

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 695**

51 Int. Cl.:
C01B 33/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08155254 .9**
96 Fecha de presentación: **28.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **1990314**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN CONTINUA DE UN GRANULADO DE SILICIO
POLICRISTALINO MUY PURO.**

30 Prioridad:
04.05.2007 DE 102007021003

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2012

73 Titular/es:
**WACKER CHEMIE AG
HANNS-SEIDEL-PLATZ 4
81737 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:
**Weidhaus, Dieter;
Hauswirth, Rainer y
Hertlein, Harald**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 376 695 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción continua de un granulado de silicio policristalino muy puro

Por medio de numerosas publicaciones y patentes se conocen procedimientos realizados en capa turbulenta (= fluidizada) para la producción de un granulado de silicio mediante deposición de materiales sólidos a partir de la fase gaseosa.

Representado de un modo simplificado, en el caso de la deposición en capa turbulenta, se dispone previamente en un reactor una carga a granel de partículas de silicio, esta carga a granel se fluidiza por medio de un gas y mediante un dispositivo apropiado se calienta a la temperatura necesaria para la reacción de deposición. Un compuesto que contiene silicio, que está contenido en el gas, en general el silano SiH_4 o halógeno-silanos SiH_xX_y (Cl, Br, J, F), se descompone junto a las superficies calientes de las partículas en una reacción de pirolisis mediando formación de silicio elemental, que se precipita sobre la superficie de las partículas de silicio en la carga a granel fluidizada y conduce a un crecimiento del tamaño de estas partículas. El procedimiento se puede realizar continuamente de manera estacionaria, si se evacúan partículas constantemente crecidas como producto a partir de la capa turbulenta y se aportan de nuevo a la capa turbulenta partículas de menor tamaño, las denominadas partículas de núcleos de silicio.

En general, la capa turbulenta aporta no solamente el compuesto que contiene silicio sino también además un gas exento de silicio, que en lo sucesivo se designa como gas de dilución. Ejemplos de este gas de dilución son hidrógeno, nitrógeno o argón. La aportación del compuesto que contiene silicio, a solas o mezclado con un gas de dilución, se designará en lo sucesivo como gas de reacción.

La problemática esencial en el caso de la deposición de silicio en capa turbulenta es el hecho de que los compuestos gaseosos que contienen silicio no sólo reaccionan junto a las superficies calientes de las partículas sino que también lo hacen indeseablemente junto a piezas componentes calientes del reactor. Por esta problemática es afectado en particular el sistema de paredes de la capa turbulenta. Sin medidas especiales, sobre esta pared se deposita una capa de silicio, que en el transcurso del tiempo del reactor se hace cada vez más gruesa y de esta manera limita el período de tiempo máximo de funcionamiento del reactor. Es especialmente grave este problema, puesto que la capa turbulenta en general se calienta exactamente a través de esta pared y una capa de silicio en crecimiento perjudica a la función del sistema de calentamiento, puesto que ella constituye un aislante térmico. También unas tensiones mecánicas, a causa de la dilatación térmica diferente del material de la pared y de la capa de silicio que ha crecido pueden conducir al desprendimiento de algunas partes de la capa de silicio o incluso a la rotura del sistema de paredes de la capa turbulenta. Junto a la deposición sobre el sistema de paredes de la capa turbulenta, otro problema es la deposición de silicio macizo sobre las piezas constructivas del reactor, que sirven para la entrada del gas de reacción, por lo tanto del gas que contiene silicio o de la mezcla de gases en la capa turbulenta. Aquí, la deposición sobre las paredes puede conducir incluso hasta la obstrucción de la entrada.

Un factor elemental en el caso de la deposición en capa turbulenta es la demanda neta de calentamiento de la capa turbulenta, es decir la cantidad de calor, que se aporta al reactor a través de la pared del reactor. Ésta influye muy fuertemente sobre los costos del procedimiento. Con una deposición creciente junto a las piezas del reactor, la demanda de energía aumenta y en el caso extremo el reactor ya no se puede calentar y debe de ser detenido. La demanda neta de calentamiento se establece en su mayor parte a partir de la diferencia entre la temperatura de la capa turbulenta y la temperatura de los gases aportados. La entalpía de la reacción de deposición en fase gaseosa tiene por el contrario una importancia secundaria. La temperatura de la capa turbulenta corresponde a la temperatura de reacción necesaria para la reacción de pirolisis y depende en gran manera del tipo y de la concentración del compuesto que contiene silicio.

