanos residuais não condensados.

Utilizou-se vidro Pyrex para a construção dos principais componentes estruturais em contato com os reagentes e produtos da reação, para permitir uma maior versatilidade nas reformulações que foram necessárias durante o desenvolvimento destes equipamentos. As conexões entre componentes de vidro foram construídas com Teflon, conforme mostrado na figura II.8, para permitir boa vedação, facilidade de limpeza e reposição de peças, além da capacidade do Teflon de resistir ao ataque do HCl e dos Clorosilanos. Da mesma maneira foram utilizadas válvulas de vidro e embolo de Teflon, a figura II.9 mostra as válvulas tipo Young utilizados na montagem do equipamento.

A tabela II.2 apresenta as características principais dos componentes do equipamento de produção de Triclorosilano.

A purificação do Triclorosilano foi realizada por técnicas de destilação fracionada e para tanto foram projetados e construídos os equipamentos esquematizados na figura II.10. Estes equipamentos são formados fundamentalmente pelos seguintes componentes:

- Vaporizador
- Coluna de destilação
- Coletor de Triclorosilano
- Tratamento dos gases residuais

O vaporizador constitui-se de um balão de vidro com entradas de alimentação e limpeza controladas por válvulas tipo Young. O aquecimento do vaporizador é feito através de um banho sob agitação magnética, cuja temperatura é estabilizada por controlador a termistores esquematizado na figura II.11. A precisão dos termistores utilizados é da ordem de $0,1^{\circ}\text{C}$.

As colunas de destilação mostradas na figura II.10 são empacotadas com pérolas de vidro (\varnothing 4mm) e possuem aquecimento resistivo além de uma capa externa de Amianto usada para a estabilização da temperatura da coluna. O aquecimento da coluna A é operado manualmente através de um circuito, cujo esquema é mostrado na figura II.12. Na coluna B o aquecimento da coluna é fei

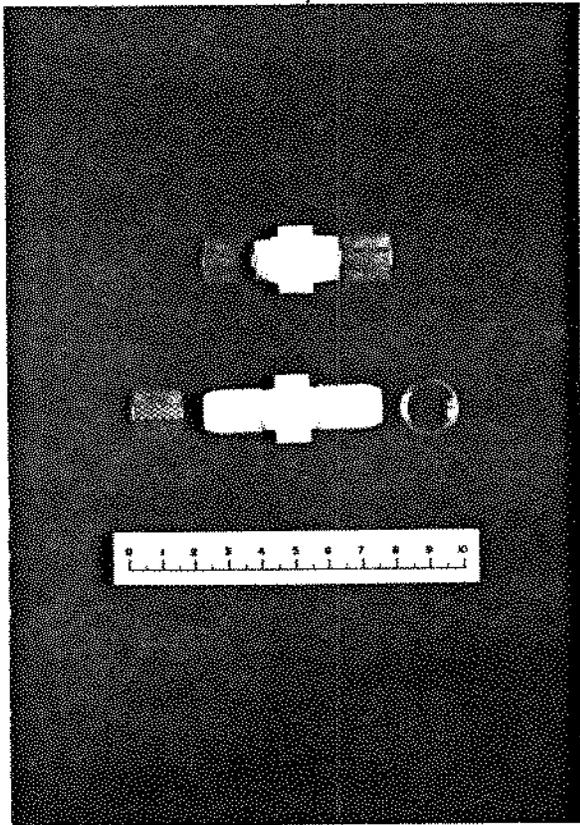
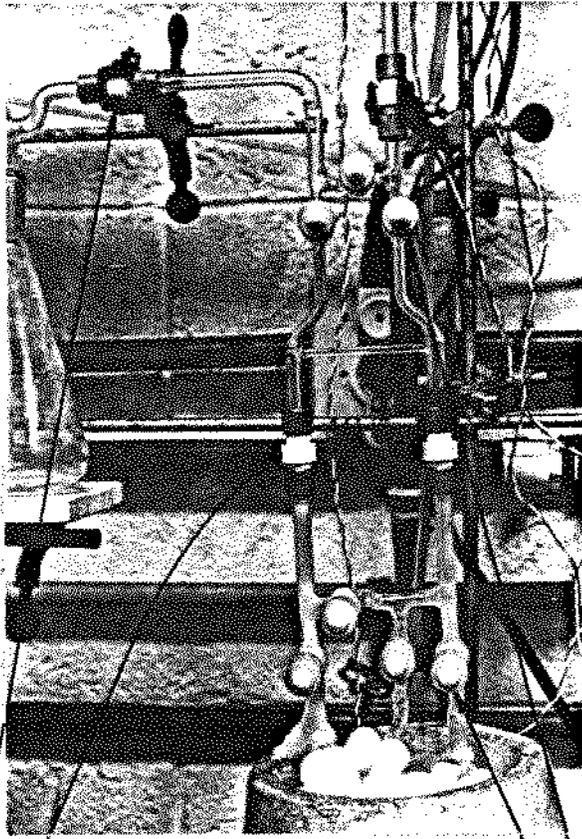


Figura II.8 - Conexões de Teflon (detalhe de localização)

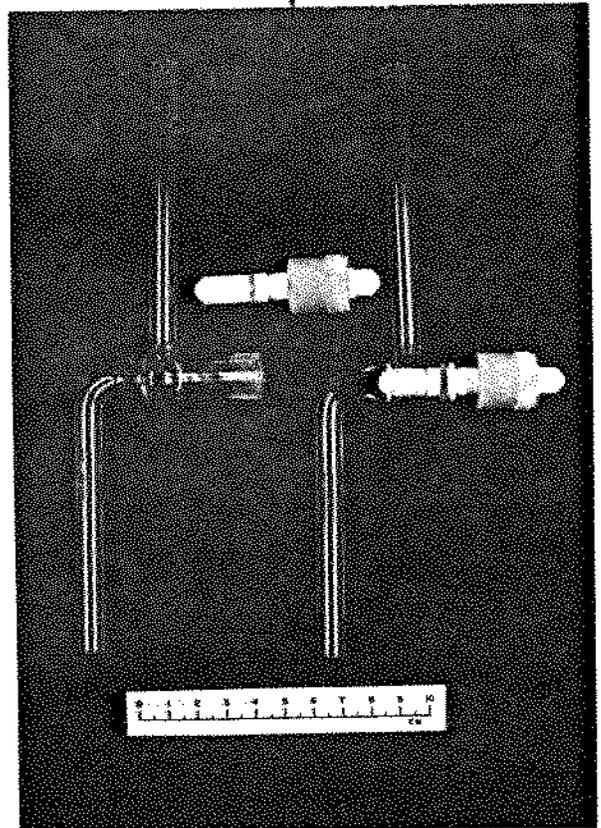


Figura II.9 - Torneiras tipo Young (detalhe de localização)

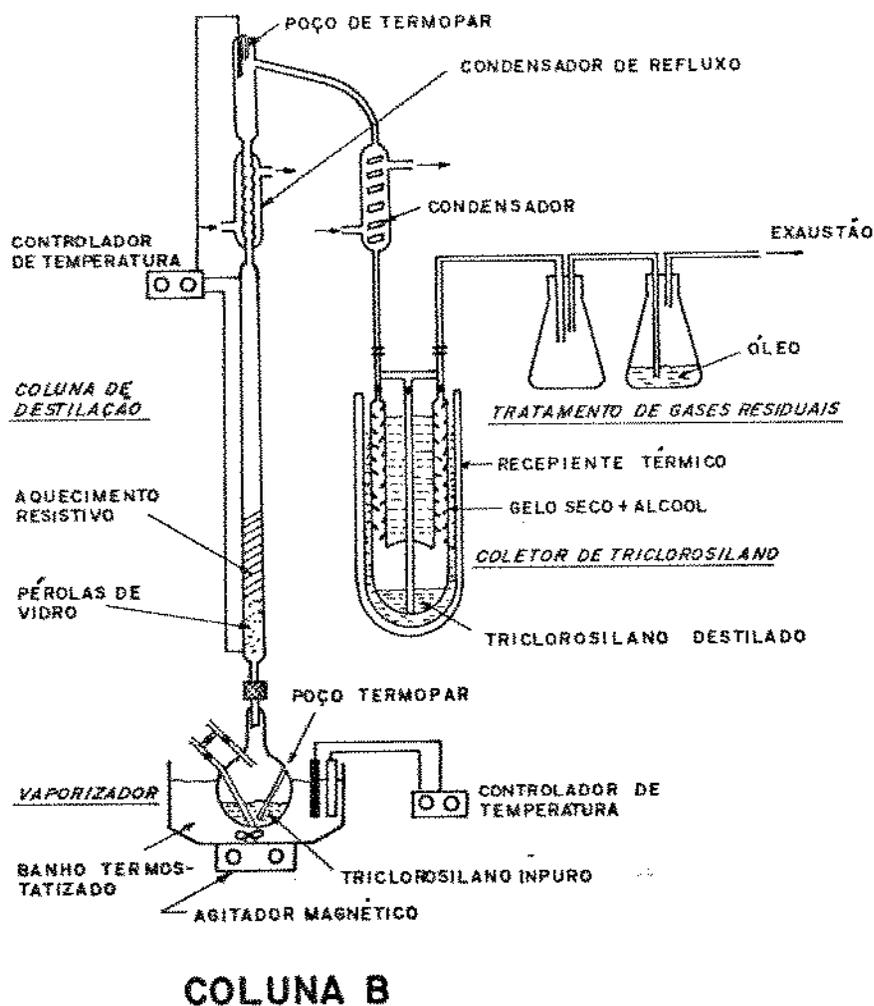
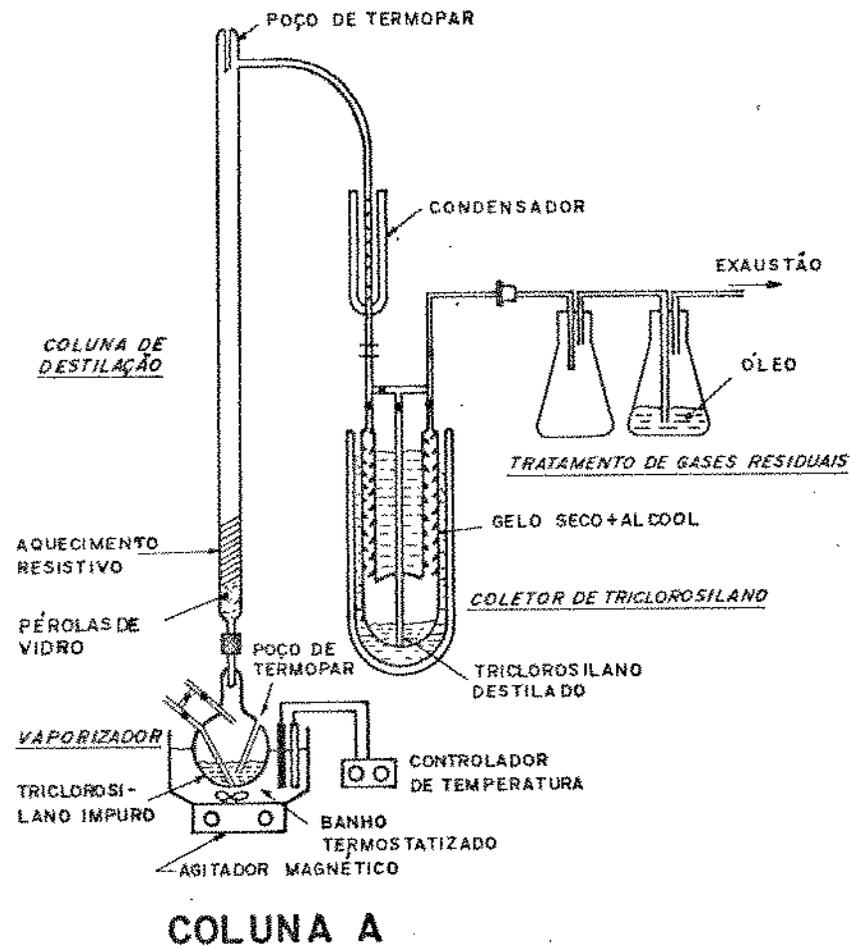


Figura II.10 - Esquema das colunas de destilação utilizadas na purificação de Triclorosilano.

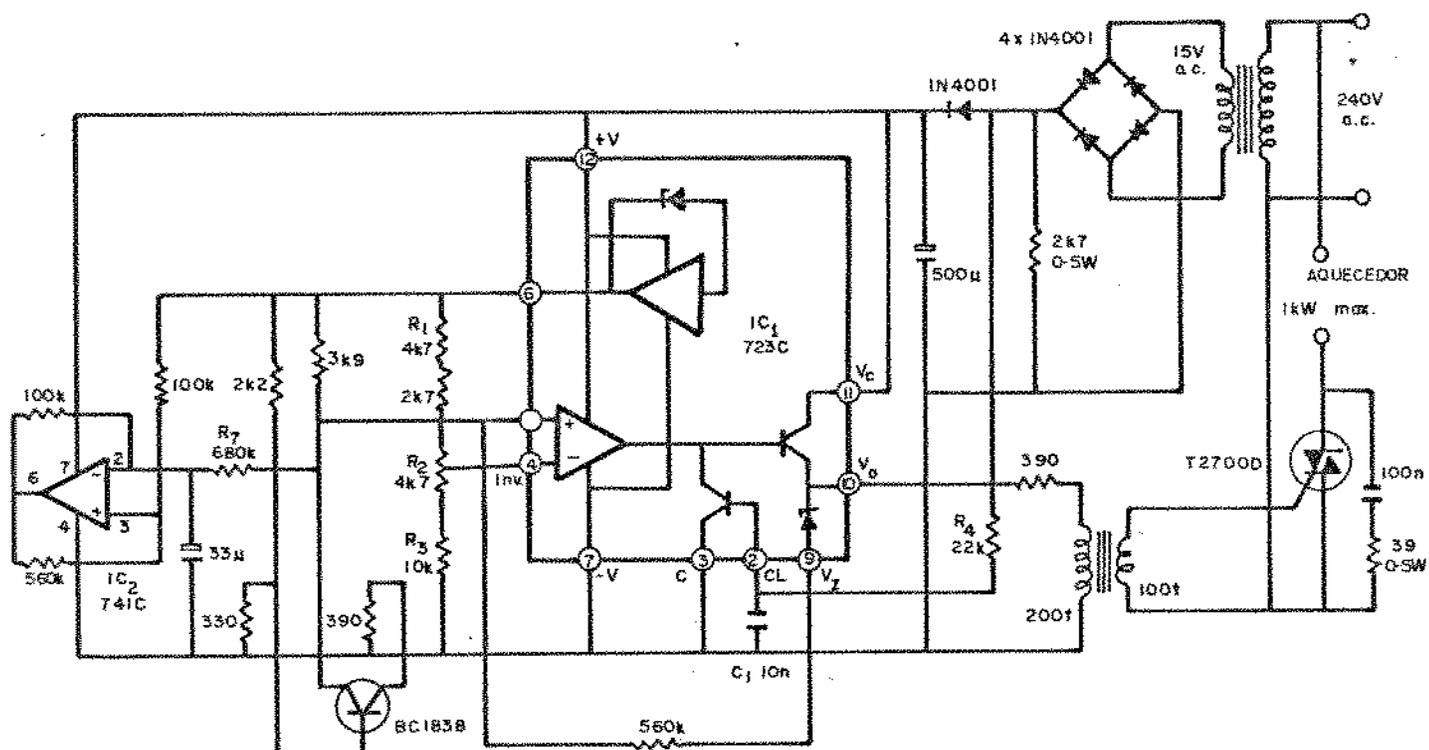


Figura II.11 - Esquema do circuito do controlador de temperatura.

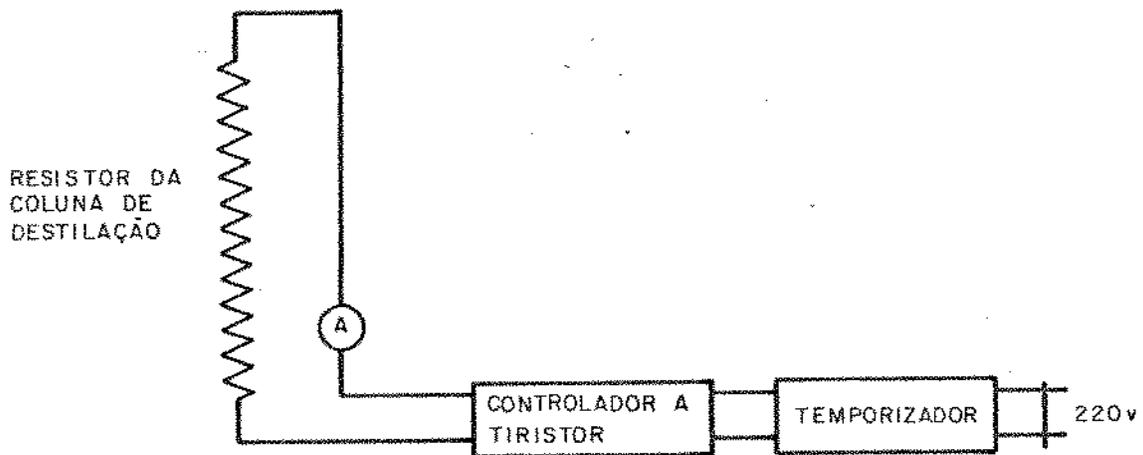


Figura II.12 - Esquema do controle de aquecimento manual da coluna A.

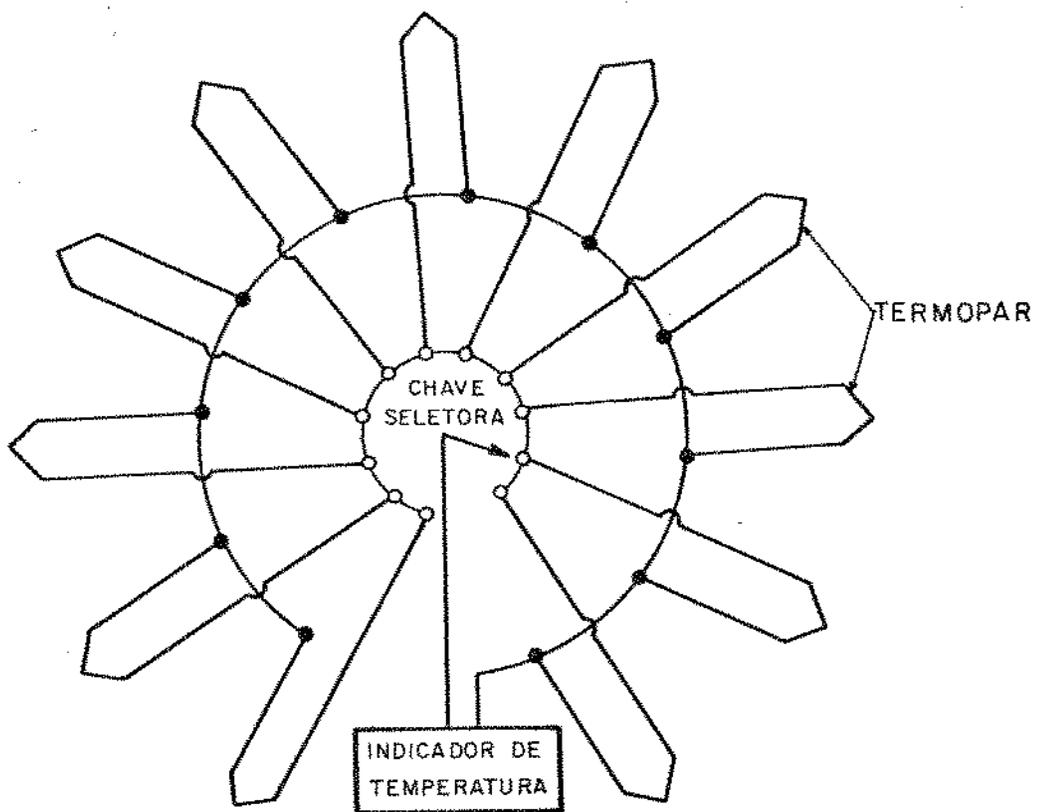


Figura II.13 - Esquema do sistema de chaveamento dos termopares.

to automaticamente por meio de controlador a termistor semelhante ao utilizado no controle da temperatura do banho do vaporizador, cujo esquema é mostrado na figura II.11.

A leitura da temperatura nos locais de maior importância (vaporizador, topo da coluna, ...) é feito por termopares tipo T (Cobre-Constantan) acoplados a um sistema de chaveamento pelo qual é possível a leitura de onze termopares, utilizando-se de um único indicador, como esquematizado na figura II.13.

O coletor de Triclorosilano e a unidade de tratamento de gases residuais são componentes similares aos utilizados no sistema de produção, permitindo o intercâmbio destas unidades.

Para a determinação da taxa de refluxo foi incorporado às colunas de destilação, dispositivos de gotejamento acoplados respectivamente, após o condensador de destilação e no vaporizador, como mostra a figura II.14.

Nas medidas de massa para o Silício Metalúrgico, dos Clorosilanos a destilar, bem como do Triclorosilano purificado, foi utilizada uma balança Sartorius tipo 1103.