La característica principal del producto de la deposición en capa turbulenta es la pureza muy alta que se solicita. En general, la impurificación por metales debería ser menor que 100 ppbw (partes por billón (mil millones) en peso), la impurificación por las sustancias dopantes boro y fósforo debería ser menor que 1.000 pptw partes por trillón (millón de millones) en peso y la impurificación por carbono debería ser menor que 1.000 ppbw.

En la bibliografía se mencionan diferentes enfoques para resolver los problemas descritos.

El documento de patente de los EE.UU. US 3.963.838 describe un procedimiento, en el cual el cubrimiento sobre la pared del reactor a base de cuarzo se desprende en el proceso constantemente desde la pared de cuarzo. En este contexto es desventajoso el hecho de que el material del desprendimiento desde la pared tiene unas características distintas de las de un granulado esférico y al desprenderse existe el peligro de la rotura de vidrio cuarzoso. Asimismo, el granulado puede contener cuarzo indeseado por medio desprendimiento desde la pared.

El documento JP 2279513 describe un proceso con una capa turbulenta constituida de una manera sencilla. El gas de reacción entra circulando a través de una placa distribuidora junto al fondo de la capa turbulenta. La capa

turbulenta es calentada convencionalmente a través de la pared. Con el fin de impedir que el fondo distribuidor de gas se bloquee por una deposición sobre las paredes, al gas de reacción se le añade dosificadamente una pequeña cantidad de HCl. Mediante una reacción de reducción, de esta manera en la zona de afluencia del gas de reacción el Si es reducido para formar clorosilanos y de esta manera la deposición sobre las paredes en esta zona es reducida o respectivamente evitada. Es desventajoso en este procedimiento, sin embargo, el hecho de que la deposición sobre las paredes en la zona de calentamiento del reactor no es evitada y resultan unas altas pérdidas de calor en el fondo de la capa turbulenta. Además, en el caso de este modo de procedimiento un granulado de silicio es descargado en la atmósfera del gas de reacción y de esta manera debe ser barrido (inertizado) adicionalmente.

A partir del documento de patente de los EE.UU. 4.992.245 es conocido no perjudicar el calentamiento de la capa turbulenta mediante una deposición sobre las paredes, dividiendo la capa turbulenta en una zona interna de reacción y en una zona de calentamiento que rodea a ésta en forma anular. La división se efectúa en tal caso mediante un tubo cilíndrico. La zona de reacción es fluidizada mediante un gas de reacción y la zona de calentamiento es diluida con un gas de dilución. El granulado circula entre la zona de calentamiento y la zona de reacción y de esta manera transporta el calor desde la zona de calentamiento hasta la zona de reacción. Sin embargo, en el caso de este procedimiento es desventajoso el hecho de que la capa turbulenta circulante está constituida de una manera muy compleja y se puede producir solo con muchas dificultades a partir de materiales inertes (cuarzo u otros). La estructuración tampoco puede evitar que el gas de reacción llegue a la región de la zona de calentamiento y allí conduzca a la deposición sobre las paredes, lo cual de nuevo perjudica al calentamiento del reactor. También la conducción de los gases es muy costosa en el caso de esta disposición del procedimiento.

Otra vía la describe el documento US 5.374.413. Con el fin de no perjudicar al calentamiento de la capa turbulenta mediante deposición sobre las paredes, aquí la capa turbulenta es dividida vertical u horizontalmente en una zona de reacción y una zona de calentamiento. La división se efectúa por medio de una pared o respectivamente de un tubo cilíndrico. El calentamiento en la zona de calentamiento se efectúa mediante microondas, realizándose que la pared del reactor es de cuarzo y por consiguiente transparente para las microondas. Es desventajoso, sin embargo, el hecho de que el calor tiene que ser transportado mediante convección de las partículas y del gas desde la zona de calentamiento hasta la zona de reacción. En el caso de una deposición vertical (la zona de reacción está arriba – la zona de calentamiento está abajo) resulta una capa turbulenta muy alta con el peligro del cambio al funcionamiento por impulsos o respectivamente a la formación de burbujas muy grandes en la zona de reacción. Una deposición sobre las paredes sobre las piezas constructivas para la separación en las zonas se puede reconocer también en este procedimiento. Una gran desventaja es el pequeño coeficiente de rendimiento del calentamiento con microondas, que es extremadamente dependiente de la forma y del tamaño del reactor y por consiguiente tiene solamente pequeña utilidad a escala industrial.

El documento de patente alemana DE 19948395 describe la separación vertical de la capa turbulenta en una zona de calentamiento y una zona de reacción situada encima de ésta. La separación se efectúa mediante la disposición de aportación para el gas de reacción. La zona de calentamiento es fluidizada solamente mediante un gas de dilución. El calentamiento se efectúa mediante un elemento calentador por radiación situado en la región de la zona de reacción, estando ejecutada la pared de la capa turbulenta de manera tal que ésta es ampliamente transparente para la radiación de calor. La descarga del producto se efectúa a partir de la zona de calentamiento. En el caso de esta realización del proceso resulta costoso el hecho de que el calor debe de ser transportado mediante convección de las partículas y del gas desde la zona de calentamiento hasta la zona de reacción.

El documento US 6.827.786 describe asimismo una separación vertical de la capa turbulenta en una zona de calentamiento y en una zona de reacción situada encima de ésta. La separación se efectúa mediante el recurso de que al fondo de la capa turbulenta afluye solamente un gas de dilución y el gas de reacción afluye tan solo más arriba mediante unas toberas dispuestas radialmente. El calentamiento se efectúa mediante calentamiento a través de las paredes en la región inferior (zona de calentamiento). También en la zona de reacción se puede calentar mediante calentamiento a través de las paredes. La delimitación con respecto a los documentos DE 19948395A1 y US 5.374.413 se efectúa mediante el hecho de que el gas de dilución es aportado de manera pulsante a la zona de calentamiento y mediante esta pulsación se mejora el transporte de calor desde la zona de calentamiento hasta la zona de reacción. Por encima de la zona de reacción puede estar dispuesta todavía otra zona de reacción calentada para la conversión de tetraclorosilano. Es desventajoso también en este caso el hecho de que el calor debe de ser transportado mediante convección (pulsación) de las partículas y del gas desde la zona de calentamiento hasta la zona de reacción y además puede tener lugar una deposición sobre las paredes en la zona de reacción, en particular mediante la aportación (radial) del gas de reacción cerca de las paredes.

El documento de solicitud de patente europea EP-A-0 896 952 describe un procedimiento para la producción de un granulado muy puro de polisilicio mediante deposición de un gas de reacción junto a un granulado de silicio en un reactor de capa turbulenta, que comprende:

- Un reactor con un recinto de reactor que se compone de por lo menos dos zonas situadas una tras de otra.

- Una zona de calentamiento, en la que una fracción de las partículas de silicio es fluidizada y calentada mediante un gas portador inerte, exento de silicio.

- Con ésta se conecta otra zona que está en contacto directo con la primera zona.

En esta zona de reacción, que se ha formado allí, se introduce un gas de reacción que contiene silicio, a través de una o varias toberas de forma tubular, directamente en la zona de reacción, generándose mediante expansión térmica grandes burbujas de gas, que conducen dentro de la zona de reacción a unas capas turbulentas heterogéneas, en el interior de las cuales el gas que contiene silicio se descompone junto a las superficies de las partículas y conduce al crecimiento de estas partículas.

NTIS TECH NOTES, US Department of Commerce, Springfield, VA, US, 1 de Marzo de 1992 (1992-03-01), página 209 o el documento de solicitud de patente internacional WO 2004/013044 A describen un procedimiento similar, que está caracterizado porque las partículas de silicio no son calentadas en la zona inferior (zona de fluidización) sino en la zona superior, esto es la zona de reacción.

Todos los procedimientos mencionados en el estado de la técnica tienen la desventaja de que junto a diferentes piezas constructivas de los reactores tiene lugar una deposición de silicio sobre las paredes y de que con un creciente período de tiempo de funcionamiento el rendimiento de calentamiento disminuye por aislamiento o las piezas constructivas necesarias para el procedimiento se obstruyen mediante la deposición. Estos efectos están vinculados con unos costos aumentados de energía, aspectos negativos de seguridad (obstrucción de la instalación) y tiempos de detención de la instalación por parada y eliminación mecánica de la capa depositada.