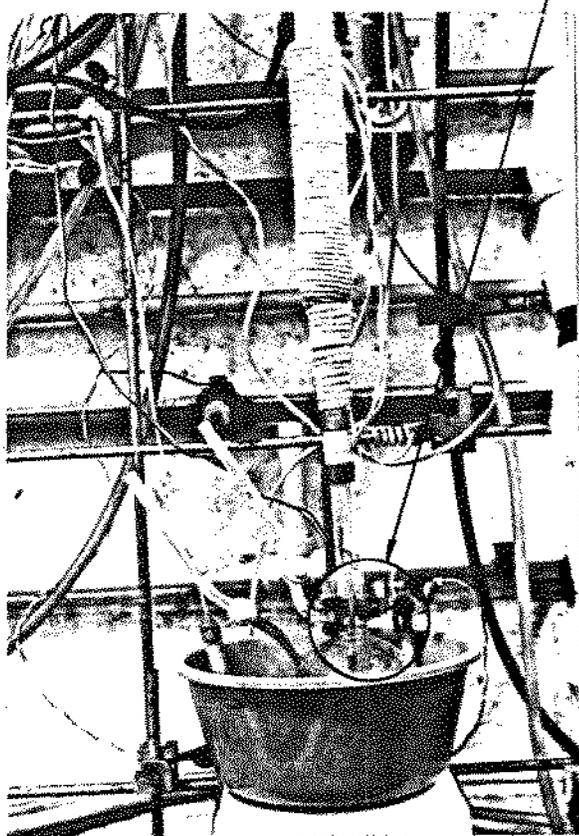
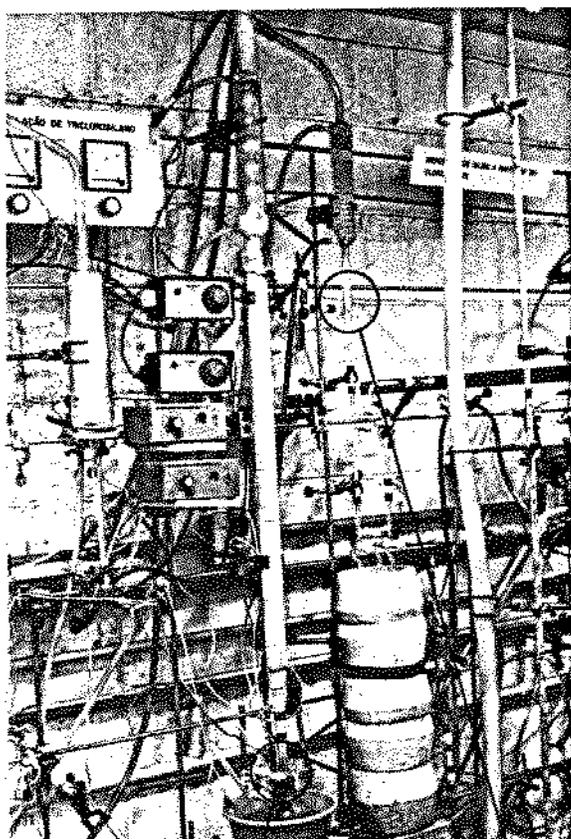
A tabela II.3 mostra as principais características dos equipamentos utilizados na purificação de Triclorosilano.

II.2.b. - Técnicas Operacionais

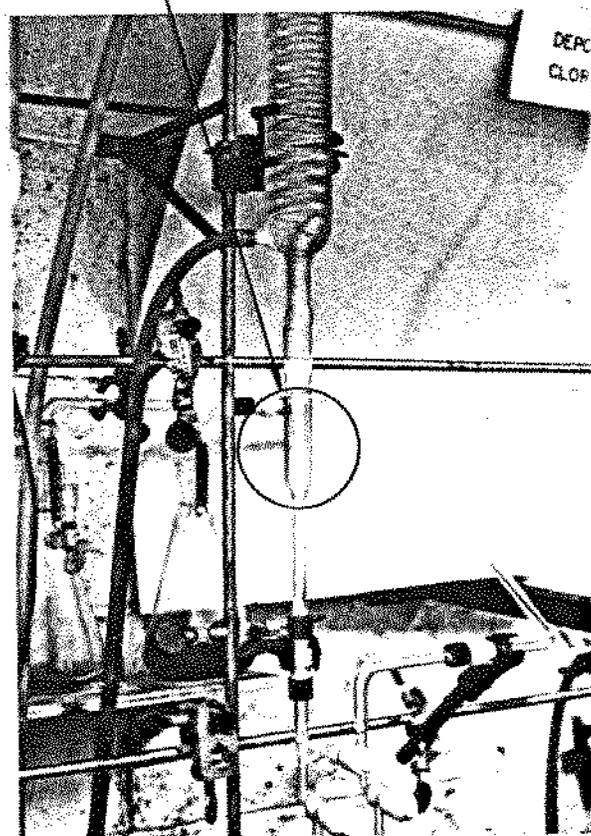
Na obtenção do Triclorosilano o Silício Metalúrgico previamente classificado por granulometria é pesado e acondicionado na forma de um leito no interior da barqueta que por sua vez é introduzida na câmara de reação. A seguir o sistema é purgado por Nitrogênio com vazões da ordem de 100 l/h para a limpeza do equipamento.

Inicia-se então o aquecimento do reator até a temperatura desejada (250 - 400°C) com a manutenção do fluxo de Nitrogênio. O Coletor de Triclorosilano é refrigerado com a mistura de Gelo Seco e Álcool, somente após a limpeza do equipamento com N₂, evitando-se assim o acúmulo de água e posterior hidrólise dos compostos condensados.

Após a estabilização da temperatura desejada e limpeza adequada com N₂, inicia-se a alimentação de HCl (16-70 l/h), para a promoção da reação.



Dispositivo de gotejamento no vaporizador



Dispositivo de gotejamento do destilado

Figura II.14 - Dispositivo de gotejamento utilizado na determinação da taxa de refluxo, e sua localização no equipamento

<u>VAPORIZADOR</u>		
Capacidade útil: 500 ml		
Torneiras tipo Young		
Aquecimento: Controlador de Temperatura		MGE
<u>COLUNA</u>		
Coluna A 100 x Ø 3,5 cm		(Pyrex)
Coluna B 80 x Ø 3,5 cm		(Pyrex)
Empacotamento: Pérolas de vidro Ø 4 mm		(Pyrex)
Aquecimento:		
Coluna A: manual		
Temporizador (220V, 6W)		QUIMIS
Controlador a TIRISTOR		PIAL
Coluna B: automático		
Controlador de Temperatura		MGE
Condensador de refluxo:		
Coluna B: 40 x Ø 6 cm, de bolas		(Pyrex)
Leitura de temperatura:		
Sistema de chaveamento de termopares		MGE
Indicador digital MOD.923		LEDDS
<u>COLETOR DE TRICLOROSILANO</u>		
Capacidade útil: 500 ml		
Colunas tipo Vigreux 28,0 x 3,0 cm		(Pyrex)
<u>TRATAMENTO DOS GASES RESIDUAIS</u>		
3 Erlenmeyer 500 ml		(Pyrex)

Tabela II.3 - Principais características dos equipamentos de purificação de Triclorosilano, por destilação fracionada.

Através de experimentos preliminares observou-se que períodos constantes de oito horas de reação eram apropriados para a obtenção de quantidades significantes de compostos, nos intervalos operacionais de temperatura e vazão de HCl para o sistema, obtendo-se também quantidades apropriadas de Clorosilanos para o suprimento de matérias primas às colunas de destilação.

Após completar-se o período de reação desejado, interrompe-se o aquecimento e a alimenttação de HCl do reator, com a introdução simultânea de N_2 . O Silício restante bem como a mistura de Clorosilanos condensados são então pesados e transferidos para recipientes apropriados para armazenamento. A transferência dos Clorosilanos é uma operação delicada pois envolve compostos, de alta pressão de vapor, altamente hidrolizáveis e de alto grau de toxicidade, fazendo-se esta operação com auxílio de gases inerte, controle de válvulas e eliminação de resíduos para a exaustão, como mostrado na figura II.15.

A mistura de Clorosilanos obtida na fase de produção, após caracterização por Cromatografia Gasosa, é purificada através de destilação fracionada.

A limpeza inicial do sistema de destilação é realizado por N_2 com vazão da ordem de 100 l/h, e a seguir o vaporizador é preenchido com a mistura a ser destilada, enquanto, o Coletor de Triclorosilano é refrigerado a $-80^{\circ}C$. Efetua-se o aquecimento do banho do vaporizador mantendo-se sua temperatura em $40^{\circ}C$. O preenchimento da coluna com a mistura líquido-vapor é observada através da estabilização do refluxo do condensado que retorna ao vaporizador. Inicia-se então o aquecimento da coluna, mantendo-se no topo a temperatura de $31^{\circ}C$.

Caso for verificada na mistura, através de análise cromatográfica, a presença de compostos de baixo ponto de ebulição estes são separados do Triclorosilano destilado, através da eliminação das primeiras frações do material destilado obtido. A destilação é conduzida até que não se verifique a saída de destilado da coluna. Interrompe-se o processo e o sistema é desligado na sequência inversa às operações anteriores.

O Triclorosilano destilado bem como os resíduos da destilação são caracterizados por Cromatografia Gasosa e armazenados em recipientes apropriados.

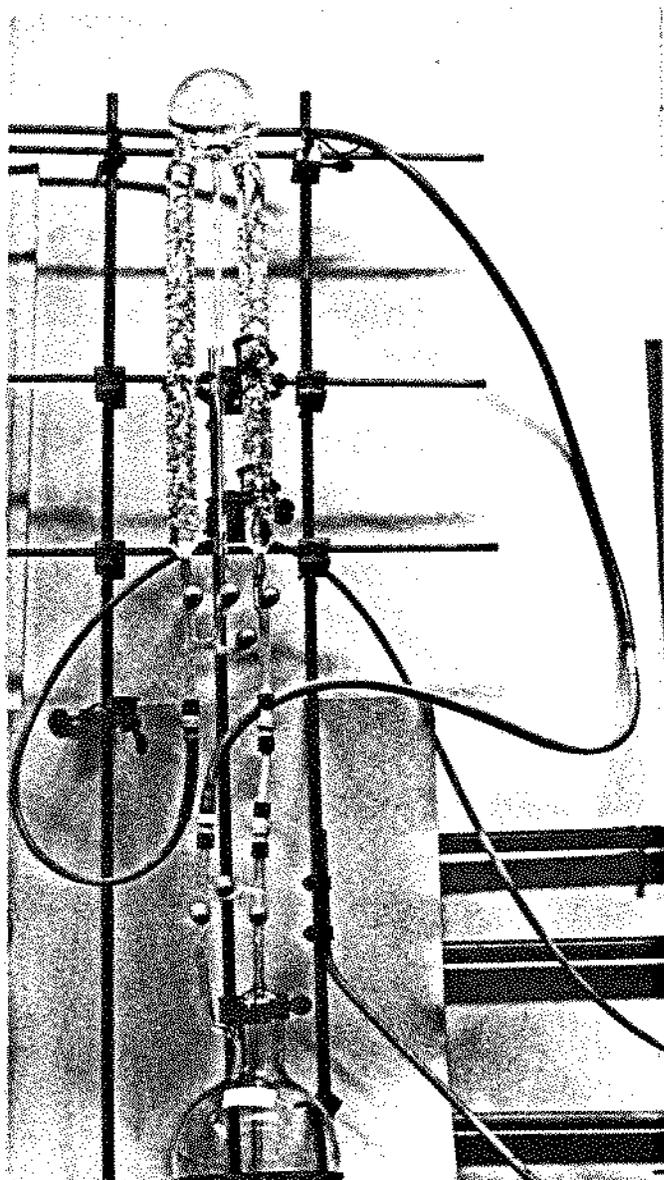


Figura II, 15 - Transferência dos Clorosilanos condensados para balão de armazenamento.

II.3. - Caracterização dos Clorosilanos por Cromatografia Gasosa

II.3.a - Equipamentos e Montagens Experimentais

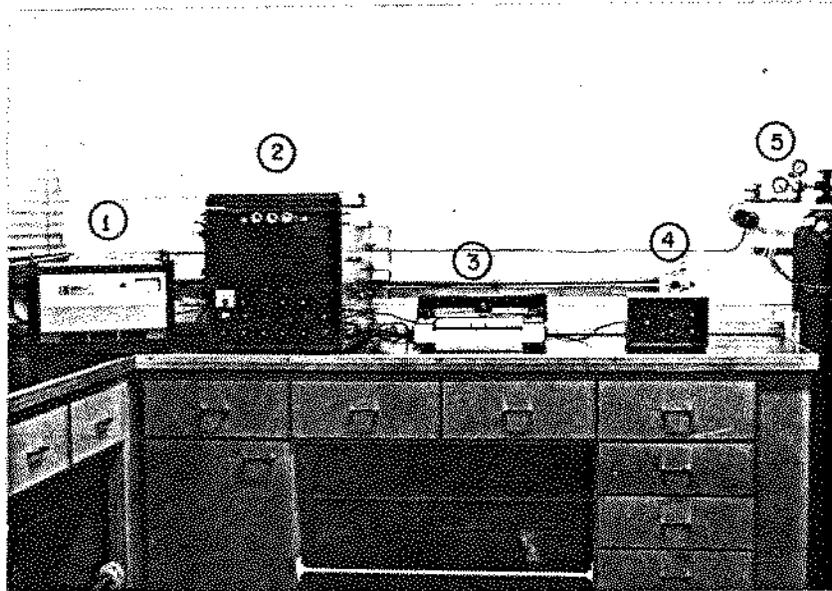
A Cromatografia Gasosa é um método de análise extensivamente usado para fins analíticos, fornecendo um meio rápido na determinação qualitativa e quantitativa de misturas de compostos, desde que seja possível ocorrer uma migração diferencial, dos componentes de uma amostra retidas seletivamente por uma fase estacionária.

No presente trabalho esta técnica foi utilizada principalmente na determinação qualitativa e quantitativa de Triclorosilano e Tetraclorosilano nas misturas obtidas na fase de produção, como também na caracterização do composto purificado por destilação.

O equipamento utilizado nas análises foi um cromatógrafo de gás modelo CG-3537S produzido por Instrumentos Científicos C.G. Ltda. O equipamento cromatográfico é mostrado na figura II.16 e esquematizado na figura II.17, onde se observam os seguintes componentes:

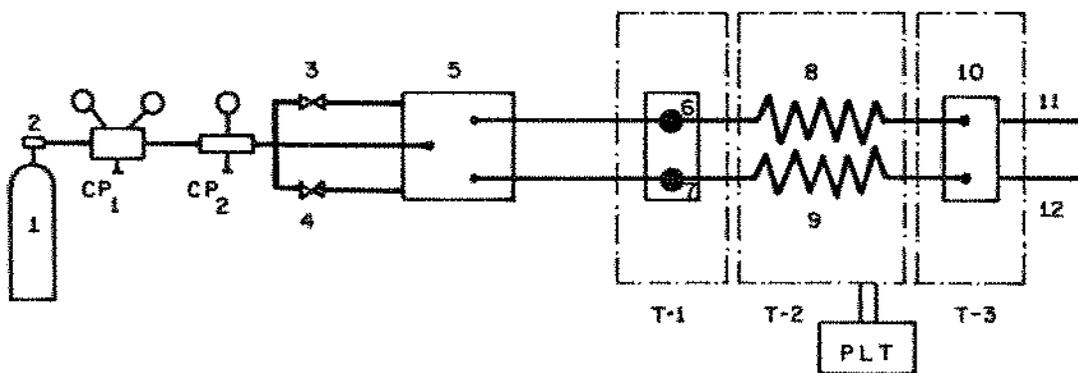
- Introdução da amostra
- Vaporizador
- Coluna cromatográfica
- Detector
- Registrador

Para a introdução de amostras no cromatógrafo são usadas alternativamente a injeção direta no vaporizador ou injeção pela válvula de gases, que são mostradas na figura II.18. A injeção direta é feita através da introdução da amostra líquida da ordem de microlitros com auxílio de microseringa. Devido a alta capacidade de hidrolização dos compostos analisados, a utilização de microseringas não obteve êxito, com a ocorrência de entupimento das agulhas, optando-se então pelo uso da válvula dosadora de gases. Como material de análise utilizou-se os vapores das amostras obtidas pelo arraste com gás inerte através de



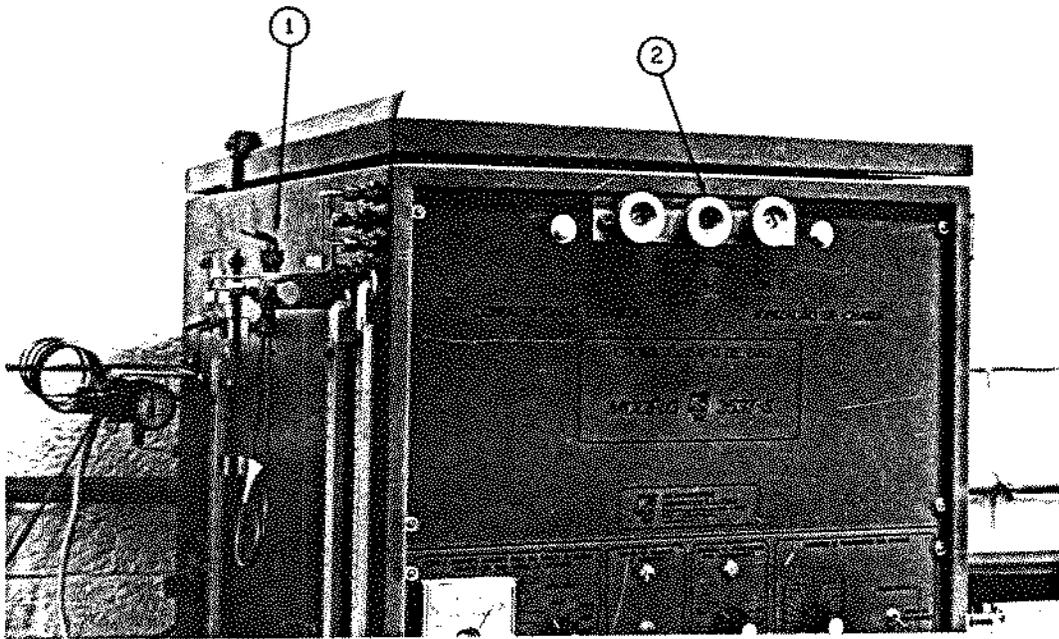
- | | |
|-------------------------|-------------------------------------|
| 1 Regulador de voltagem | 4 Programador linear de temperatura |
| 2 Cromatógrafo | 5 Torpedo do gás de arraste |
| 3 Registrador | |

Figura II.16 - Vista do equipamento para cromatografia utilizado.



- | | |
|---|---|
| 1 - torpedo do gás de arraste | CP ₁ - controle de pressão primário, ligado ao torpedo do gás de arraste (1) |
| 2 - válvula do torpedo | CP ₂ - controle de pressão fino |
| 3 e 4 - válvulas para atuar os controladores de vazão | T-1 - termostato dos vaporizadores |
| 5 - controlador de vazão duplex | T-2 - termostato das colunas |
| 6 e 7 - vaporizadores | T-3 - termostato do detector |
| 8 e 9 - colunas | PLT - programador linear de temperatura |
| 10 - detector | |
| 11 e 12 - saída dos efluentes das colunas | |

Figura II.17 - Esquema do cromatógrafo utilizado.



1. Válvula para gases
2. Vaporizador para líquidos

Figura II.18 - Introdução de amostra no cromatógrafo.

sistema que é mostrado na figura II.19 e esquematizado na figura II.20. O balão contendo a amostra líquida é mantido em banho com temperatura estabilizada (25°C) através de controlador a termistor e a homogeneização da temperatura do banho feita por agitação magnética. Através do borbulhamento do gás inerte na amostra líquida é possível o transporte do material vaporizado do balão à válvula dosadora para a introdução no equipamento de análise. O gás inerte usado foi o Hélio (He), o mesmo usado no cromatógrafo para evitar interferências nos resultados. A válvula de gases foi mantida em banho de temperatura estabilizada (60°C) por sistema de controle por termistor e homogeneização de temperatura idênticos ao anterior. A manutenção da válvula dosadora sob aquecimento é feita para evitar a condensação dos compostos analisados.

A coluna cromatográfica utilizada consiste de Metil Silicona 10% (SE-30) suportado por Chromosorb WHP, com diâmetro de 3/16" a 4,5m de comprimento em tubo de aço inoxidável.

O sistema detector usado foi de condutividade térmica. As constantes utilizadas nas análises cromatográficas são listadas na tabela II.4.

II.3.b. - Determinação e Controle dos Parâmetros Operacionais.

Para a caracterização dos Clorosilanos investigados neste trabalho utilizou-se de forma intensiva a Cromatografia Gasosa, que demandou o desenvolvimento de análises qualitativas e quantitativas.

Inicialmente determinou-se os parâmetros cromatográficos dos compostos de maior importância com a utilização de padrões puros, obtendo-se os resultados mostrados na tabela II.5. Determinou-se a Distância de retenção, o Tempo de retenção e o Volume de retenção. A Distância de retenção (D_r) é determinada pela distância medida desde a introdução da amostra no equipamento até o máximo do pico do cromatograma, como ilustra a figura II.21; o valor de D_r é usado na determinação do Tempo de retenção (T_r). Tempo de retenção é o tempo necessário para ser alcançado o ponto máximo de um pico no cromatograma, contado

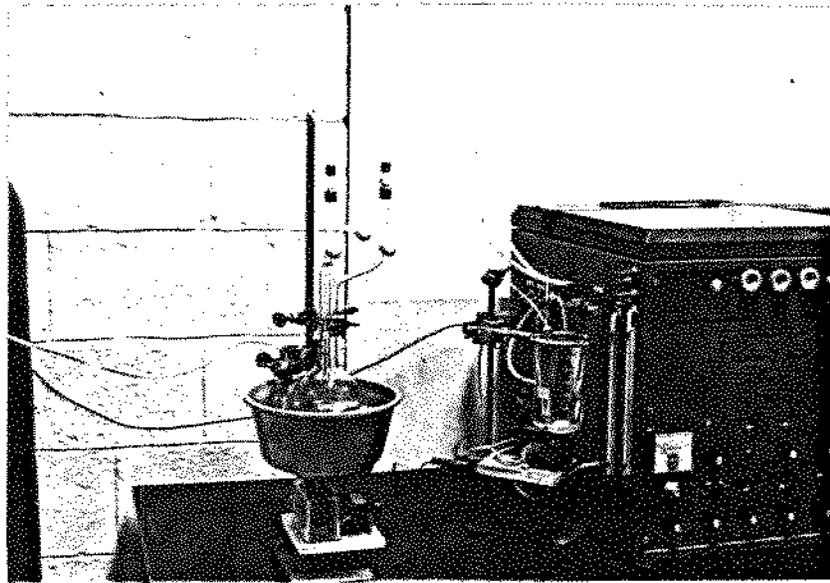


Figura II.19 - Sistema vaporizador de amostras usado nas análises cromatográficas.