Subsistía por lo tanto la misión de poner a disposición un procedimiento para la producción continua de un granulado de silicio homogéneamente policristalino de alta pureza, en cuyo caso la deposición sobre las paredes se reduzca en gran manera, o respectivamente se reprima totalmente, de manera tal que se hagan posibles un calentamiento eficiente de la capa turbulenta y un largo período de tiempo de funcionamiento del reactor. En este caso, el correspondiente aparato debe presentar una estructura lo más sencilla que sea posible, que se ajuste a las limitadas posibilidades de construcción y se reduzca al mínimo en lo posible la demanda de calentamiento de la capa turbulenta.

Al mismo tiempo subsistía la misión de, mediante una elección apropiada de la conducción de la reacción, reducir la formación y la descarga de un polvo fino de silicio desde la capa turbulenta hasta tal punto de que puedan suprimirse medidas técnicas adicionales. El producto obtenido debe de resultar en este caso sin etapas adicionales de tratamiento en una alta pureza, en la deseada distribución de tamaños de granos, y en una forma exenta de poros y de polvo fino.

Es objeto del invento un procedimiento para la producción de un granulado muy puro de polisilicio mediante deposición de un gas de reacción junto al granulado de silicio en un reactor de capa turbulenta, que comprende:

- (I) un reactor con un recinto de reactor que se compone de por lo menos dos zonas situadas una tras de otra,
- (II) realizándose que la zona inferior, que tiene una altura de 50 a 300 mm, es fluidizada débilmente mediante la introducción de un gas exento de silicio a través de toberas individuales con una velocidad de salida de 20 a 200 m/s en el granulado de silicio, siendo la velocidad del gas en la zona inferior un múltiplo de 1,2 a 2,3 veces la velocidad del gas de relajación;
- (III) realizándose que en contacto directo con aquélla está conectada una zona adicional, que está en contacto directo con la primera zona,
- (IV) esta zona es calentada a través de su pared que limita hacia fuera y
- (V) en la zona de reacción allí formada se inyecta un gas de reacción que contiene silicio mediante una o varias toberas con una velocidad de 1 a 140 m/s como un chorro de gas dirigido verticalmente hacia arriba, formándose por encima de las toberas unos chorros locales de gas de reacción rodeados por una capa turbulenta que forma burbujas, dentro de la cual el gas que contiene silicio se descompone junto a las superficies de las partículas y conduce al crecimiento de las partículas, y
- (VI) el gas de reacción se introduce en tal caso de tal manera que ha terminado de reaccionar casi hasta la conversión química en equilibrio, antes de que llegue al sistema de paredes de la capa turbulenta o a la superficie de la capa turbulenta.

En el procedimiento conforme al invento, mediante una elección apropiada de los parámetros del procedimiento, a saber la velocidad media de los gases en las dos zonas fluidizadas de la capa turbulenta, las velocidades locales de los gases o respectivamente de las mezclas gaseosas a la salida del sistema de toberas, la presión y la temperatura de la capa turbulenta, la colocación de las toberas en relación entre ellas y en relación con el sistema de paredes de la capa turbulenta y el período de tiempo de permanencia de los gases en las zonas fluidizadas de la capa turbulenta, se genera un transcurso de la reacción, y por consiguiente un perfil de concentraciones, que garantiza que el gas de reacción haya terminado de reaccionar casi hasta la conversión química en equilibrio antes de que él llegue al sistema de paredes de la capa turbulenta o a la superficie de la capa turbulenta. De esta manera, una

deposición sobre las paredes junto al sistema de paredes de la capa turbulenta se reduce a un grado muy pequeño, lo cual hace posible un calentamiento no perjudicado de la capa turbulenta en la región de la zona de reacción durante un largo período de tiempo.

El gas de reacción es inyectado en tal caso conforme al invento, en forma de uno o varios chorros de gas dirigidos verticalmente hacia arriba, dentro de la capa turbulenta débilmente fluidizada mediante un gas de dilución, y ciertamente de una manera tal que por encima de las toberas de aportación dentro de la capa turbulenta se formen una o varias zonas locales de reacción, en las cuales el gas de reacción reaccione casi totalmente hasta llegar al equilibrio químico antes de que él llegue al sistema de paredes de la capa turbulenta o a la superficie de la capa turbulenta. Esto hace posible calentar permanentemente la capa turbulenta a la altura de la zona de reacción habitualmente a través de la pared, sin obtener una deposición sobre las paredes.