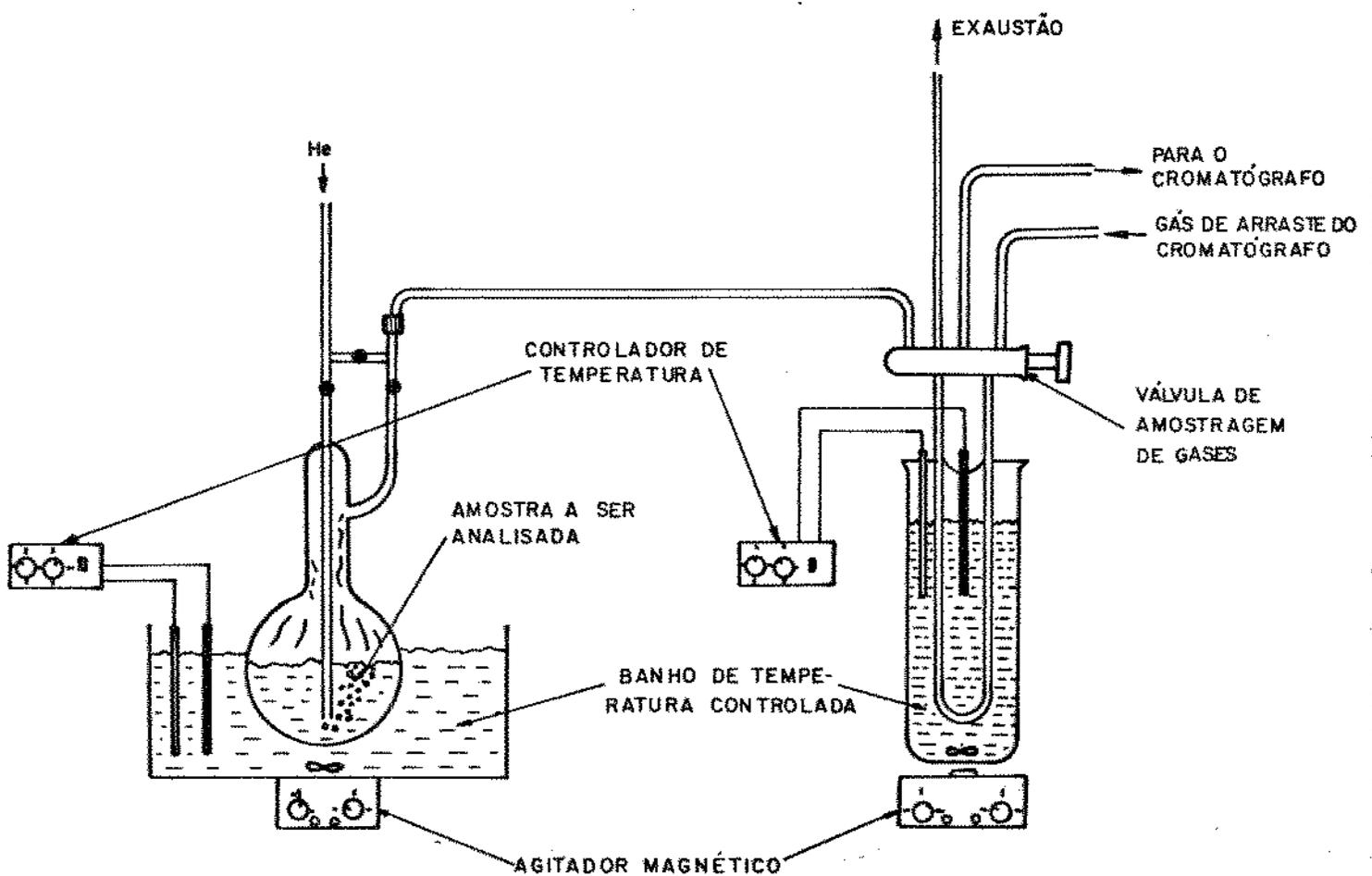


Figura II.20 - Esquema do dispositivo vaporizador de amostras utilizado para a caracterização de Clorosilanos por Cromatografia Gasosa.

Temperatura da coluna	60°C
Temperatura do vaporizador do cromatógrafo	70°C
Temperatura do detector	96°C
Temperatura do banho vaporizador de amostras	25°C
Temperatura do banho da válvula dosadora	60°C
Detector	condutividade térmica
Corrente no detector	265 mA
Gás de arraste	Hélio (He)
Vazão de gás de arraste nas colunas	48 ml/min
Vazão de gás de arraste na amostra	1-10 ml/min
Pressão de saída da válvula reguladora	7,0 Kg/cm ²
Pressão nas colunas	5,6 Kg/cm ²
Colunas:	
analítica:	SE-30 10% Chr WHP
referência :	DEGS 20% Chr WHP
Velocidade do papel registrador	0,25 cm/min
Faixa de atuação do registrador	1 mV

Tabela II.4 - Constantes utilizadas na análise cromatográfica.

COMPOSTO	Dr (cm)	Vr (cm ³)	Tr (min)
Argônio (Ar)	3,45	46,63	1,36
Nitrogênio (N ₂)	3,50	47,31	1,38
Hidrogênio (H ₂)	3,65	49,37	1,44
Cloreto de Hidrogênio (HCl)	5,50	74,40	2,17
Triclorosilano (SiHCl ₃)	8,30	112,11	3,27
Tetraclorosilano (SiCl ₄)	12,90	174,17	5,08

Tabela II.5 - Parâmetros cromatográficos dos compostos analisados.

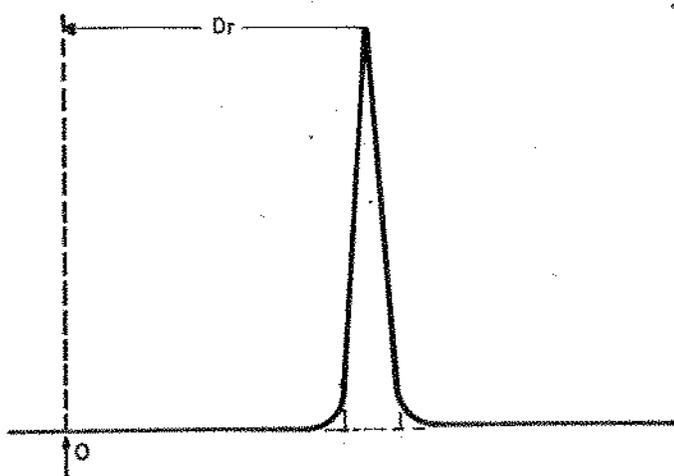


Figura II.21 - Cromatograma de uma substância, mostrando a determinação da distância de retenção (D_r).

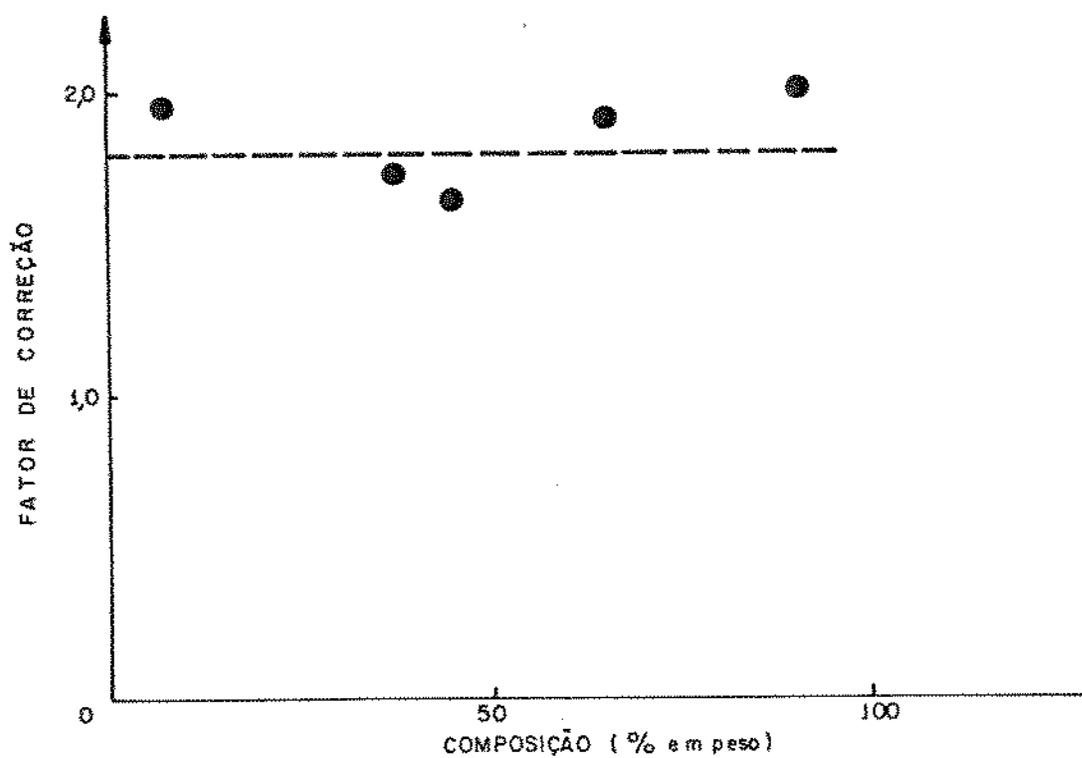


Figura II.22 - Determinação do valor médio do fator de correção para as misturas de Triclorosilano e Tetraclorosilano.

desde o instante de sua introdução no cromatógrafo. O T_r é determinado pela expressão:

$$T_r = \frac{D_r}{V_p} \quad (II.1)$$

onde V_p = velocidade do papel (cm/min)

O volume de retenção (V_r) é a quantidade de gás de arraste necessária para que a amostra produza o desbalanceamento do detector que acarreta o seu registro gráfico, ou seja o volume de gás de arraste necessário para levar a amostra do vaporizador ao detector. O V_r é determinado pela seguinte expressão:

$$V_r = F \cdot T_r = \frac{F \cdot D_r}{V_p} \quad (II.2)$$

onde F = Vazão do gás de arraste (ml/min)

Para a determinação quantitativa das proporções relativas de Triclorosilano e Tetraclorosilano foram preparadas amostras padrões de composição conhecida a partir destes compostos puros. A calibração das áreas efetuou-se através da determinação do fator de correção que é calculado pela seguinte expressão:

$$FC_m = \frac{m_{SiCl_4}}{m_{SiHCl_3}} \cdot \frac{A_{SiHCl_3}}{A_{SiCl_4}} \quad (II.3)$$

onde m_i = massa da substância i

A_i = área da substância i (medido sob o pico da substância i)

A figura II.22 apresenta os valores do fator de correção versus composição de $SiHCl_3$. Destes resultados determinou-se o fator de correção médio de $1,8 \pm 0,2$.

II.4 - Caracterização do Silício por Medidas de Propriedades Elétrica e Microscopia Ótica e Eletrônica

Devido à baixa resolução dos métodos analíticos na

detecção de impurezas principalmente as eletricamente ativas como o Boro associado as várias desvantagens da análise do Triclorosilano devido a alta capacidade de hidrólise, utilizam-se métodos indiretos de caracterização como o de medidas de propriedades elétricas em monocristais de Silício obtidos a partir da deposição de Triclorosilano.

No presente trabalho a caracterização consistiu, no crescimento epitaxial do Silício a partir do Triclorosilano purificado experimentalmente, na determinação da espessura da camada de Silício depositada e na medida da resistividade da camada. A caracterização foi conduzida de maneira comparativa, sendo este tipo de procedimento normalmente seguido na determinação da qualidade das matérias primas de Grau Eletrônico destinadas aos processos de deposição, utilizando-se como referência a medida de resistividade da camada de Silício depositada a partir de um composto previamente caracterizado como de Grau Eletrônico.

Utilizou-se como referência a medida da resistividade do Silício depositado a partir de Tetraclorosilano (SiCl_4) de Grau Eletrônico, fornecido pelo LME-USP. Para o crescimento epitaxial das camadas de Silício utilizou-se um reator AMV-1200 série 08751 da Applied Materials. Foram utilizadas lâminas tipo p e n nas deposições para os dois compostos, utilizando-se dos parâmetros listados na tabela II.6.

A determinação da espessura da camada depositada foi realizada com o auxílio de um espectrofotômetro de infravermelho, modelo SP-100 produzido pela PYE-UNICAM.

As medidas de resistividade foram determinadas pelo método das quatro pontas em equipamento produzido por Signatore Corporation, acoplado a um indicador Siltec Modelo Sr-1000.

A análise superficial do material restante no leito de Silício após a reação com HCl foi preliminarmente realizada através da utilização de microscópio metalográfico Carl Zeiss modelo Tesovar no qual se acopla uma máquina fotográfica Zeiss-Ikon, sendo observadas os produtos não reagidos que incluem o Silício e camada de cinzas.

Foram também analisados os pontos superficiais de interesse no material não reagido, com a utilização de microscópio eletrônico de varredura modelo S4-10 da Cambridge Instruments, acoplado a um sistema de micro análise LINK modelo 290.

	SiHCl ₃	SiCl ₄
Orientação das lâminas:	110	110
Temperatura de limpeza com HCl	1150°C	1150°C
Tempo de limpeza com HCl	2,0 min	2,0 min
Vazão de HCl	1,2 l/h	1,2 l/h
Temperatura de deposição	1150°C	1150°C
Tempo de deposição	10 min	10 min
Temperatura do evaporador	17°C	17°C
Vazão de H ₂	50 l/min	50 l/min
Pressão de H ₂	10 psi	10 psi
Vazão de SiHCl ₃ /H ₂	2,0 l/min	-
Pressão de SiHCl ₃ /H ₂	5 psi	-
Vazão de SiCl ₄ /H ₂	-	7,5 l/min
Pressão de SiCl ₄ /H ₂	-	15 psi
Espessura da camada depositada	12,2 μm	10,1 μm

Tabela II.6 - Parâmetros usados no crescimento epitaxial do Silício.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

III.1 - Influência da Temperatura no Processo de Obtenção de Triclorosilano

Na figura III.1 é mostrado o efeito da temperatura sobre a taxa média de produção da mistura de Clorosilanos (\bar{T}_c), Triclorosilano (SiHCl_3) e Tetraclorosilano (SiCl_4)^{*}. Observa-se neste gráfico, que a \bar{T}_c é crescente com a temperatura e maiores vazões de HCl também induzem maiores \bar{T}_c . Nota-se uma maior influência da temperatura para maiores vazões de HCl e para menores temperaturas de reação.

É interessante também analisar-se o efeito da temperatura sobre a formação concorrente de Triclorosilano e Tetraclorosilano durante o processo. Para tanto, pode-se definir a fração molar em Triclorosilano, R_{SiHCl_3} através da seguinte expressão:

$$R_{\text{SiHCl}_3} = n_{\text{SiHCl}_3} / (n_{\text{SiHCl}_3} + n_{\text{SiCl}_4})$$

onde n_i = Número de moles do composto

A proporção dos componentes (SiHCl_3 e SiCl_4) na mistura de Clorosilanos foi determinada por técnicas de Cromatografia Gasosa conforme apresentado no item II.3 no capítulo II.

A figura III.2 apresenta o efeito da temperatura sobre a R_{SiHCl_3} onde se evidencia que a R_{SiHCl_3} decresce com o aumento da temperatura de reação. Observou-se resultados similares para todas as vazões de HCl investigadas.

Conforme mostrado na figura III.3, com o aumento da temperatura ocorre o crescimento da taxa média de produção de

$$^* \bar{T}_c = \bar{T}_{\text{SiHCl}_3} + \bar{T}_{\text{SiCl}_4}$$

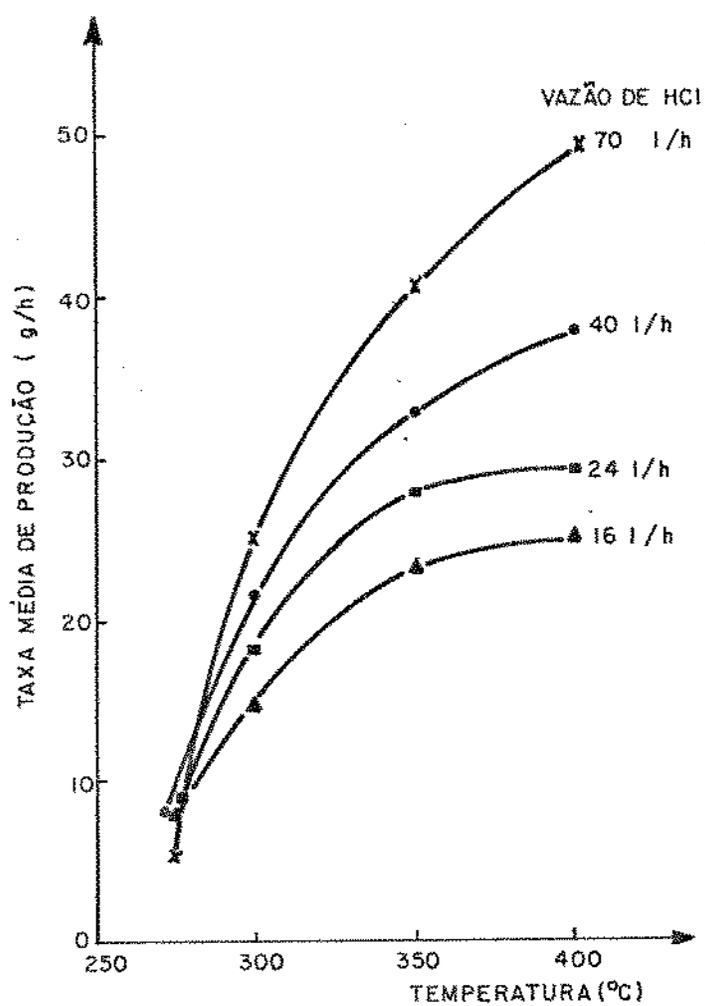


Figura III.1 - Efeito da temperatura sobre a taxa média de produção dos Clorosilanos.

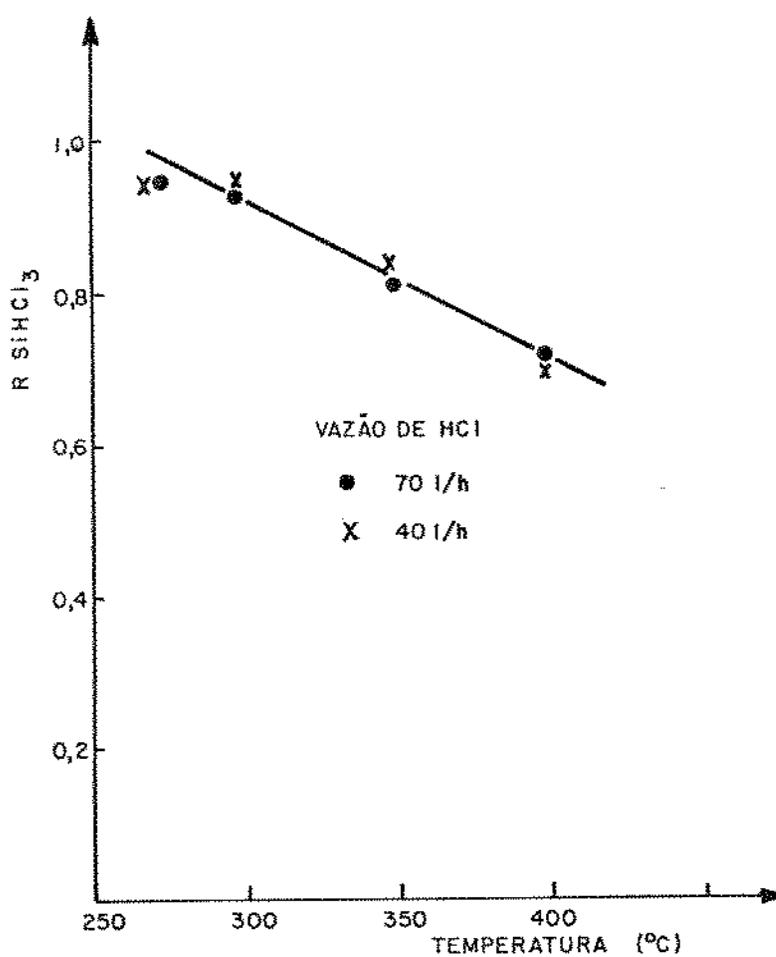


Figura III.2 - Efeito da temperatura sobre a fração molar de Triclorosilano.

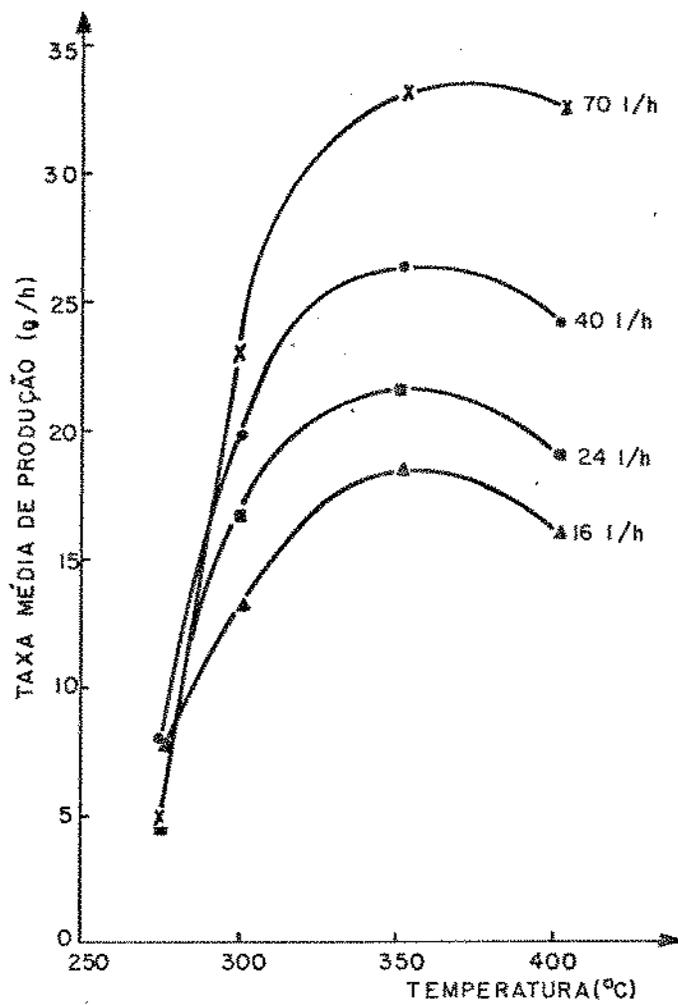


Figura III.3 - Efeito da temperatura sobre a taxa média de produção de Triclorosilano.