La estructuración de la capa turbulenta en dos zonas se consigue mediante el recurso de que la zona inferior es fluidizada solamente mediante el gas de dilución y el gas de reacción es inyectado tan solo a un nivel más alto dentro de la capa turbulenta. En la región situada por debajo del nivel de la inyección del gas de reacción, la capa turbulenta es fluidizada sólo débilmente mediante el gas de dilución. Si se prescinde de esta fluidización de base, mediante las toberas para el gas de reacción se forma una capa turbulenta de chorros, que no conduce a la meta para el proceso pretendido.

La altura de la zona inferior ha de ejecutarse de tal manera que nada del gas de reacción pueda circular de retorno hasta llegar a las toberas para el gas de dilución destinado a la fluidización de la zona inferior, y pueda bloquear a ésta por deposición sobre las paredes, y está situada en el intervalo de 50 a 300 mm.

La altura de la zona inferior en el procedimiento conforme al invento, al contrario que en los procedimientos conocidos a partir de los documentos US 5.374.413, DE 19948395 y US 6.827.786, carece de importancia para el calentamiento de la capa turbulenta y tampoco debe ser ejecutada en lo que se refiere al calentamiento. Se ha mostrado que esta zona puede ser estructurada en una forma muy aplanada. Ya es suficiente una altura mayor que 50 mm. Un calentamiento adicional de esta zona es sin embargo fundamentalmente realizable y puede aumentar la aportación total de calor en la capa turbulenta, o respectivamente compensar las pérdidas de calor en esta región.

La cantidad del gas de dilución, que se aporta a la zona inferior, se ha de escoger tan pequeña que la capa turbulenta sea fluidizada precisamente, pero todavía de manera segura. Preferiblemente, el gas de dilución se aporta en una cantidad tal que la velocidad del gas en la zona inferior es un múltiplo de 1,2 a 2,3 veces, preferiblemente un múltiplo de 1,2 a 1,7 veces la velocidad del gas de relajación.

La velocidad del gas de relajación es dependiente del tamaño de granos así como de los datos materiales del material sólido y del gas y se puede calcular p.ej. de acuerdo con la ecuación (18) capítulo 3 en "Fluidization Engineering"; D. Kunii, O. Levenspiel; Butterworth-Heinemann; segunda edición 1991:

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \Phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \Phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}$$

siendo

ϵ_{mf} la proporción de espacios vacíos en el punto de relajación

Φ_s la esfericidad de las partículas

d_p el diámetro de las partículas

ρ_g la densidad del gas

ρ_s la densidad del material sólido

μ la viscosidad dinámica del gas

g la aceleración de la gravedad

Unos menores caudales de gas conducen en la zona superior a una indeseada capa turbulenta con chorros, y unos mayores caudales de paso aumentan la demanda de gas y energía y tienen repercusiones negativas sobre la formación de la zona de reacción. Allí, un exceso del gas de dilución conduce a la formación de burbujas de mayor tamaño, que pueden conducir junto al sitio de inyección del gas de reacción localmente a circulaciones de retorno y a la deposición sobre las paredes en la tobera o respectivamente a la formación de un polvo fino amorfo.

El gas de dilución, que se aporta por separado a la zona inferior, puede ser calentado hasta por encima de la temperatura de la capa turbulenta y transporta entonces adicionalmente calor a la capa turbulenta. En la aplicación práctica, se ha mostrado que, de un modo preferido, este gas es calentado previamente en un intercambiador de calor convencional con elementos metálicos de calentamiento a unas temperaturas de por lo menos 500°C, de

manera especialmente preferida de por lo menos 700°C, sin que se llegue a una contaminación detectable del producto.

De manera preferida, el gas de dilución se aporta a través de varias toberas individuales distribuidas en lo posible uniformemente a lo largo de la sección transversal de la capa turbulenta. De este modo, en esta región débilmente fluidizada se genera un alto grado de turbulencia, con lo que se puede impedir de una manera eficaz la formación de aglomerados. Esto es importante en particular puesto que a partir de esta región también el granulado producto depositado se descarga desde la capa turbulenta.