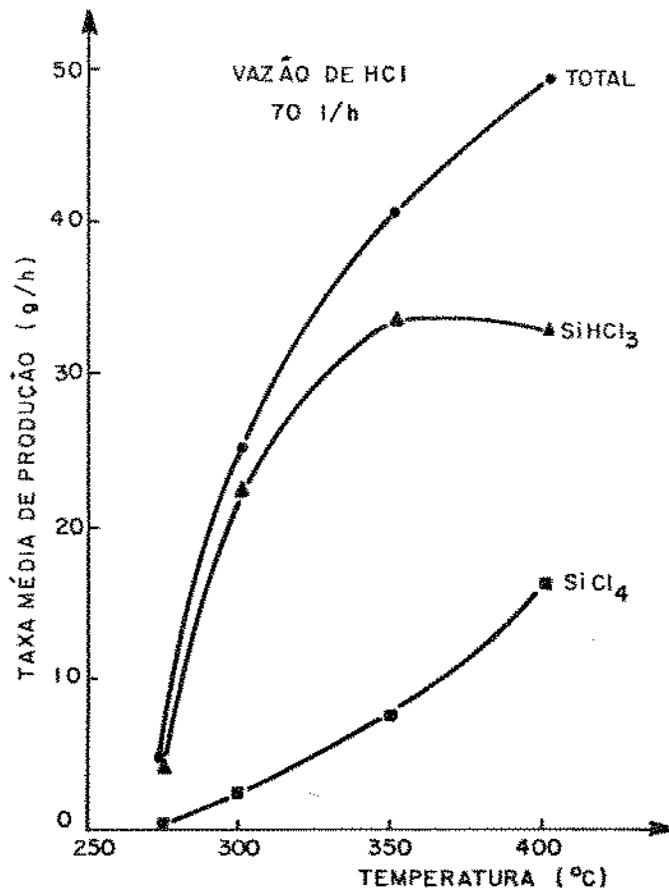


Figura III.4 - Efeito da temperatura sobre as taxas médias de produção de SiHCl₃ e SiCl₄ para vazão de HCl de 70 l/h.

Triclorosilano (\bar{T}_{SiHCl_3}) até valores de temperatura em torno de 350°C , a partir da qual ocorre um decréscimo de \bar{T}_{SiHCl_3} , para todas as vazões de HCl investigadas. Pode-se comparar a produção concorrente de Triclorosilano e Tetraclorosilano pela figura III.4 onde se observa o crescimento da taxa média de produção de Tetraclorosilano (\bar{T}_{SiCl_4}) com o aumento da temperatura em todo o intervalo investigado. Este comportamento foi observado para todas as vazões de HCl investigadas.

III.2 - Influência da Vazão de HCl no Processo de Obtenção de Triclorosilano.

A figura III.5 apresenta o efeito da vazão de HCl (V_{HCl}) sobre a taxa média de produção de Clorosilanos (\bar{T}_c). Pode-se notar o crescimento da \bar{T}_c com a vazão de HCl para temperaturas de reação de 300°C e valores superiores investigados. Para a temperatura de 275°C não se observou uma variação significativa da \bar{T}_c em todo o intervalo de vazões de HCl utilizado. O efeito da V_{HCl} sobre R_{SiHCl_3} é mostrado na figura III.6. Nas condições experimentais utilizadas, observa-se que a proporção em Triclorosilano apresentou-se praticamente independente da V_{HCl} .

Conforme mostrado na figura III.7 observa-se um crescimento da taxa média de produção de Triclorosilano praticamente linear com a vazão de HCl, com exceção da temperatura de reação de 275°C onde se apresenta praticamente constante.

III.3 - Comportamento do Leito de Silício durante a reação de Obtenção de Triclorosilano.

O aspecto final característico do Silício restante na barqueta é mostrado na figura III.8, onde nota-se o ataque preferencial do HCl na região central da barqueta. A análise preliminar do material contido na barqueta após a reação com HCl, foi realizada com auxílio de microscópio metalográfico que revelou a existência de tres componentes: Silício atacado parcialmente;

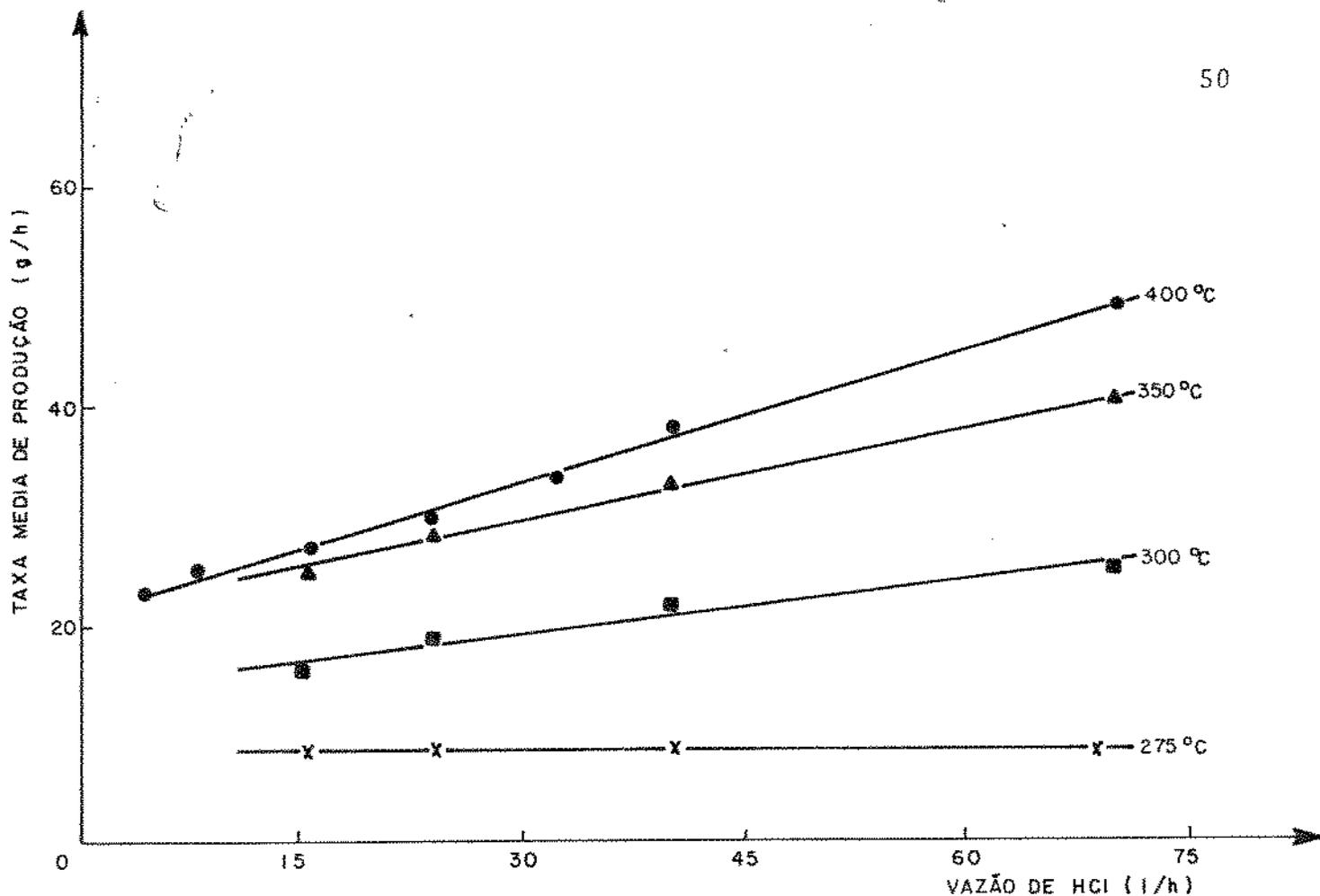


Figura III.5 - Efeito da vazão de HCl sobre a taxa média de produção de Clorosilanos.

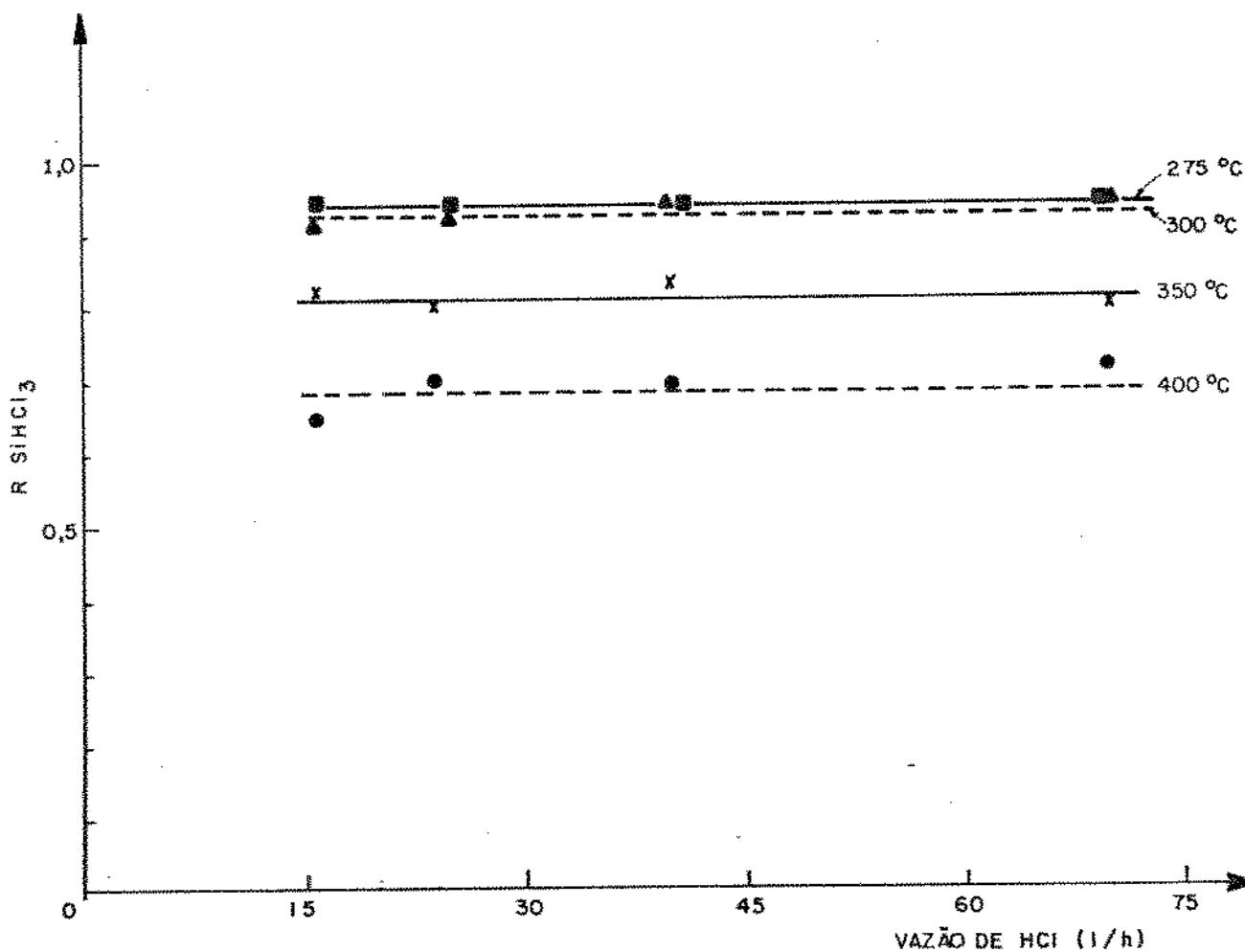


Figura III.6 - Efeito da vazão de HCl sobre a fração molar de Triclorosilano (R_{SiHCl_3})

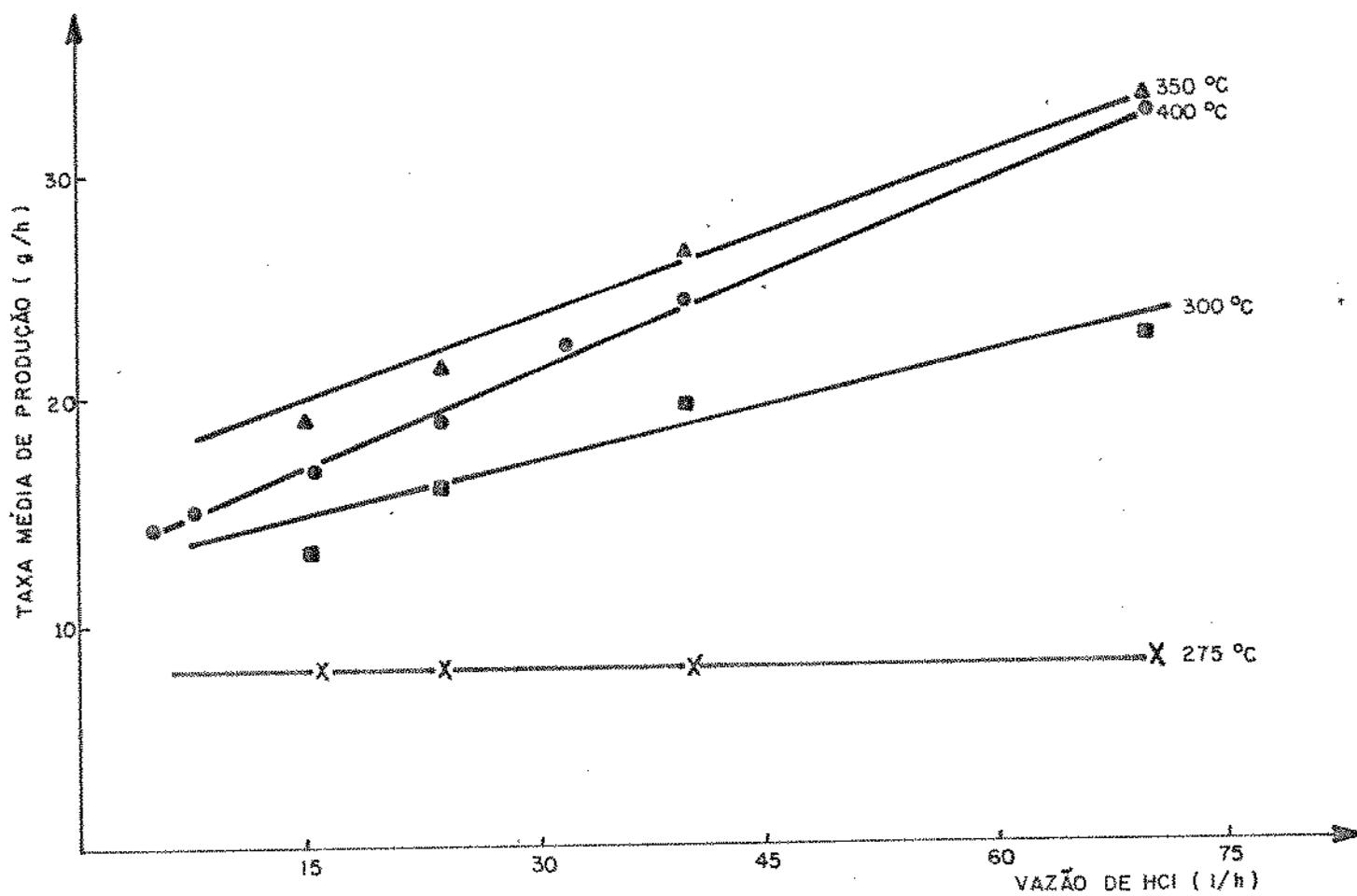


Figura III.7 - Efeito da vazão de HCl sobre a taxa média de produção de Triclorosilano.

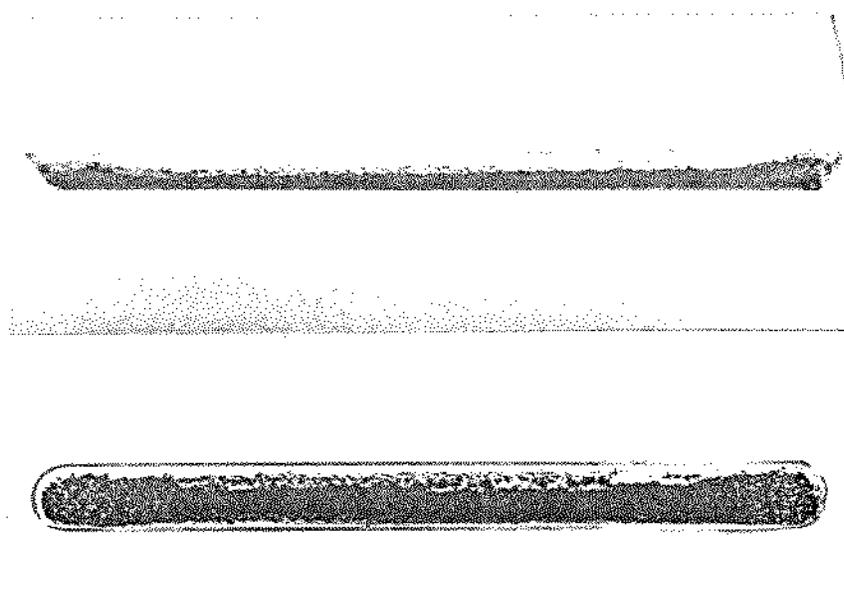


Figura III.8 - Aspecto final característico do Silício restante na barqueta após a reação com HCl.

Silício fortemente atacado e cinzas. O Silício parcialmente atacado localiza-se nas extremidades da barqueta e nas partes profundas do leito, o Silício fortemente atacado na superfície imediatamente após à camada de cinzas. A figura III.9 mostra a distribuição do Silício na barqueta de reação, pela qual é possível observar o grau de ataque pela ação do HCl.

A análise por microscópio eletrônico de varredura do material restante na barqueta após a reação com HCl revelou a existência de regiões onde a reação do Silício pelo HCl se mostrou mais intensa. Estas regiões são mostradas na figura III.10. A figura III.11 ilustra uma destas regiões com os respectivos registros da análise qualitativa realizado com auxílio de equipamento de microanálise acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. O resultado desta análise revelou que imediatamente fora da região de ataque os elementos presentes são praticamente os mesmos detectados quando comparados com a análise do material antes da reação com HCl. A análise do centro destas regiões mostrou ter em sua composição os mesmos elementos detectados quando da análise das cinzas. A tabela III.1 mostra os resultados da análise qualitativa por microscópio eletrônico de varredura.

III.4 - Purificação do Triclorosilano por destilação.

A análise do comportamento das colunas, na separação de misturas com diferentes proporções de Triclorosilano, apresentou os resultados mostrados na tabela III.2. A figura III.12 mostra os resultados de uma análise cromatográfica que permitiu a obtenção dos dados listados na tabela III.2.

Com a utilização da coluna A, após 15 minutos de destilado, a fração destilada apresentou alta concentração de SiHCl_3 (90,1 a 99,7%) e para a coluna B, a concentração de Triclorosilano no produto foi ligeiramente mais elevada (99,3 a 99,7%) nas condições experimentais utilizadas. Estes dados caracterizam uma boa capacidade de separação da mistura de Clorosilanos pelas colunas utilizadas.

A análise do Triclorosilano obtido em uma única destilação apresentou sempre uma pequena fração de Tetraclorosilano (SiCl_4), para as composições da mistura de partida entre

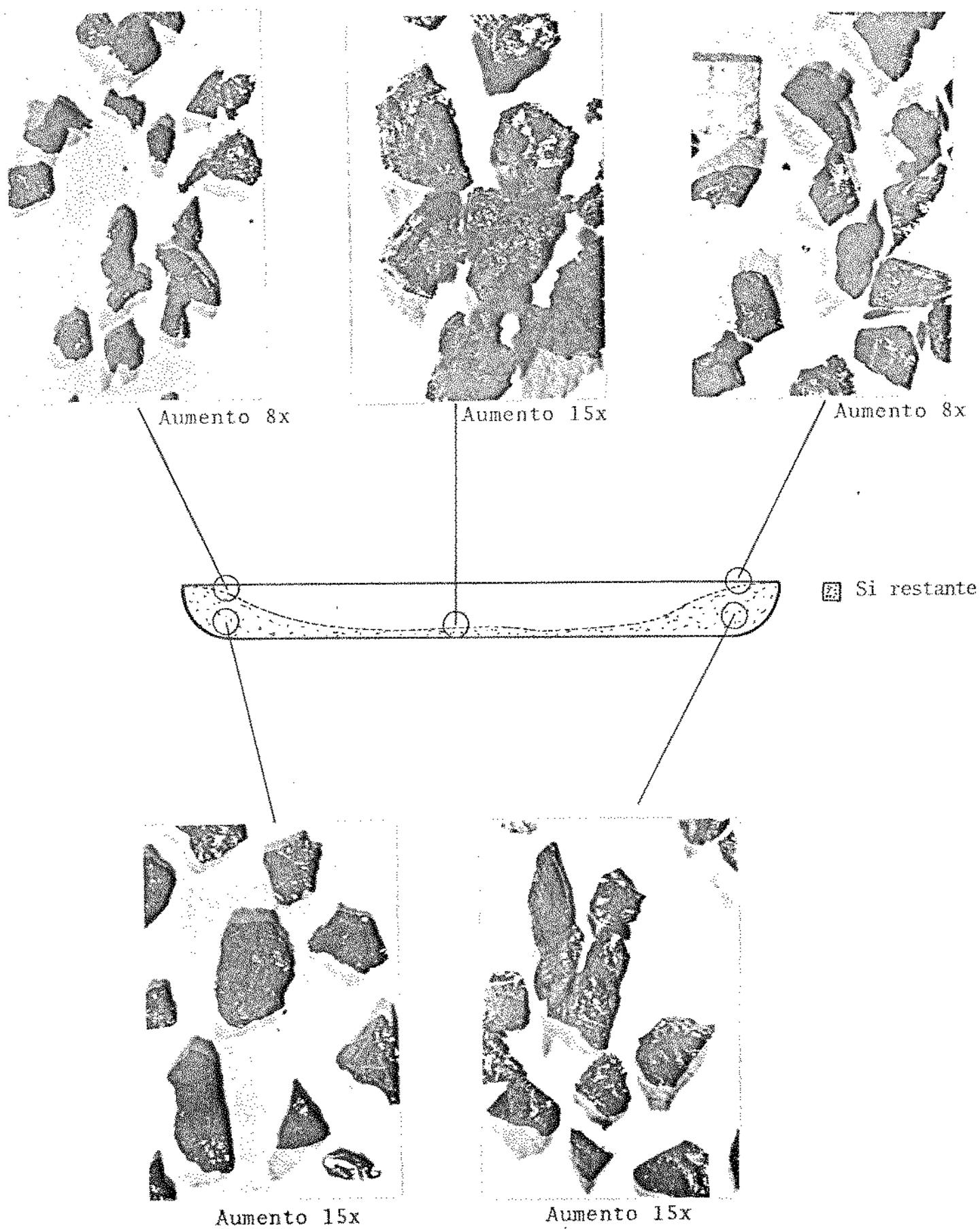
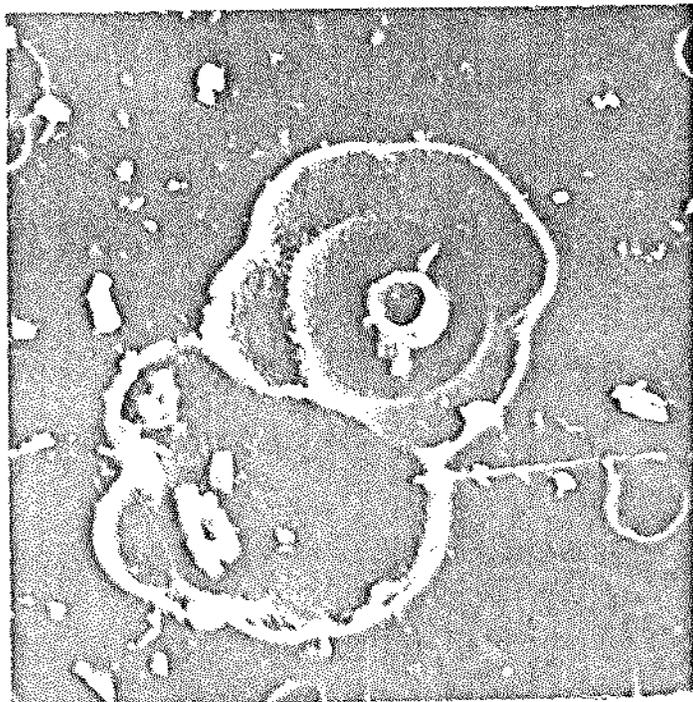
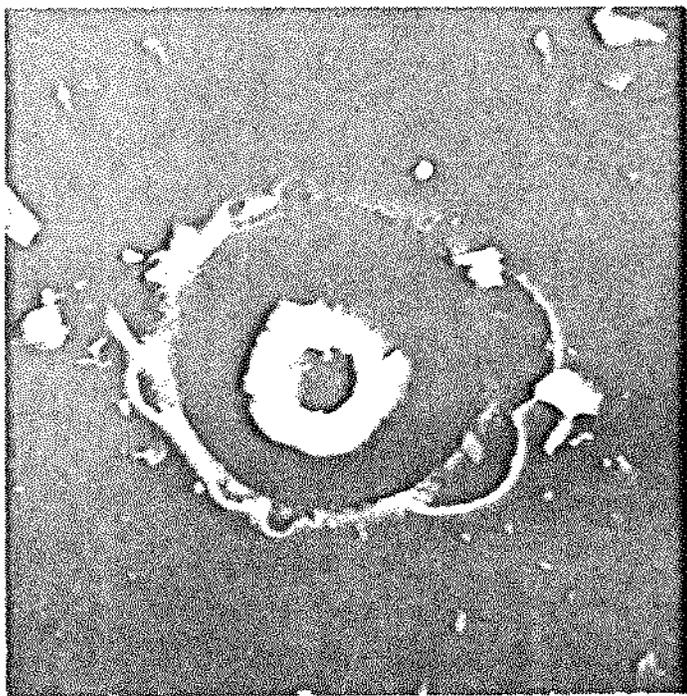


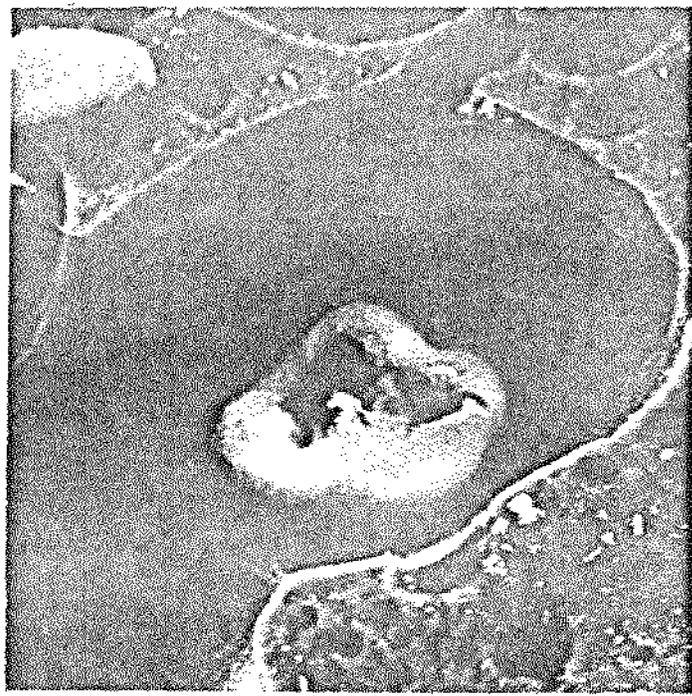
Figura III.9 - Característica do Silício após a reação com HCl em função da localização na barqueta.



Aumento: 1000x

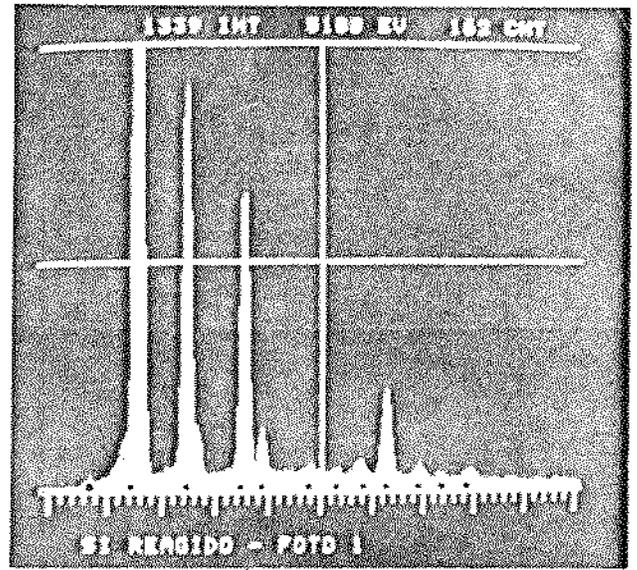


Aumento: 2000 x

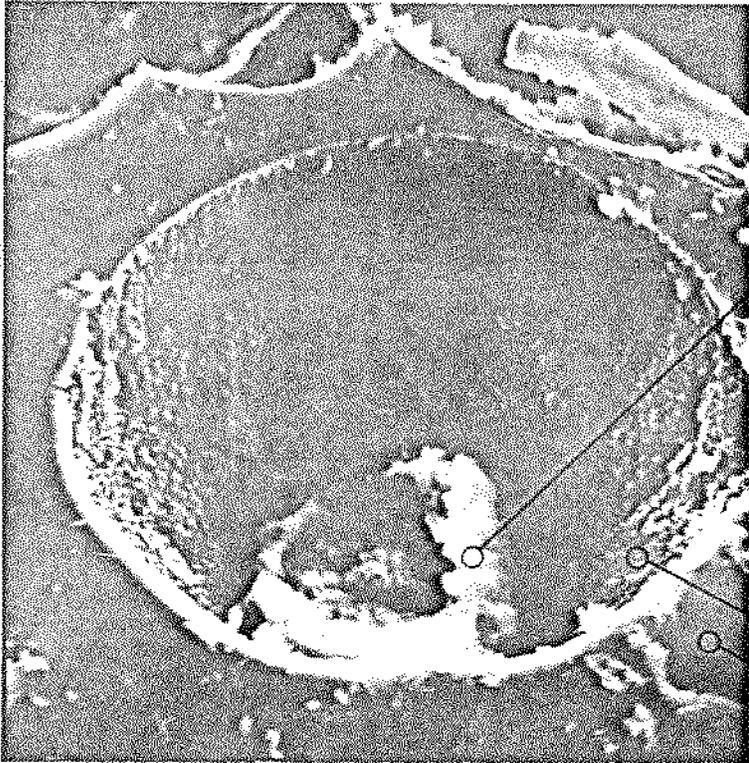


Aumento: 900 x

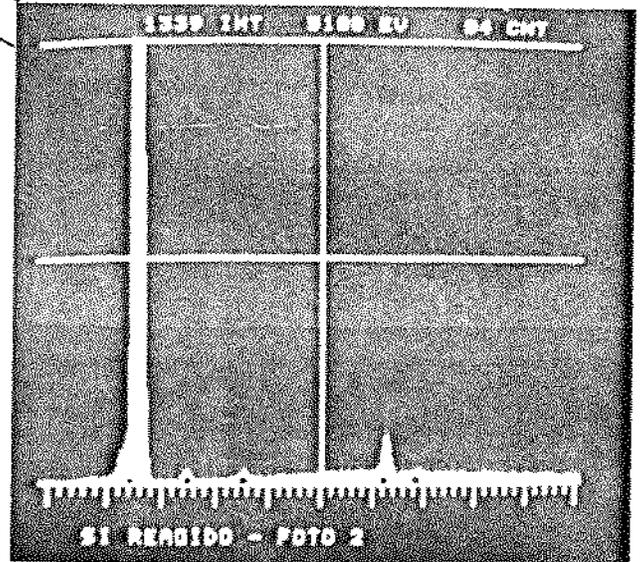
Figura III.10 - Aspecto geral das cavidades observadas na superfície do Silício restante após a reação com HCl.



Análise qualitativa do centro da cavidade



Aumento: 1800 x



Análise qualitativa de regiões interna e externa a cavidade

Figura III,11 - Análise qualitativa da composição química de regiões localizadas na superfície do Silício restante após a reação com HCl.

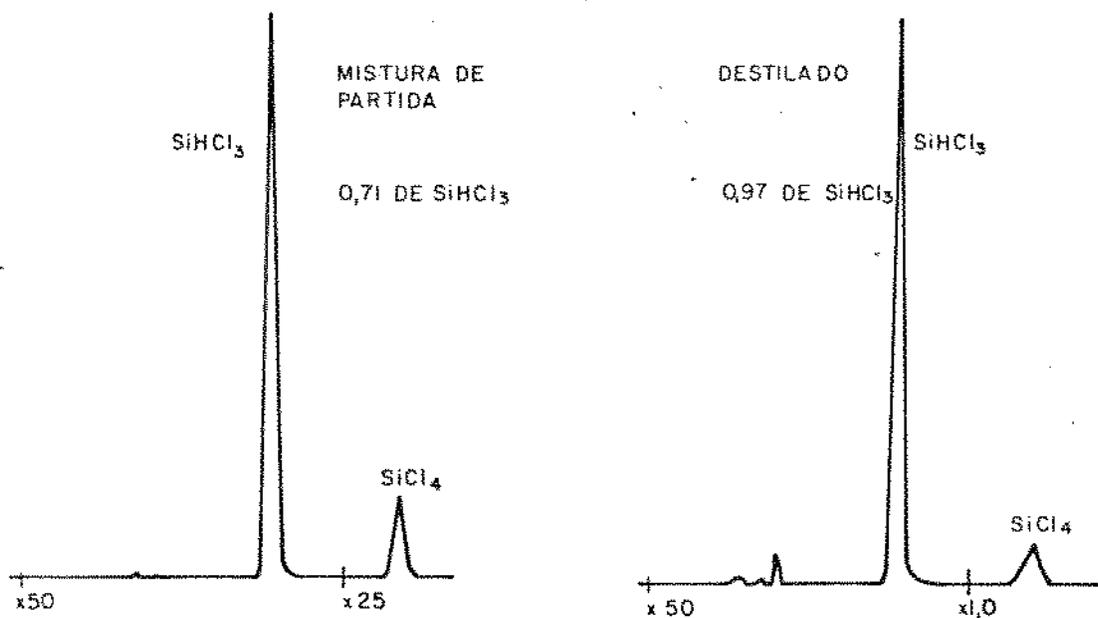
IMPUREZAS DETECTADAS QUALITATIVAMENTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA			
SILÍCIO ANTES DE ATACADO	CINZAS APÓS ATAQUE	CRATERAS (Fig.III.11)	
		INTERIOR	EXTERIOR
Al	Al		
Si	Si	Si	Si
Ca	Ca	Ca	Ca
Ti			
Fe	Fe	Fe	Fe
Ni		Ni	
Mn	Mn	Mn	
V		V	
		Cu	
	Cr	Cr	
	Cl	Cl	Cl

Tabela III.1 - Detecção qualitativa de impurezas no Silício, por microscopia eletrônica.

COMPOSIÇÃO DA MISTURA DE PARTIDA (% de SiHCl_3)	COMPOSIÇÃO DO DESTILADO (% de SiHCl_3)	TAXA DE REFLUXO	COLUNA
29,1	90,1	4,5:1	A
44,1	91,4		
70,8	95,6		
80,5	99,7		
30,2	99,8	4,5:1	B
42,1	98,9		
55,5	99,6		
69,3	99,3		
83,4	99,8		

Tabela III.2 - Composição de destilado após 15 minutos de operação para diferentes colunas e diferentes proporções da mistura de partida.

DESTILAÇÃO NA COLUNA A



DESTILAÇÃO NA COLUNA B

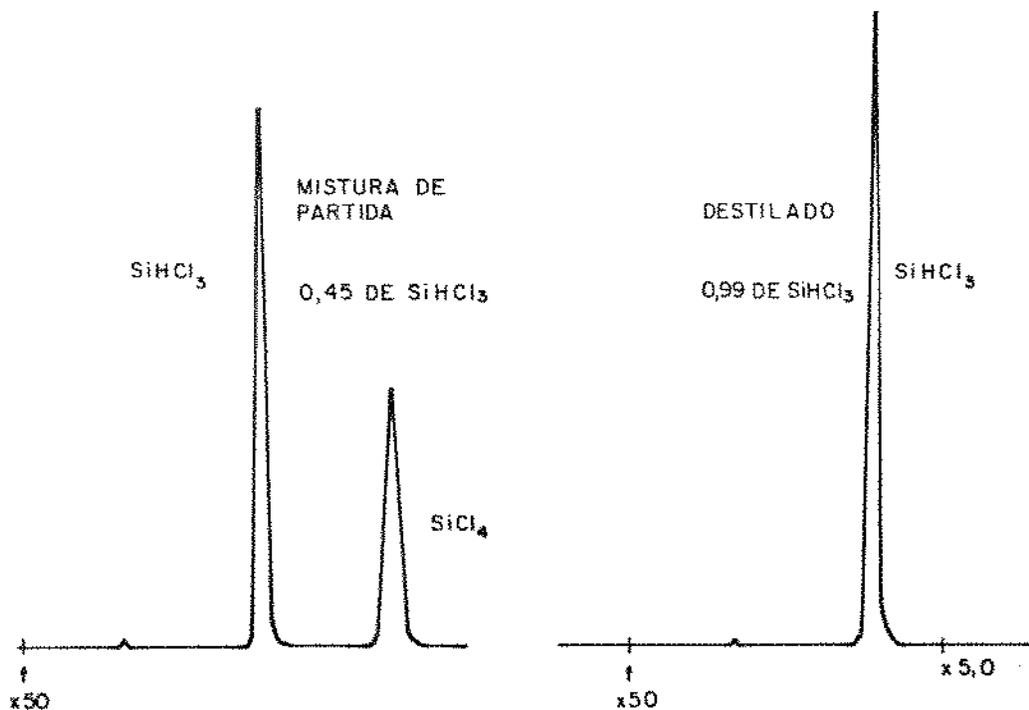


Figura III.12 - Cromatogramas típicos das misturas, de partida e destilada observados na análise do comportamento das colunas.

29 a 80% conforme mostra a tabela III.3. Para a obtenção do Triclorosilano com maior pureza realizaram-se destilações sucessivas, através da coluna B, que demonstrou melhor desempenho nos testes preliminares. Obteve-se desta forma Triclorosilano cromatograficamente puro, ou seja não se detectou impurezas contaminantes pela análise cromatográfica. Na tabela III.3 mostra-se a sequência de operações de destilação que permitiu a obtenção do Triclorosilano cromatograficamente puro, com uma taxa média da ordem de 40 g/h.

A purificação do Triclorosilano foi acompanhada através da caracterização das misturas de partida bem como da análise do material destilado e residual, por Cromatografia Gasosa cujo procedimento é apresentado no item II.3 do capítulo II. Na figura III.13 é mostrado uma sequência típica de análises cromatográficas, onde se observa a purificação do Triclorosilano após etapas sucessivas de destilações, até a obtenção do Triclorosilano cromatograficamente puro.

III.5 - Caracterização do Triclorosilano Purificado através de Medidas de Propriedades Elétricas.

O Triclorosilano produzido neste trabalho após sua purificação, foi caracterizado por medidas de propriedades elétricas na camada de Silício depositado por epitaxia, conforme procedimento descrito no item II.4 do capítulo II.

A tabela III.4 mostra os dados obtidos na caracterização comparativa do Triclorosilano (SiHCl_3) purificado neste trabalho e Tetraclorosilano (SiCl_4) de Grau Eletrônico.

COMPOSIÇÃO DA MISTURA DE PARTIDA (% de SiHCl_3)	TRICLOROSILANO PURIFICADO (% SiHCl_3)	TAXA DE REFLUXO	TAXA MÉDIA DE PRODUÇÃO DE SiHCl_3 DEST. (g/h)
64,8	95,9	4,5:1	35,8
75,1	94,3	4,5:1	37,2
94,3	98,9	4,5:1	42,5
95,9	99,7	4,5:1	40,2
98,9	99,9 *	4,5:1	38,1
99,7	99,9 *	4,5:1	41,7
99,9 *	99,9 *	4,5:1	39,8

* SiHCl_3 cromatograficamente puro.

Tabela III.3 - Obtenção do Triclorosilano com elevada pureza por sucessivas destilações utilizando-se a coluna B.

COMPOSTO UTILIZADO	DEPOSIÇÃO EPITAXIAL		
	Espessura Depositada (μm)	Resistividade Elétrica (ohm.cm)	Tipo p/n
Tetraclorosilano (SiCl_4) de Grau Eletrônico (referência)	10,1	22	N
Triclorosilano (SiHCl_3) (obtido neste trabalho)	12,2	32	N

Tabela III.4 - Caracterização do Triclorosilano purificado por medidas de propriedades elétricas no Silício depositado por epitaxia.

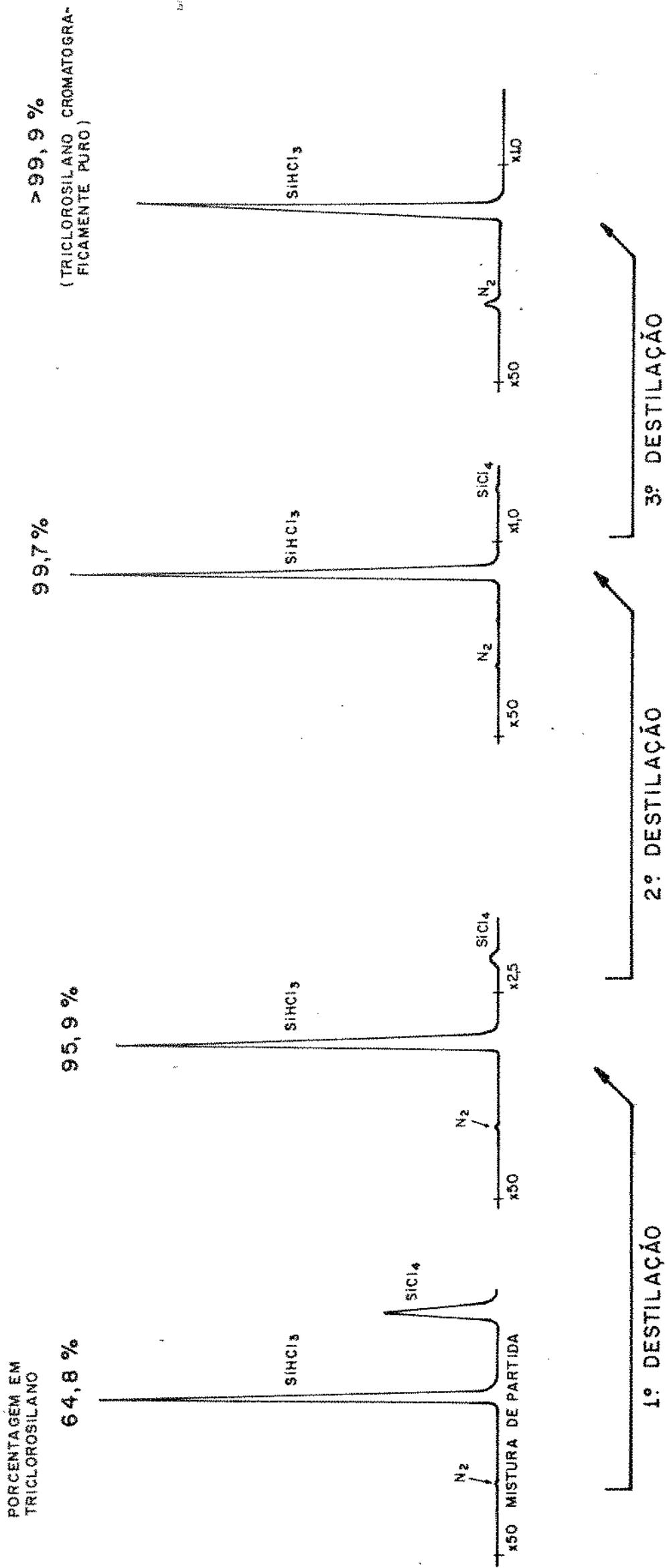


Figura III.13 - Sequência típica de análises cromatográficas na purificação do Triclorosilano.

CAPÍTULO IVDISCUSSÕES

IV.1 - Efeito das Variáveis no Processo de Produção de Tricloro silano.