La velocidad de salida del gas de dilución desde las toberas se debe de escoger en este contexto de tal manera que en cada caso resulte una región local con chorros. Las velocidades máximas de los chorros están situadas en el intervalo de 20 a 200 m/s, de manera preferida en el intervalo de 50 a 180 m/s y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 75 a 170 m/s. Si la velocidad se escoge demasiado pequeña, entonces algo de granulado puede llegar a las toberas y bloquear a éstas o respectivamente el chorro de una tobera aporta una turbulencia demasiado pequeña en la zona inferior, de manera tal que los aglomerados no se pueden romper de una manera confiable o respectivamente no se evita su formación. Si la velocidad se escoge demasiado grande, el chorro de gas conduce a un desmenuzamiento mecánico del granulado de silicio o respectivamente a unas tasas muy altas de abrasión del material sólido.

Como gas de reacción pasan a emplearse gases que contienen silicio (p.ej. SiH_4 , SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_xCl_y) o mezclas de estos gases con un gas exento de silicio, tal como p.ej. hidrógeno, nitrógeno o argón, como gas de dilución. Preferiblemente como gas de reacción se utiliza el triclorosilano (SiHCl_3) diluido con hidrógeno (H_2).

La proporción molar de triclorosilano en el gas de reacción está situada en el intervalo de 0,2 a 0,8 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,3 a 0,6. En este caso también se toma en consideración concomitantemente también un gas de dilución eventualmente añadido a la mezcla a partir de una tobera de rendija anular que rodea a la tobera para el gas de reacción. En común con el gas de dilución procedente de la zona inferior, la proporción molar media a lo largo de toda la sección transversal del reactor está situada preferentemente en el intervalo de 0,15 a 0,4.

De manera ventajosa, los gases son calentados previamente antes de la entrada en la capa turbulenta para mantener pequeña de esta manera la demanda de calor para la capa turbulenta. Sin embargo, un tal calentamiento previo es limitado. En el caso del gas de reacción la respectiva temperatura de descomposición de los compuestos que contienen silicio limita el calentamiento previo. De una manera sorprendente, se ha mostrado en los ensayos que el gas de reacción puede ser calentado previamente, mediante una tecnología convencional de calentamiento, manifiestamente por encima de las temperaturas hasta ahora indicadas en la bibliografía (la temperatura de descomposición del triclorosilano es de 350°C: "Machine For Production Of Granular Silicon" [Máquina para la producción de silicio granular]; Lord; 2004; documento US 6.827.786), sin que se llegue a una descomposición antes de la entrada en la capa turbulenta y de esta manera se puede reducir la demanda de calentamiento de la capa turbulenta.

El calentamiento previo del gas de reacción puede efectuarse p.ej. a través de un intercambiador de calor convencional con elementos calentadores metálicos. Preferiblemente, en este caso la mezcla gaseosa (de triclorosilano e hidrógeno) se calienta previamente a 350°C hasta 590°C.

La velocidad de salida del gas de reacción desde las toberas para el gas de reacción se debe de escoger de tal manera que resulte en este caso una región con chorros. Las velocidades gaseosas locales de los gases o respectivamente de las mezclas gaseosas a la salida de los sistemas de toberas están situadas en el intervalo de 1 a 140 m/s, de manera preferida en el intervalo de 10 a 120 m/s y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 40 a 70 m/s. Un ajuste de la velocidad de los chorros se puede establecer mediante la elección de una apropiada área de superficie en sección transversal de las toberas. Si la velocidad se escoge demasiado pequeña, entonces no se forma ninguna región con chorros limitada localmente, sino que el gas de reacción sale circulando desde la tobera en forma de burbujas individuales dentro de la capa turbulenta, se distribuye de manera indeseada inmediatamente a lo largo de toda la sección transversal y puede conducir entonces a la indeseada deposición sobre las paredes. Además, algo de granulado puede llegar a la tobera para el gas de reacción y bloquear a ésta. Si la velocidad se escoge demasiado grande, el chorro de gas conduce a un desmenuzamiento mecánico del granulado de silicio o respectivamente a unas tasas muy altas de abrasión del material sólido, y por consiguiente a la producción del indeseado polvo fino de silicio.

En la zona de reacción la velocidad media del gas está situada en el intervalo de un múltiplo de 2 a 8 veces, de manera preferida en el intervalo de un múltiplo de 3 a 6 veces la velocidad de gas de relajación.