Nas condições experimentais utilizadas o aumento da temperatura de reação propiciou o aumento da taxa média de produção da mistura de Clorosilanos, como se observa na figura III.1. A correlação entre o inverso da temperatura de reação com o logaritmo da taxa média de produção de Clorosilanos ($1/T \times \ln \bar{T}_c$) é apresentada na figura IV.1. Observa-se que em baixas temperaturas ($T < 350^\circ\text{C}$) existe uma grande variação de $\ln \bar{T}_c$ caracterizada por uma energia de ativação da ordem de 90 kJ / mol, sugerindo que o evento predominante no controle do processo é a reação química. Por outro lado acima de 350°C ($< 1,6 \cdot 10^{-3}$) a taxa de produção apresenta-se menos sensível às variações de temperatura, com uma energia de ativação da ordem de 9 kJ / mol que pode ser associada à difusão gasosa como o fator de maior influência na limitação da reação. Este resultado pode ser também analisado, pelo efeito da vazão de HCl sobre a taxa média de produção de Clorosilanos (\bar{T}_c) como mostra a figura III.5, onde se observa a tendência de uma maior influência da vazão de HCl para maiores temperaturas.

Observou-se a formação de Triclorosilano em maiores proporções que o Tetraclorosilano, para todas as condições experimentais investigadas, como mostra as figuras III.2 e III.4. Este resultado contraria as previsões termodinâmicas para as reações concorrentes entre Silício e HCl, como se apresenta na figura IV.2, que indicam no equilíbrio a formação predominante de Tetraclorosilano. Este comportamento pode estar associado a lentidão da reação de formação do Tetraclorosilano a partir do Triclorosilano.

A análise qualitativa do material sólido residual, presente no leito de reação na forma de cinzas após o ataque do Silício, apresentou os mesmos elementos detectados como impurezas no Silício antes da reação como mostrado na tabela III.1. A análise das figuras III.9, III.10 e III.11 evidencia que o ataque

do Silício pelo HCl ocorre preferencialmente com a formação de cavidades. A análise da tabela III.1 por sua vez indica que no interior das cavidades, ocorre uma concentração das impurezas observadas anteriormente, o que pode induzir o efeito de catálise da reação nesta região pelas impurezas presentes no Silício Metalúrgico.

A proposição de que as impurezas do Silício atuam como agentes catalizadores da reação de produção de Triclorosilano também é feita por JOKLIK ⁽¹⁰⁾, que utilizou comparativamente Silício Metalúrgico e Silício de Grau Eletrônico como matérias primas na obtenção de Triclorosilano, como mostrado na tabela IV.1. Com a utilização de Silício de Grau Eletrônico, Joklik obteve em temperatura de 350° uma mistura de Clorosilanos com uma fração em SiHCl_3 de apenas 0,32 enquanto uma mistura com uma fração em SiHCl_3 de 0,68 foi obtida usando Silício Metalúrgico em temperatura de 350°C, esta mesma matéria prima apresentou uma proporção em Triclorosilano de 0,80 para a temperatura de reação de 275°C. Observa-se por estes valores que na utilização de Silício com elevada pureza, o comportamento real do processo aproxima-se da previsão termodinâmica, como mostrado na figura IV.2, existindo a predominância do Tetraclorosilano. Por outro lado, o uso de Silício Metalúrgico permitiu a inversão das proporções dos compostos formados, com resultados similares aos deste trabalho.

O efeito da catálise da reação pelas impurezas presentes no Silício pode ser avaliada pela análise dos resultados de DUDANI ⁽⁹⁾, que utilizou equipamentos similares aos deste trabalho, para efetuar a reação de Silício com HCl, na investigação da influência do Cobre como catalizador da reação. Para tanto DUDANI usou como matéria prima Silício de pureza superior ao utilizado neste trabalho, como mostra a tabela IV.2. No trabalho experimental DUDANI introduziu na câmara de reação, em posição anterior à barqueta com Silício, uma espiral de Cobre que permanece em contato com o fluxo de HCl, com a possível formação do complexo HCuCl_2 ⁽⁹⁾ que de acordo com o autor seria em um composto de ativação do Silício. Conforme mostrado na figura IV.3 pode-se analisar a correlação entre a temperatura de reação e taxa média de consumo de Silício, que está diretamente associada à taxa média de produção de Clorosilanos. Através das curvas A_1 e A_2

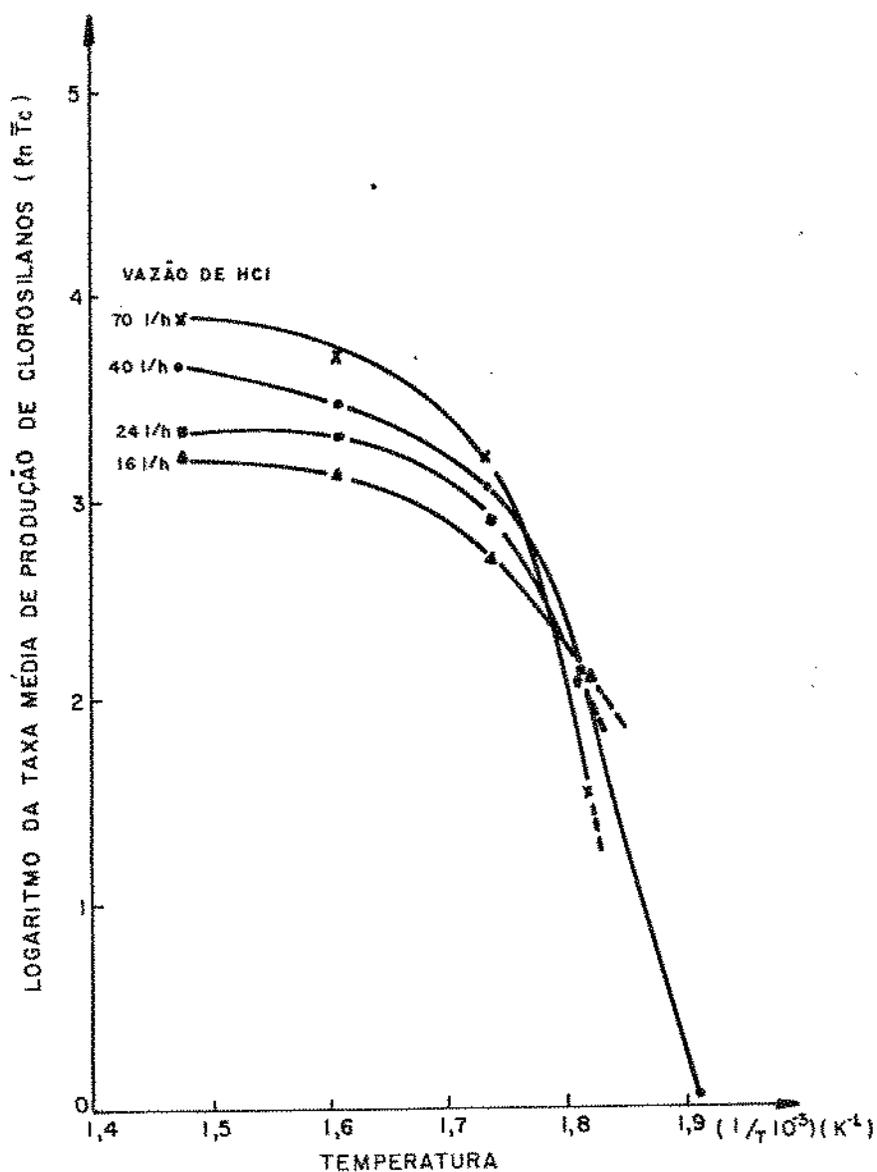


Figura IV.1 - Variação do logaritmo da taxa média de produção de Clorosilanos com o inverso da temperatura (K).

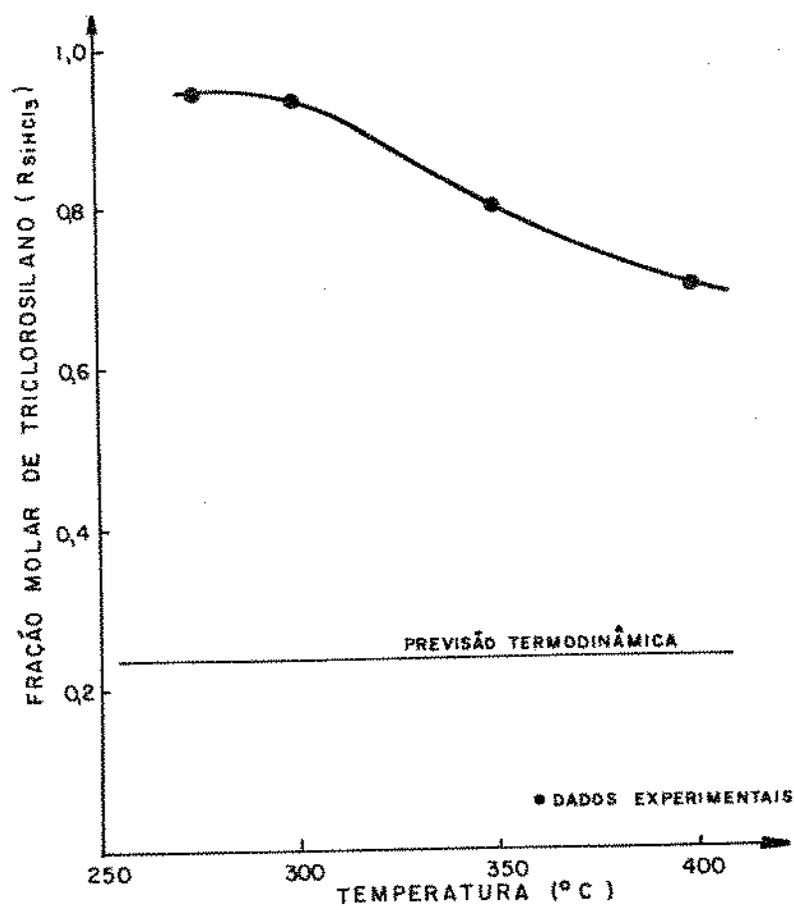


Figura IV.2 - Comparação dos valores da previsão termodinâmica e dados experimentais na produção de Triclorosilano.

PUREZA DO SILÍCIO (%)	PROPORÇÃO MOLAR EM TRICLOROSILANO (R SiHCl ₃)		REF.
	a 275°C	a 300°C	
Previsão Termodinâmica	0,24	0,24	11
99,999	-	0,32	10
99,9	0,80	0,68	10
98,7	0,94	0,90	*

* Valores representativos obtidos neste trabalho para vazões de HCl desde 16 até 70 l/h.

Tabela IV.1 - Variação da proporção molar de SiHCl₃ obtido para diferentes temperaturas e pureza do Silício.

ELEMENTO	DUDANI (%)	ESTE TRABALHO (%)
Si *	99,99	98,7
Fe	0,005	0,54
Mg	0,0002	0,03
Al	0,002	0,38
Ti	0,0005	0,07
Ni	0,0005	0,013
Mn	0,0001	0,034
Ca	0,002	0,21

* Quantidade de Silício obtida por subtração do total de impurezas apresentadas.

Tabela IV.2 - Análise do Silício utilizado como matéria prima comparativamente neste trabalho e por DUDANI.

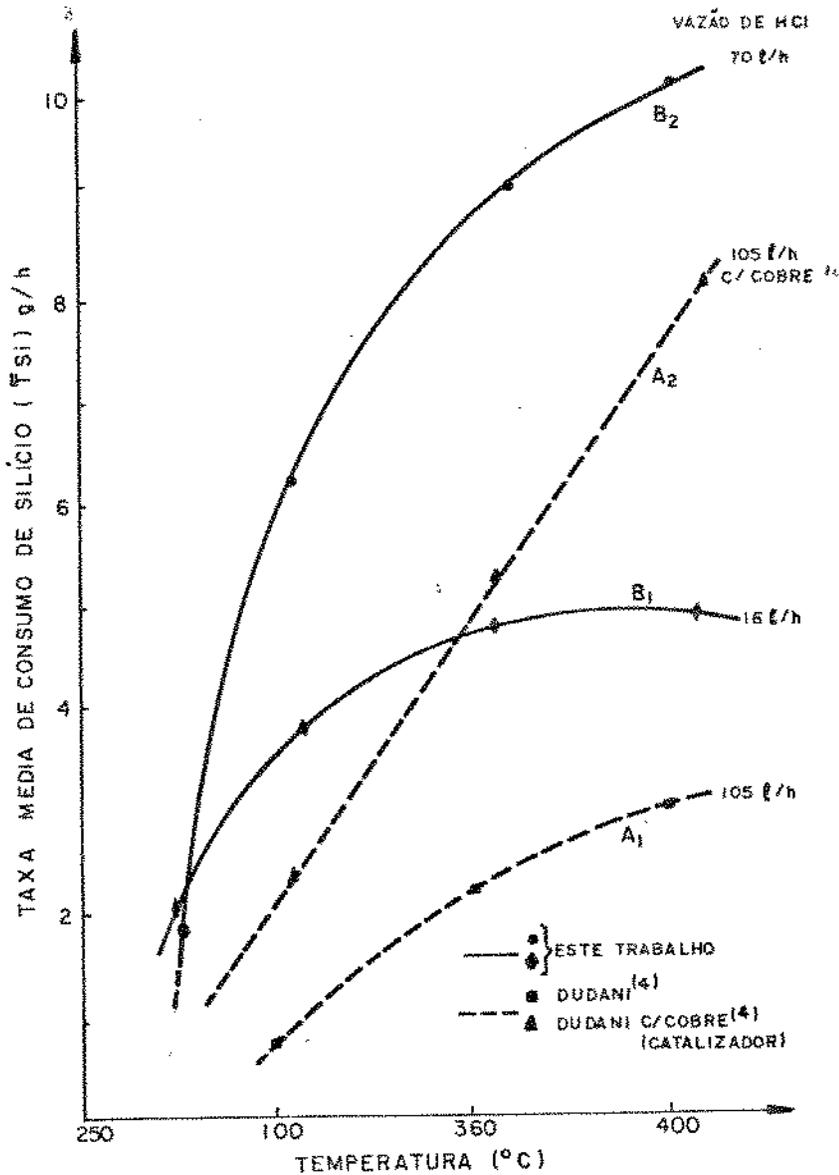


Figura IV.3 - Correlação entre a taxa média de consumo de Silício e a temperatura de reação.

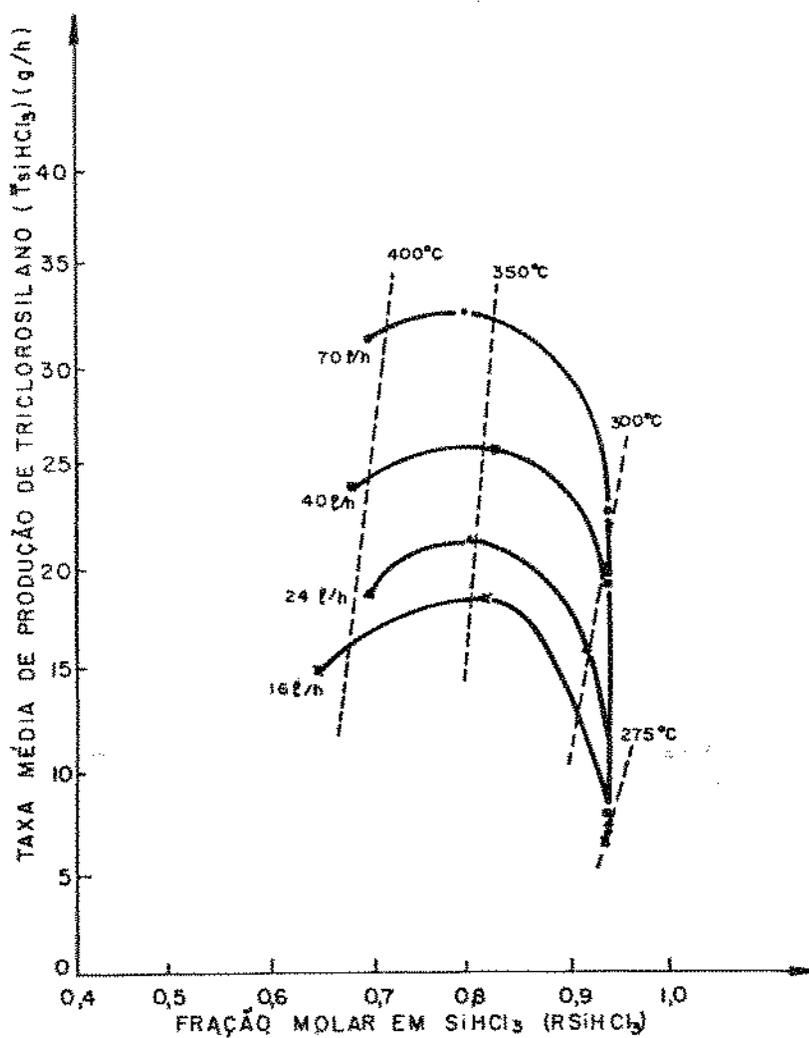
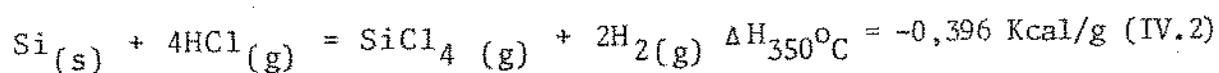
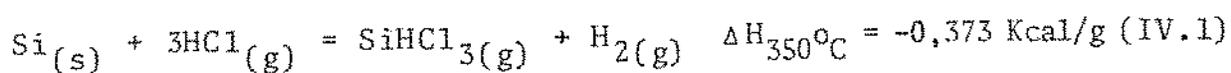


Figura IV.4 - Correlação entre as principais variáveis do processo de obtenção do Triclorosilano.

observa-se maiores níveis de consumo de Silício por hora de reação quando foi utilizado o Cobre como catalizador. Por outro lado comparando-se as curvas A₂ e B₂, apesar da menor vazão de HCl utilizada neste trabalho nota-se a obtenção de maiores taxas de consumo de Silício, que pode estar associado à presença de maior quantidade de impurezas, como mostra a tabela IV.2, evidenciando a possibilidade de uma ação de catálise por parte destas impurezas. É associado também a existência de granulometria menor e mais uniforme do Silício utilizado neste trabalho.

Sob o ponto de vista de otimização das condições operacionais do reator de produção de Triclorosilano, a partir dos resultados obtidos pode-se efetuar a correlação das variáveis conforme mostrado na figura IV.4. Observa-se que temperaturas da ordem de 350°C são as mais indicadas pois apresentam uma taxa de produção de Triclorosilano superior às obtidas em outras temperaturas, para qualquer vazão de HCl no intervalo investigado. A fração de Triclorosilano na mistura obtida nesta temperatura é da ordem de 0,8, independente da vazão de HCl, obtendo-se uma taxa média de produção de SiHCl₃ de 31,0 g/h para uma vazão de 70 l/h de HCl. A figura IV.5 apresenta as condições operacionais representativas da produção de Triclorosilano efetuada nas melhores condições de temperatura e vazão de HCl utilizadas.

A taxa de consumo de energia (447,0 Kcal / h), foi obtida a partir dos dados da figura II.6 e indica, para estas condições de reação e por grama da mistura de Clorosilanos uma taxa de consumo de 10,9 Kcal / g de mistura (SiHCl₃ + SiCl₄) produzida. Este resultado pode ser comparado à energia de formação dos compostos envolvidos, pelas seguintes reações representativas principais:



Observa-se que estas reações de formação de SiHCl_{3(g)} e SiCl_{4(g)} são exotérmicas. Através das taxas de produção destes Clorosilanos na figura IV.5, para a temperatura de 350°C, pode-se estimar a taxa de geração de energia pela própria reação de

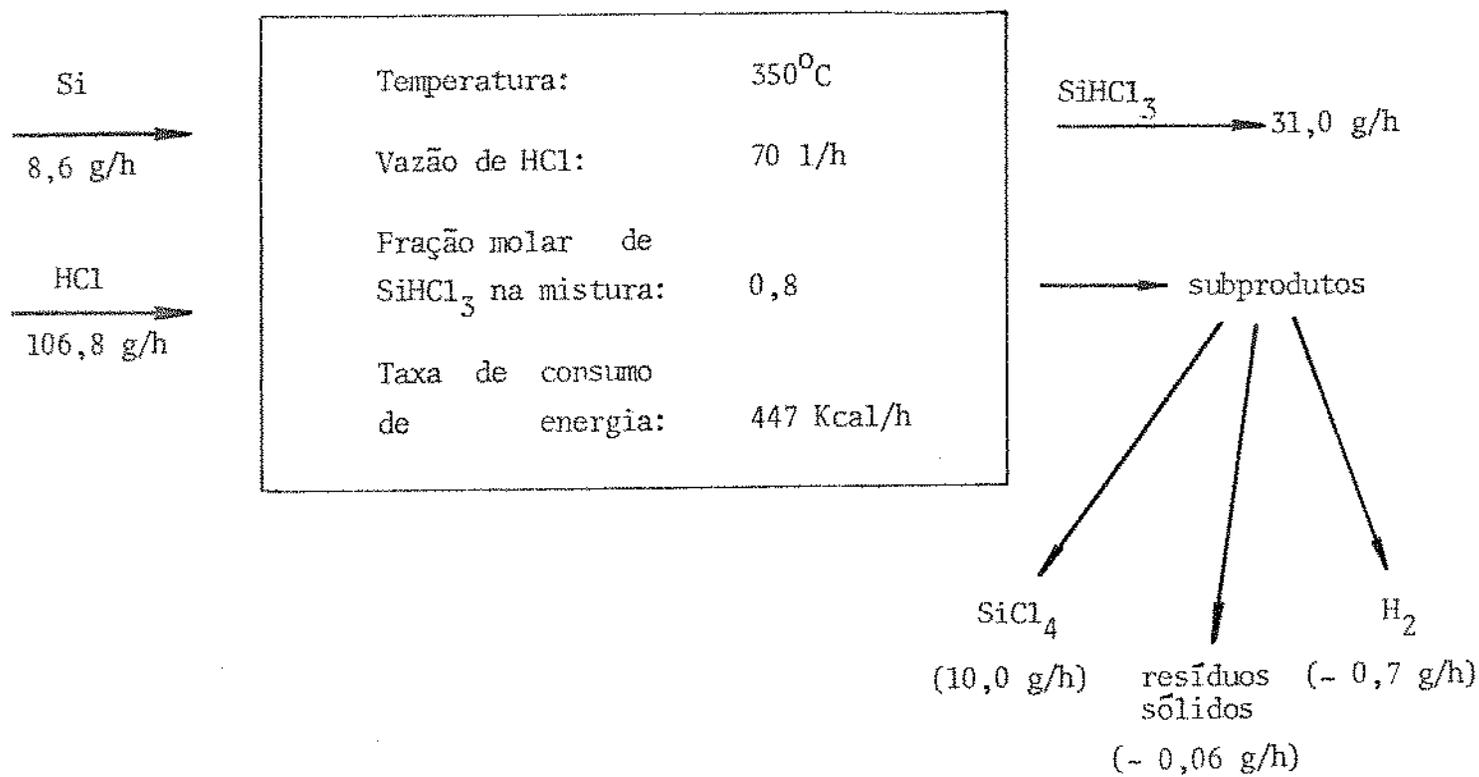


Figura IV.5 - Condições operacionais representativas da produção de Triclorosilano.