El caudal de gas de reacción por tobera es limitado. Puesto que el gas de reacción, limitado por la descomposición térmica del compuesto de silicio, afluye a una temperatura manifiestamente más fría que la temperatura de la capa turbulenta (= temperatura necesaria de reacción para la pirolisis heterogénea), en la región con chorros se llega a un

subenfriamiento local de la capa turbulenta. El subenfriamiento en esta región y también el tamaño de esta región se hacen mayores con un caudal creciente de paso por las toberas. Si esta región se vuelve demasiado fría o respectivamente demasiado grande, entonces la selectividad de la reacción se desplaza desde la deseada reacción en fase gaseosa heterogénea hasta la indeseada reacción en fase gaseosa homogénea mediando formación de un polvo fino de silicio amorfo. El valor límite deducido a partir de experimentos para el caudal máximo de paso por las toberas se puede caracterizar del mejor de los modos como el descenso máximo de calor, calculado a partir del caudal de paso del gas por tobera, de la capacidad térmica del gas de reacción y de la diferencia de temperaturas entre el gas de reacción afluyente y la temperatura existente en la capa turbulenta, y está situado en el intervalo de 5 a 25 kw por tobera:

$$Q_{\text{descenso}} = \dot{m}_{\text{RG}} * C_{\text{PRG}} * (T_{\text{WS}} - T_{\text{RG}}) \quad \text{siendo}$$

Q_{descenso} *el descenso de calor [W]*
 $\dot{m}_{\text{RG}}$ *el caudal másico del gas de reacción [kg/s]*
 C_{PRG} *la capacidad térmica del gas de reacción [kJ/kg K]*
 T_{WS} *la temperatura de la capa turbulenta [K]*
 T_{RG} *la temperatura del gas de reacción [K]*

Las distancias de las toberas desde las paredes de la capa turbulenta han de escogerse de tal manera que el gas de reacción termine de reaccionar lo más completamente que sea posible hasta llegar al equilibrio químico, antes de que él llegue al sistema de paredes de la capa turbulenta. A partir de ensayos se determinó, de manera casi equivalente al ángulo de los chorros de la circulación por chorros, un ángulo para el "frente de reacción". Este ángulo está situado en el intervalo de 9,5° a 18°. En combinación con el período de tiempo de permanencia que es necesario como mínimo o respectivamente con la altura de la zona de reacción que es necesaria como mínimo, la distancia por lo menos necesaria entre la pared y la tobera se puede determinar con ayuda de la fórmula (B).

$$A_{\text{W-D}} \geq h_{\text{RZ}} * \tan \alpha \quad \text{siendo}$$

$A_{\text{W-D}}$ *la distancia entre una pared y la tobera [m]*
 α *el ángulo para el frente de reacción*

Las toberas individuales no deben tampoco estar situadas yuxtapuestas demasiado próximas unas de otras, puesto que en caso contrario existe el peligro de que los chorros individuales crezcan y se fusionen conjuntamente y formen casi un chorro, atravesándose entonces hacia valores inferiores el límite para la carga térmica en ciertas circunstancias. La distancia mínima ha de escogerse de tal manera que la relación entre la distancia entre toberas (distancia horizontal entre los ejes de los chorros) al diámetro de una tobera (diámetro interno de la tobera en el sitio de la salida del gas hacia la capa turbulenta) sea mayor que 7,5, de manera muy especialmente preferida mayor que 8,5.

Junto a la deposición sobre las paredes de la capa turbulenta, otro problema es la deposición de silicio sobre las piezas constructivas del reactor, que sirven para la entrada del gas de reacción en la capa turbulenta. Esta deposición junto a las toberas puede conducir hasta a la obstrucción de la entrada.

Con el fin de evitar la deposición sobre las toberas, éstas o bien pueden ser enfriadas, tal como se conoce a partir del estado de la técnica (documentos US 5.810.934, US 6.827.786) o la deposición es evitada mediante la adición de pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno gaseoso al gas de reacción (documento de patente japonesa JP 2279513), evitándose adicionalmente la formación de polvo fino mediante una reacción homogénea en fase gaseosa. A partir del documento US 5.798.137 (página 30, líneas 26 - 49; página 28, líneas 44 - 47) es conocida también la utilización de sistemas de toberas anulares, siendo aportado el gas de reacción a través de una tobera interna y formándose a través de la tobera anular que rodea a aquella tobera una rendija anular, a través de la cual se conduce un gas halogenado o una mezcla de un gas de dilución y de un gas halogenado, con el fin de evitar la deposición sobre piezas constructivas situadas en la región de la entrada del gas.