0,38 Kcal / g de mistura (15,5 Kcal/h) para misturas cuja fração molar seja de 0,8 em Triclorosilano. Estes valores podem ser confrontados com a taxa de energia consumida no processo nestas mesmas condições, de 10,9 Kcal / g de mistura (447 Kcal/h), evidenciando-se que as perdas de calor para o ambiente são muito maiores que a energia gerada pela reação, nas condições utilizadas.

IV.2 - Desempenho Operacional das Colunas de Destilação.

A destilação dos Clorosilanos com a utilização de uma taxa de refluxo de 4,5:1 permitiu a obtenção de Triclorosilano com pureza, sempre maior que 90% em uma única operação de destilação para misturas com diferentes proporções iniciais como mostrado na tabela III.2. Os resultados permitem utilizar o método de McCabe-Thiele (14-16) para a avaliação do número de pratos teóricos (NPT), pelo método gráfico apresentado na figura I.7.

A figura IV.6 apresenta a determinação típica do NPT a partir dos resultados obtidos, pela utilização do método de McCabe-Thiele. Este procedimento aplicado aos resultados da tabela III.2, possibilitou a avaliação do NPT para a destilação de misturas com diferentes composições de partida, conforme a tabela IV.3.

Comparando-se os valores obtidos (tabela IV.3), a coluna B apresentou maior eficiência na separação, que é caracterizada pelo maior número de pratos teóricos do que a coluna A. Como o empacotamento das colunas foram similares, bem como a taxa de refluxo utilizada foi a mesma, este comportamento pode ser associado à existência do condensador de refluxo na coluna B como mostra a figura II.10.

Wiberg (20) indica para uma melhor separação de misturas binárias, onde a diferença dos pontos de ebulição dos compostos seja da ordem de 20°C (o que ocorre entre SiHCl_3 e SiCl_4), a conveniência de se utilizar colunas com um número mínimo de 20 pratos teóricos. Este valor pode ser comparado ao número de pratos teóricos caracterizados para a coluna A (NPT = 6) e para a coluna B (NPT = 9).

Para aumentar a eficiência de separação pode-se modifi

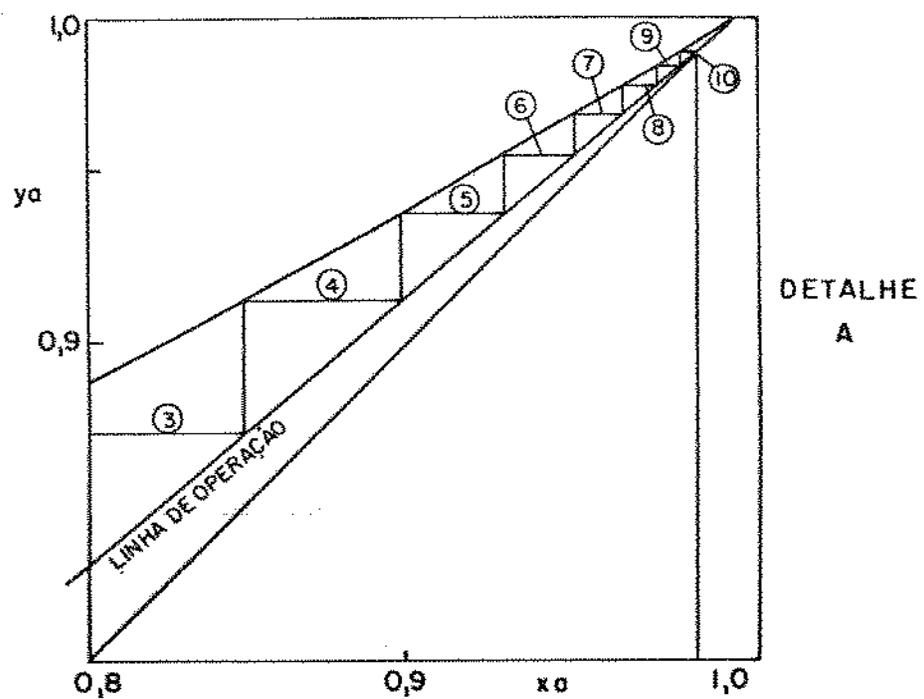
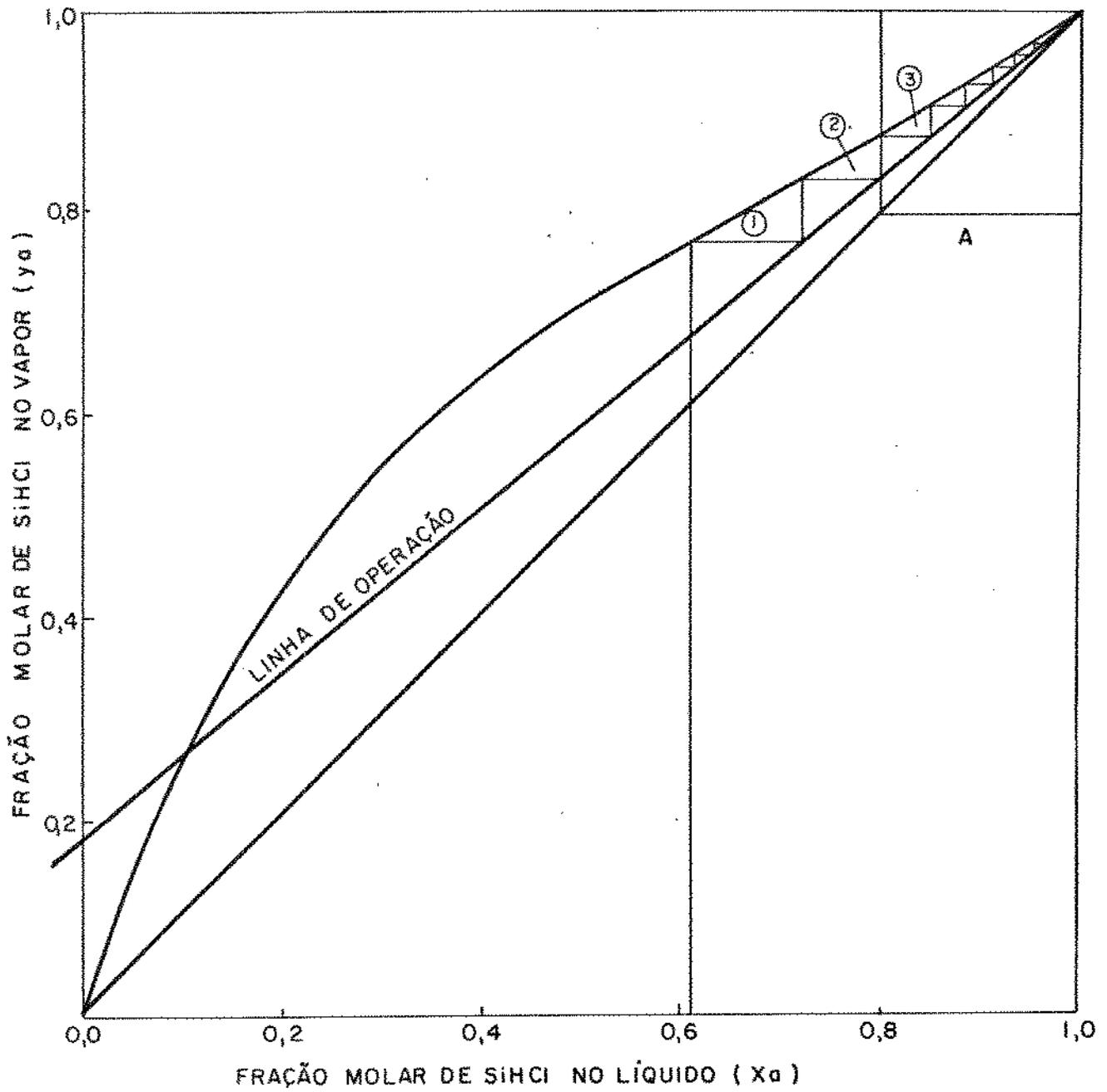


Figura IV.6 - Determinação típica do número de pratos teóricos, através do método de McCabe-Thiele.

COLUNA	TAXA DE REFLUXO	NÚMERO MÉDIO DE PRATOS TEÓRICOS
A	4,5:1	6
B	4,5:1	9

Tabela IV.3 - Avaliação do número de pratos teóricos para as colunas de destilação utilizadas.

TIPO DE EMPACOTAMENTO	AEPT (cm) *
Pérolas de vidro	2,5
Hélices de vidro	2,8
Tela metálica	1,4
Sem empacotamento (tubo aberto)	17,1
Sem empacotamento (VIGREUX)	14,8

* Altura Equivalente de Prato Teórico
(número de pratos teóricos / cm)

Estes valores foram obtidos à pressão atmosférica, sob refluxo total usando como mistura binária Tetracloreto de Carbono-Benzeno.

Tabela IV.4 - Comparação dos valores de AETP para vários tipos de empacotamentos utilizados em colunas de destilação (16).

car as dimensões da coluna, preferencialmente aumentado a altura, pois colunas com diâmetros relativamente grandes não são favorecidas, devido a tendência de segregação do líquido nas paredes evitando-se o seu espalhamento pelo empacotamento, o que prejudica a separação da mistura. Esta situação pode ser contornada pela utilização de empacotamentos cujo diâmetro sejam no máximo igual a $1/8$ do diâmetro da coluna ⁽²¹⁾. A utilização de empacotamentos de pequenos diâmetros, podem acarretar problemas de separação das misturas devido à retenção de grande quantidade de líquido condensado nos espaços do empacotamento (Holdup), evitando-se o fluxo normal de vapor e líquido, apesar deste tipo de empacotamento possuir uma grande área de contato líquido-vapor.

Dentre os vários tipos de empacotamento utilizados, as pérolas de vidro de maneira geral apresentam um bom desempenho nas operações de destilação. A tabela IV.4 ⁽¹⁶⁾ mostra diferentes tipos de empacotamentos, avaliados pela altura equivalente de um prato teórico (AEPT), onde observa-se os valores relativos ao empacotamento com pérolas de vidro, comparativamente a outros materiais utilizados, obtidos para uma mesma mistura e equipamentos.

A avaliação do desempenho das colunas de destilação neste trabalho, foi efetuada no sentido da separação dos Clorosilanos obtidos como formando uma mistura binária de Triclorosilano (SiHCl_3) e Tetraclorosilano (SiCl_4), que são os principais produtos da reação de Silício com HCl. Na situação real existe a presença de outros compostos, mas devido às baixas concentrações na mistura a sua interferência no processo de separação da mistura é mínima.

Outros compostos podem estar presentes nas misturas produzidas, como o Diclorosilano (SiH_2Cl_2) ^(7,11), além de substâncias formadas a partir das impurezas contaminantes do Silício como mostrado nas tabelas I.2 e II.1. Durante a destilação estes componentes da mistura, presentes em menor quantidade também se distribuem entre o destilado e os resíduos da destilação.

A caracterização por medidas elétricas, do Triclorosilano purificado por destilação, conforme os resultados da tabela III.4, mostraram uma elevada pureza deste composto, indicando que as impurezas possivelmente presentes foram eliminadas pela destilação.

Em adição à destilação, pode-se utilizar outros métodos para a purificação do Triclorosilano principalmente na eliminação das impurezas eletricamente ativas, tais como o Boro e Fósforo, através da utilização de agentes complexantes ^(21,22) ou por técnicas de Adsorção ⁽²³⁾. A ação dos agentes complexantes consiste na reação das impurezas, como por exemplo o Tricloreto de Boro (BCl_3) com substâncias que contenham pares de elétrons não emparelhados (lone pair), formando complexos de baixa volatibilidade, que durante a destilação permanecem retidos no resíduo. A tabela IV.5 ^(21,22) apresenta algumas substâncias complexantes indicadas para a eliminação de Boro do Triclorosilano; outros complexantes, como por exemplo o Pirrolidino - di-Tiocarbamato de Sódio são utilizados na remoção de Boro e Fósforo, sendo também eficientes na eliminação de outros elementos como Cálcio, Alumínio, Titânio, Cobre, Magnésio e Ferro ⁽²²⁾. O uso dos agentes complexantes pode ser efetuado pela adição na própria carga a ser destilada, ou utilizados em técnicas de Adsorção, onde o SiHCl_3 é transportado na forma de vapor através de colunas preenchidas por material inerte de suporte, impregnadas com as substâncias complexantes. A figura IV.7 apresenta um esquema ilustrativo do tipo de equipamento envolvido na purificação de Triclorosilano por Adsorção.

IV.3 - Caracterização do Triclorosilano.

Todas as fases do processo de produção e purificação do Triclorosilano foram acompanhadas através da Cromatografia Gasosa, que se destacou como um método de análise apropriado na determinação das frações de SiHCl_3 e SiCl_4 . A técnica cromatográfica utilizada neste trabalho pode ainda ser estendida para a caracterização de outros Clorosilanos, como o Diclorosilano, como também na análise de gases.

A caracterização dos gases normalmente utilizados (HCl , H_2 , N_2 , Ar) pode ser efetuada pelo mesmo equipamento, através de algumas modificações como a utilização de colunas específicas e no caso da análise de Hidrocarbonetos residuais deve-se usar um detector de ionização de chama, já que estas impurezas não são detectadas por condutividade térmica.

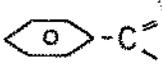
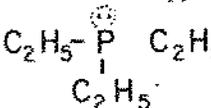
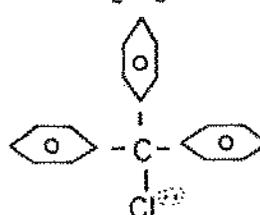
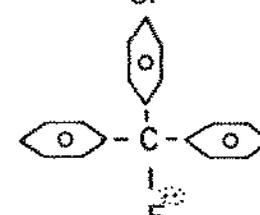
COMPOSTO	FÓRMULA
NITROBENZENO ($C_6H_5NO_2$)	
BENZALDEIDO (C_6H_5CHO)	
DIETIL FOSFINA (C_2H_5) ₂ P	
TRIFENIL CLOROMETAMO (C_6H_5) ₃ C Cl	
TRIFENIL FLUOMETRANO (C_6H_5) ₃ CF	

Tabela IV.5 - Agentes complexantes que podem ser utilizados na purificação do Triclorosilano.

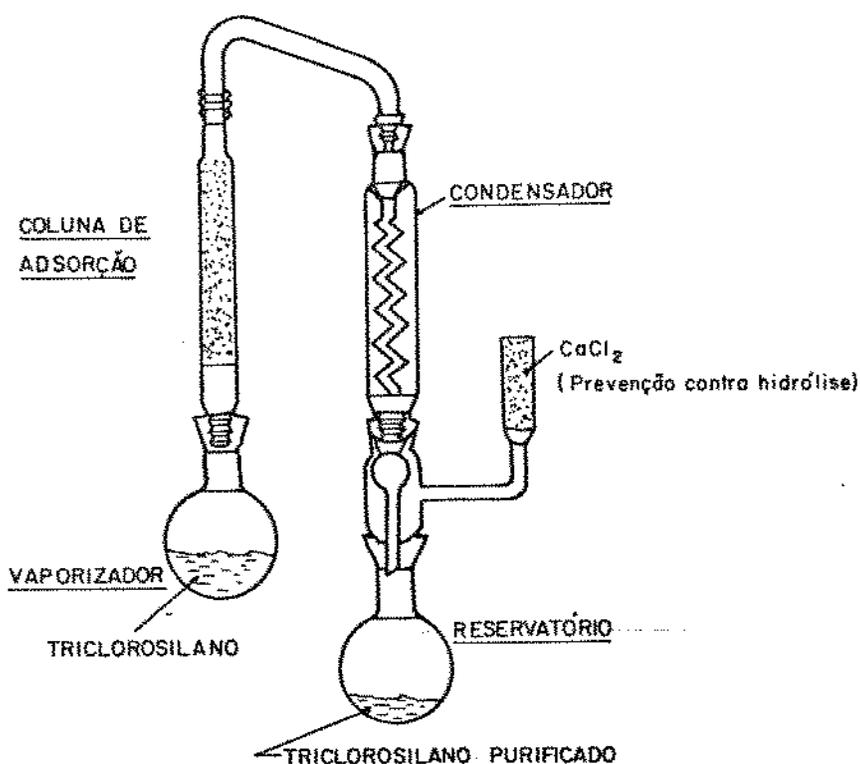


Figura IV.7 - Equipamento utilizado na purificação do Triclorosilano por Adsorção (23)

Por outro lado na análise de Triclorosilano com elevada pureza, especialmente a nível de grau eletrónico, os métodos analíticos convencionais não permitem a detecção dos baixos níveis de impurezas eletricamente ativas, como mostrados na tabela I.3 ⁽⁴⁾. Desta forma caracterizou-se o Triclorosilano purificado, por medidas das propriedades elétricas efetuadas na camada de Silício depositada por epitaxia a partir deste composto, que apresentou uma resistividade de $32 \Omega \cdot \text{cm}$ do tipo-n conforme mostrado na tabela III.4.

O caráter n do Silício observado indica a presença provável de Fósforo e outros elementos do grupo V da Tabela Periódica, como impurezas predominantes, que podem ser provenientes dos equipamentos de epitaxia, como também do sistema experimental utilizado. O nível de resistividade obtido ($32 \Omega \cdot \text{cm}$) indica uma pureza elevada e pode-se esperar que o Triclorosilano produzido possui características adequadas para a preparação de alguns dispositivos eletrónicos.

O método mais indicado para a caracterização do Triclorosilano com pureza de Grau Eletrónico, como esquematizado na figura IV.8, envolve a deposição do Triclorosilano sobre substratos do próprio Silício, formando barras de material policristalino, que são submetidos à Fusão Zonal, para a obtenção de monocristais ⁽³⁾. Quando a Fusão Zonal é realizada em vácuo as medidas de resistividade permitem a determinação do nível de Boro contido no Silício, já que as outras impurezas foram arrastadas e/ou evaporadas no processo de preparação do monocristal. As medidas de resistividade elétrica e caráter p/n nos monocristais de Silício obtidos pela Fusão Zonal em atmosfera inerte, permitem a determinação do tipo e quantidade relativa de portadores majoritários. Estas duas medidas combinadas, resultam na avaliação global da quantidade de doadores e aceitadores no Silício produzido ⁽³⁾.

IV.4 - Condições Básicas para o Aprimoramento dos Processos.

Na obtenção de Triclorosilano a partir de Silício Metálico e HCl, para as condições experimentais utilizadas, caracterizou-se uma temperatura ótima de operação ($\sim 350^\circ\text{C}$) que

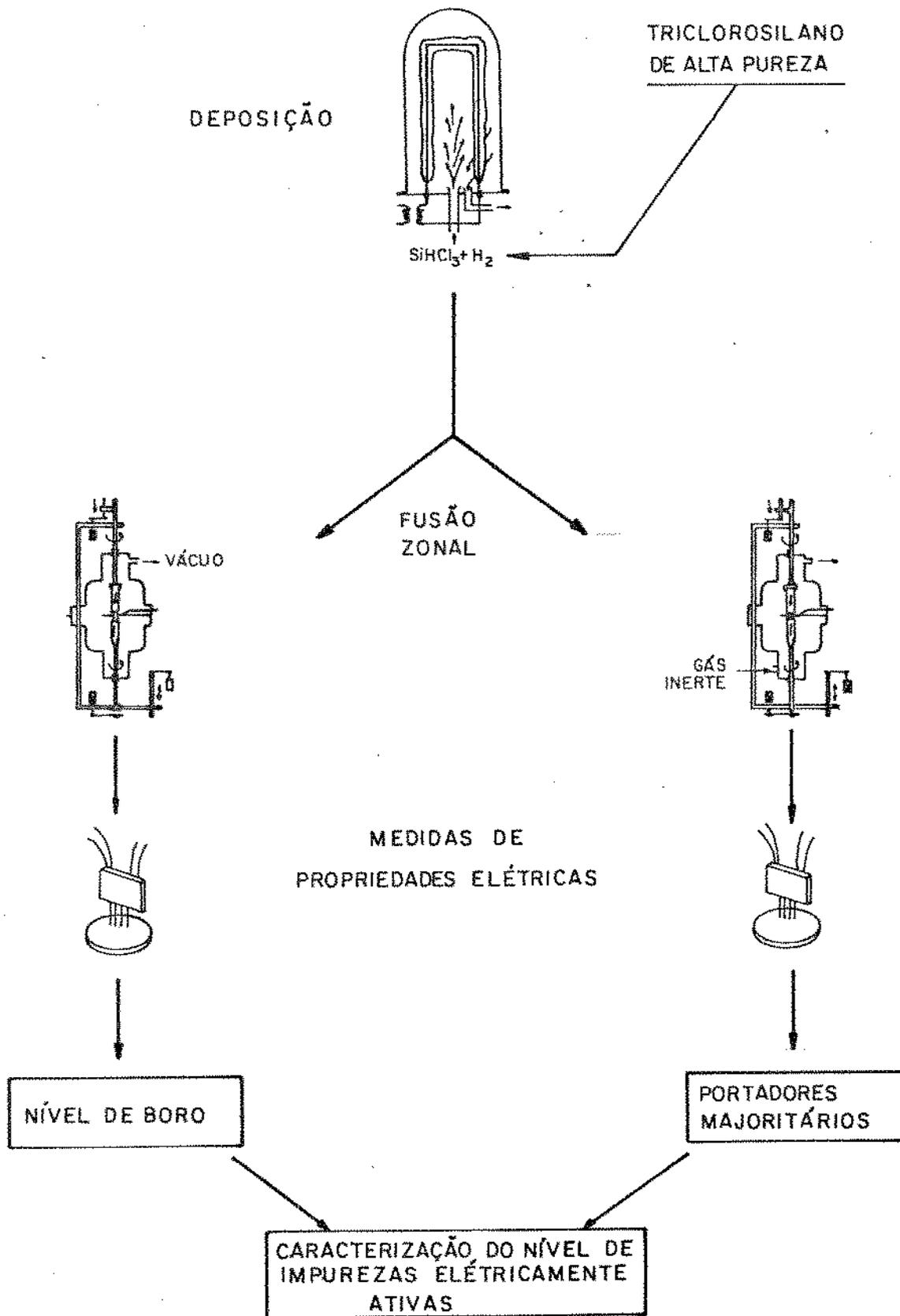


Figura IV.8 - Esquema do método mais indicado para a caracterização do Triclorosilano de alta pureza.

indica um compromisso entre a taxa de produção da mistura de Clorosilanos e a fração molar de Triclorosilano. Para a obtenção de SiHCl_3 em taxas de produção mais elevadas que às observadas neste trabalho, usando-se reatores com geometria similar, pode-se esperar que sejam fatores favoráveis: o aumento da vazão de HCl, gerando maior turbulência e contribuindo para a renovação de reagentes no leito de reação; a diminuição da granulometria do Silício e o aumento da porosidade do leito, que permitiriam uma maior área de contato dos reagentes; além do aumento das dimensões da barqueta de reação, induzindo maior área de reação. O efeito da catálise pode ser melhor investigado devendo-se esperar a possibilidade de obtenção de maiores taxas pela influência destes compostos até determinado grau de adição.

A utilização de reator vertical para a produção de Triclorosilano pode ser opção ideal para os níveis de produção de 1 kg / hora. Por outro lado, pode-se também utilizar reatores de Leito Fluidizado, que envolvem uma interação gás-sólido muito mais acentuada e grande área de reação, propiciando escalas de produção mais elevadas.

Um aspecto a ser salientado é o balanço de calor envolvido no processo, que pode-se apresentar em diferentes formas de acordo com a escala de produção dos Clorosilanos. O calor gerado na reação, para baixas taxas de produção, como no presente trabalho, é desprezível quando comparado ao calor necessário para a manutenção da temperatura de reação, devido as grandes perdas de calor para o ambiente. Para taxas de produção mais elevadas, pode ocorrer, devido a exotermia das reações, uma preponderância do calor gerado pela reação sobre as próprias perdas do processo. Neste caso é necessário a utilização de sistemas de controle da temperatura através de componentes tanto de aquecimento (especialmente para iniciar a reação) e componentes de refrigeração para manter a temperatura em intervalos determinados.

Para a investigação da produção de Triclorosilano em escala piloto, pode-se considerar uma taxa média de produção de 1 Kg / hora, em corridas de 10 horas, uma quantidade apropriada. A grande duração das corridas induz a utilização de controles automáticos para a temperatura, vazão de gases, bem como a utilização de sistemas mais elaborados de condensação, além de sistemas apropriados para o tratamento dos gases residuais.

Na purificação do Triclorosilano efetuada em maiores escalas por colunas de destilação fracionada, existe a necessidade de se desenvolver equipamentos que operem em regime contínuo, com a utilização de múltiplas colunas, que permitam a obtenção do Triclorosilano com alta pureza, bem como a recuperação do principal sub-produto, o Tetraclorosilano com pureza compatível, que possa ser também utilizado na indústria eletrônica, em processos de deposição epitaxial de Silício. Na purificação dos Clorosilanos é interessante investigar a utilização de agentes complexantes na retenção das impurezas críticas (Boro e Fósforo), bem como o emprego de técnicas de Adsorção como alternativa na eliminação dos elementos eletricamente ativos.

A ampliação do número de substâncias caracterizadas por Cromatografia Gasosa, especialmente a detecção suplementar de Diclorosilano, é um fator muito importante na análise dos Clorosilanos, bem como deve-se salientar a conveniência da caracterização dos gases utilizados direta ou indiretamente no processo (HCl, N₂, Ar, H₂, ...) como uma maneira de controlar e melhorar as técnicas de purificação utilizadas.

Para a caracterização de Triclorosilano de Grau Eletrônico, torna-se conveniente o domínio dos métodos de análise por medidas de parâmetros elétricos em monocristais de Silício. Para tanto, pode-se indicar a deposição de Silício policristalino e posterior obtenção de monocristais por Fusão Zonal, como o método mais indicado para a preparação das amostras.

Deve-se salientar que os sistemas envolvidos no processamento do Triclorosilano para a produção deste composto com pureza de Grau Eletrônico, devem ser construídos com materiais compatíveis e de alta qualidade ⁽⁹⁾, para evitar contaminações dos produtos com elevada pureza. Apresentam-se como mais adequados o Aço Inoxidável, para componentes estruturais, Teflon em conexões válvulas e tubulações flexíveis, além do Quartzo em componentes onde sua fragilidade não seja um fator limitante.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos neste trabalho permite que sejam apresentados as seguintes conclusões:

- (a) Nas condições experimentais utilizadas para a obtenção de Triclorosilano, maiores temperaturas de reação propiciaram o aumento da taxa média de produção da mistura de Clorosilanos associada a uma redução da proporção de Triclorosilano contido. O aumento da vazão de HCl, por sua vez também promoveu o aumento da taxa de produção dos Clorosilanos, não influenciando significativamente sobre a produção de Triclorosilano na mistura. Desta maneira, nas condições investigadas experimentalmente, observa-se como condições mais indicadas a temperatura de 350°C e vazão de HCl de 70 l/h, obtendo-se uma taxa média de produção de Clorosilanos de 41g/h contendo uma fração molar de 0,8 em Triclorosilano.
- (b) A utilização de Silício de Grau Metalúrgico como matéria prima na produção de Triclorosilano é aconselhável, devido as altas taxas de produção associadas, bem como pela disponibilidade do produto.
- (c) Através da destilação fracionada, utilizando-se uma taxa de refluxo de 4,5:1, em colunas de 6 a 9 pratos teóricos, promoveu-se respectivamente a separação dos Clorosilanos e a purificação do Triclorosilano. Após a destilação por operações sucessivas (três) o Triclorosilano apresentou uma elevada pureza caracterizada por resistividade de 32 cm, tipo-n, que indica a possibilidade da utilização deste composto na preparação de alguns dispositivos eletrônicos.
- (d) A utilização da Cromatografia Gasosa na caracterização dos Clorosilanos, é uma ferramenta indispensável nos processos de produção e purificação do Triclorosilano, principalmente nas análises em linha de produção.

(e) Este trabalho apresenta a viabilidade de se desenvolver a produção e subsequente purificação do Triclorosilano com elevada pureza, contribuindo para a elaboração destes processos em escala piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HUNT, L.P., et al // Production of Solar Grade Silicon from Purified Metallurgical Silicon // In: Proceedings of the Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, IEEE Inc., vol. 11, p. 125-9, 1976.
- (2) CHU, T.L., et al // Solar Cells from Zone-Refined Metallurgical Silicon // J. Electrochem. Soc.: Solid - State Science and Technology, vol. 125, nº4, p. 595-7, 1978.
- (3) CROSSMAN, L.D. and BACKER, J.A., //Polysilicon Technology// In: Proceedings of the Third International Symposium on Silicon Materials Science - Semiconductor Silicon 77 // Princeton, N.J., The Electrochem. Soc.// vol. 77, nº 2, p. 18-31, 1977.
- (4) HUNT, L.P. //Low-Cost, Low Energy Process for Producing Silicon //, ibid. vol. 77, nº2, p. 803-19, 1977.
- (5) HERRICK, C.S. and KRIEBLE, J.G. // High-Purity Silicon from an Iodide Process Pilot Plant. // J. Electrochem. Soc., vol. 107, nº2, p. 111-7, 1960.
- (6) SHASKHOV, Y.M. // Chemical Methods of Making Pure Germanium and Silicon; trad. by BRADLEY, J.E.S. // The Metallurgy of Semiconductors// Consultants Bureau, N.Y., cap. 3, p. 27-30, 1961.
- (7) STILLWELL, W.D. and BOOTH, H.S., // Triclorosilane // J. Am. Chem. Soc., vol. 56, p. 1529-30, 1934.
- (8) HERRMANN, H.; HERZER, H. and SIRTLE, E. // Modern Silicon Technology. // Wiesbaden, Friedrich Vieweg and Sohn, 1975.
- (9) DUDANI, P.G. and PLUST, H.G. // A Simplified Method for

Preparation of very Pure Silicochloroform // Nature, vol. 194, p. 85-6, 1962.

- (10) JOKLIK, J. et al // Effect of Reaction Conditions on the Direct Synthesis of Trichlorosilane // Chem. Prum., vol. 25, n°6, p. 289-91, 1975.
- (11) HUNT, L.P. // Feasible Reactions for Synthesis of Silicon as Determined by a Thermodynamic and Economic Screening Process // In: Proceedings of the twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, IEEE Inc. vol. II, p. 259-69, 1976.
- (12) HUNT, L.P.; SIRTLE, E. and SAWER, D.A. // High Temperature Reactions in the Silicon-Hydrogen-Chlorine System // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, vol. 121, n°7, p. 919-25, 1974.
- (13) WEAST, R.C. // CRC Handbook of Chemistry and Physics // 58th ed., CRC PRESS INC., USA, 1977.
- (14) McCABE, W.L. and THIELE, E.W. // Graphical Design of Fractionating Columns // Ind. and Eng. Chem. vol. 17, n° 6, p. 605-11, 1925.
- (15) GLAZEBROOK, A.L. and WILLIAMS, T.E. // Distillation // in Technique of Organic Chemistry, WEISSBERGER, A. (ed.), 2^o ed., cap. 2, Interscience Publishers, Inc., New York, 1965.
- (16) CAMPBELL, R.D. // Fractional Distillation // J. Chem. Ed., vol. 39, n°7, p. 348-53, 1962.
- (17) KANE, P.F. and LARRABEE, G.B. // Characterization of Semiconductor Materials // Mc Graw Hill Book, U.S.A., 1970.
- (18) SZÉKELY, T. et al // On Some Problems Concerning the Gas Chromatographic Analysis of Methylchlorosilanes // Acta Chim. Hung., vol. 37, p. 37-51, 1963.

- (19) DUCHEMIN, J.P. // Étude des Processus de Dépôt de Silicium em Phase Gazeuse // Revue Tech. Thonson-CSF, vol. 9, n°1, p. 40-8, 1977.
- (20) WIBERG, K.B. // Laboratory Technique in Organic Chemistry// Cap. 1, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1960.
- (21) TREYBAL, R.E. // Mass Transfer Operations // McGraw - Hill Book Comp., Tokyo, 1955.
- (22) Inlaterra, P.I. n° 834,380 // A Method of Producing Purified Silicon Halide // , 1960 (Patente).
- (23) Inlaterra, P.I. n° 906,617 // Process for Highy Purifying Liquid or Gaseous Organic or Inorganic Silicon Compounds //, 1962. (Patente).
- (24) Inlaterra, P.I. n° 893, 495 // A Method of Purifying Silane or Clorinated Silanes //, 1962. (Patente)
- (25) PRAUSNITZ, J.M. // Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria // Prentice Hall Inc., U.S.A., 1969.
- (26) WACKER CHEMITRONIC, // Clorosilanes // paper n° 2.989.7611 Burghausen, Al. Ocidental.
- (27) ROCHOW, E.G. // The Chemistry of Silicon // Pergamon Press, U.S.A., 1973.

Sugestões para Futuros Trabalhos

Da análise dos resultados do presente trabalho deve-se salientar a necessidade das seguintes linhas de pesquisa que são de extrema importância na produção de Triclorosilano de Grau Eletrônico:

- a) Desenvolvimento de um reator vertical para a produção de Triclorosilano, com capacidade da ordem de 1 Kg/h.

- b) Desenvolvimento de sistema de purificação de Triclorosilano por destilação contínua, utilizando-se agentes complexantes e métodos de adsorção como alternativas de purificação.

- c) Desenvolvimento de sistema de produção e armazenamento sob pressão de Cloreto de Hidrogênio.

ANEXO I

DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA LÍQUIDO - VAPOR DA MISTURA DE
TRICLOROSILANO E TETRACLOROSILANO E A APLICAÇÃO
DO MÉTODO DE McCABE-THIELE

a. Determinação do diagrama líquido - vapor da mistura, Tricloro silano e Tetraclorosilano.

Nas misturas reais a pressão de vapor parcial de um componente não depende simplesmente da sua fração molar e da pressão de vapor dos componentes puros, mas também da natureza das moléculas que formam a mistura e que são descritos em termos de coeficientes de atividade como indica a derivação da lei de Raoult:

$$y_i p = \bar{p}_i = \gamma_i x_i p_i \quad (\text{A.1})$$

onde:

- y_i = fração molar da substância i no vapor
- x_i = fração molar da substância i no líquido
- p = pressão total do sistema
- \bar{p}_i = pressão parcial da substância i
- p_i = pressão de vapor da substância i pura
- γ_i = coeficiente de atividade da substância i

O coeficiente de atividade (γ) é calculado pela equação A.1 somente quando temos valores de x_i e y_i ou recorrendo para a seguinte expressão (25):

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 [\alpha_1 - \alpha_2]^2 \quad (\text{A.2})$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 [\alpha_1 - \alpha_2]^2 \quad (\text{A.3})$$

e:

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (\text{A.4})$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (\text{A.5})$$

onde:

α_i = parâmetro de solubilidade de i
 v_i = volume molar do líquido i

O parâmetro de solubilidade α é determinado pela expressão de Hildebrand como indica a expressão abaixo (13):

$$\alpha = \left(\frac{d (\Delta H_v - RT)}{M} \right)^{1/2} \left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right]^{1/2} = [H] \quad (\text{A.6})$$

onde:

d = densidade
 ΔH_v = calor de vaporização
 R = constante dos gases
 T = temperatura absoluta
 M = massa molecular

Com os dados disponíveis na literatura (26), calcularam-se os seguintes valores:

$$\alpha_{\text{SiHCl}_3} = 21,47 \text{ H}$$

$$\alpha_{\text{SiCl}_4} = 19,96 \text{ H}$$

O volume molar \bar{v} é obtido pela razão da massa molecular (M) e a densidade (d) que para os compostos envolvidos apresentou os seguintes valores:

$$V_{\text{SiHCl}_3} = 101,45 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$V_{\text{SiCl}_4} = 114,79 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

com os dados de α e v substituídos nas equações A.2, A.3 e em A.1, com valores de p_i consultados na bibliografia⁽²⁷⁾, foi construído o gráfico do equilíbrio líquido - vapor que é mostrado na figura A.1.

b. Aplicação do método de McCabe-Thiele (14-16)

A figura A.1 mostra o diagrama de equilíbrio líquido - vapor do sistema Triclorosilano e Tetraclorosilano, qualquer ponto sobre a curva representa o equilíbrio de vaporização, a linha $x = y$ traçada como referência, representa a vaporização ou condensação total, sob regime de refluxo total.

O balanço de material na coluna de destilação sob regime de refluxo total é dado pela relação entre o número de moles do líquido destilado (D), o número de moles da mistura de retorno da coluna (L) e o número de moles da mistura que entra na coluna (V) através da equação abaixo, ocorrendo então a condensação total:

$$L + D = V \quad (\text{A.7})$$

O balanço de material do componente A (componente mais volátil, SiHCl_3) em algum ponto da coluna é dado por:

$$L_A + D_A = V_A \text{ ou } x_L L + x_D D = yV \quad (\text{A.8})$$

onde:

- L_A = número de moles de A no líquido condensado
- D_A = número de moles de A destilado
- V_A = número de moles de A no vapor que entra na coluna
- x_L = fração molar de A no líquido condensado
- x_D = fração molar de A no líquido destilado
- yV = fração molar de A no vapor que entra na coluna

Desta maneira $x = y$ é uma linha de operação sob refluxo total. Quando $D \neq 0$ e $x = y$ a equação A.8 torna-se a linha

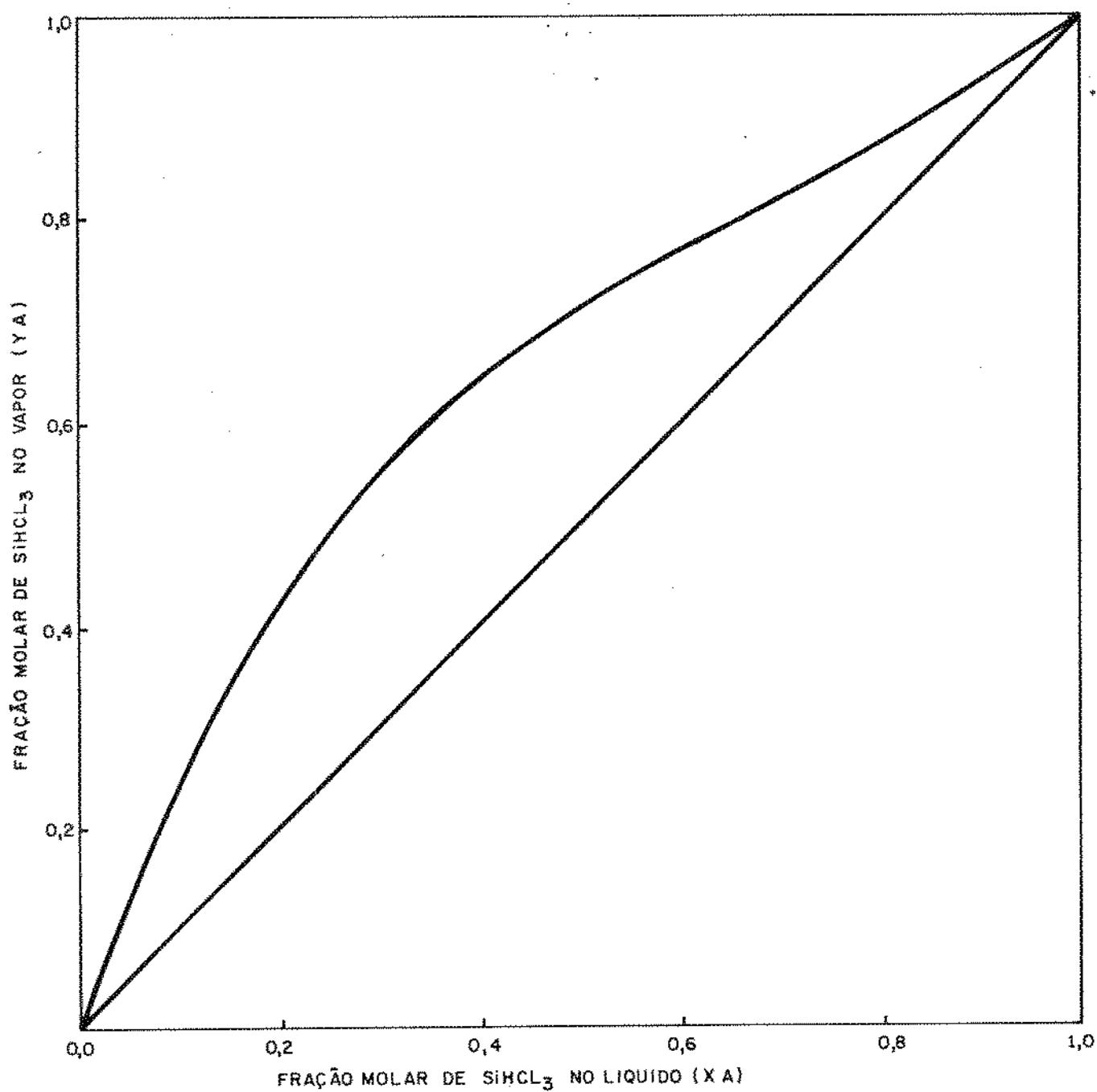


Figura A.1 - Equilíbrio líquido-vapor da mistura de Tricloro silano e Tetraclorosilano.

de operação. Rearranjando a equação A.8 temos:

$$y = x \left(\frac{L}{V} \right) + \left(\frac{x_D D}{V} \right) \quad (\text{A.9})$$

A taxa de refluxo é definida pela expressão:

$$R_f = \frac{L}{D} \quad (\text{A.10})$$

Combinando as equações A.7 e A.9 temos:

$$y = x \left(\frac{L/D}{(L+D)/D} \right) + x_D \left(\frac{D/D}{(L+D)/D} \right) \quad (\text{A.11})$$

Usando a definição da taxa de refluxo, dada pela equação A.10 e substituindo na equação A.11 temos:

$$y = x \left(\frac{R_f}{R_f + 1} \right) + \left(\frac{x_D}{R_f + 1} \right) \quad (\text{A.12})$$

Onde x é a fração molar de A na fase líquida e y é a fração molar de A na fase vapor. Desta forma, a linha de operação será uma reta de inclinação $R_f / (R_f + 1)$ e intersecção $x_D / (R_f + 1)$. É conveniente determinar o ponto no qual a linha de operação intersepta a linha $x = y$ pois neste ponto $x_D = x = y$, como visto nas equações A.7 e A.8, este ponto e a intersecção $y = x_D / (R_f + 1)$ definem a linha de operação. Uma análise gráfica de uma destilação pelo método de McCabe-Thiele é apresentada na figura I.7, do capítulo I. Onde a linha escalonada, que une o ponto correspondente à fração molar do líquido no vaporizador ao ponto que representa a fração molar do destilado (x_D), representa em cada degrau a determinação de um prato teórico. A razão entre a altura do empacotamento da coluna e o número de pratos teóricos (NPT), determina-se a altura equivalente de um prato teórico (AETP) medido em centímetros (cm). Observa-se porém que o número de pratos de uma coluna, é o número de pratos teóricos determinados pelo procedimento de McCabe-

Thiele, menos um relativo ao vaporizador, já que representa um prato teórico a operação vaporização condensação que se aí se observa.