Ventajosamente, el enfriamiento y la protección con respecto a la deposición se consiguen mediante un sistema de toberas anulares, siendo conducido el gas de reacción a través de la tobera central, y siendo conducido a través de la tobera anular solamente el gas de dilución. Para que el gas de dilución procedente de la tobera anular establezca junto al enfriamiento también un efecto de blindaje, de modo sorprendente la velocidad de salida junto a la tobera anular ha de escogerse forzosamente más pequeña que la velocidad de salida junto a la tobera central. La velocidad junto a la tobera anular es escogida en tal caso preferiblemente en el intervalo de $0,4 * v_{\text{tobera central}} < v_{\text{tobera anular}} < 0,8 * v_{\text{tobera central}}$.

Por lo demás, son válidos los límites de velocidad y de caudal de paso que se han mencionado más arriba. Si el chorro de gas que sale desde la tobera anular es demasiado lento y se suprime el efecto protector para la tobera central, el chorro de gas que sale desde la tobera anular es más rápido que el chorro central, entonces esto conduce a que el chorro central de gas se ensanche con consecuencias negativas para la formación de la zona de reacción.

La cantidad del gas de dilución a través de la rendija anular se debe de escoger en tal caso tan grande que la tobera central sea protegida con seguridad con respecto de la deposición sobre las paredes.

Mediante la débil fluidización en la zona inferior y la característica de chorros en la zona de las toberas no circula nada de gas de reacción por debajo del nivel del orificio de una tobera y allí se evita con seguridad la deposición sobre las paredes.

La altura de la capa turbulenta por encima del nivel de la salida del gas de reacción se escoge tan grande que el gas de reacción termine de reaccionar en lo posible en más de un 90 % hasta llegar al equilibrio químico, antes de que él llegue a la superficie de la capa turbulenta. Del mejor de los modos esto es caracterizado mediante el tiempo promediado de permanencia del gas de reacción en la capa turbulenta, con ayuda de la siguiente fórmula (A):

$$t = \frac{u_{RZ}}{\epsilon \cdot h_{RZ}} \quad \text{siendo}$$

t el tiempo medio de permanencia [s]

u_{RZ} la velocidad del gas en tubo vacío en la zona de reacción [m/s]

ϵ la porosidad de la capa turbulenta

h_{RZ} la altura de la zona de reacción [m]

El período de tiempo de permanencia de los gases en la zona superior de la capa turbulenta está situado en el intervalo de 0,1 a 10 segundos, de manera preferida de 0,1 a 3 segundos y de manera muy especialmente preferida de 0,2 a 2 segundos. En el caso de unos períodos de tiempo de permanencia demasiado cortos, el gas de reacción todavía no ha terminado de reaccionar totalmente y en la zona de salida de la corriente desde la capa turbulenta se puede convertir en un polvo fino todavía en forma de una deposición sobre las paredes o por una reacción homogénea en fase gaseosa. Unos períodos de tiempo de permanencia demasiado grandes conducen, por el contrario, a unas capas turbulentas innecesariamente altas con un comportamiento correspondientemente desfavorable.

Mediante el procedimiento conforme al invento, en la inmediata proximidad a la zona de reacción, la capa turbulenta puede ser calentada convencionalmente y por consiguiente a precio barato, sin que durante un largo período de tiempo se tenga que contar con un perjuicio para el calentamiento por deposición sobre las paredes. En general, la altura de la zona de reacción es suficiente como para calentar a la capa turbulenta a través de la pared de esta zona. Son improcedentes unos modos de calentamiento muy especiales y costosos (microondas, láser), unas disposiciones complejas del reactor o unos modos de funcionamiento complejos (separación vertical del calentamiento y de la reacción, aportación pulsante del gas, sistema de recirculación). En los experimentos se ha mostrado de un modo sorprendente que es especialmente bien apropiada una disposición de los elementos calentadores, como se describe en el documento US 7.029.632.

La temperatura de la capa turbulenta que es por lo menos necesaria aumenta en gran manera, partiendo del silano, con un contenido creciente de cloro del compuesto que contiene silicio empleado. La temperatura del lecho de la capa turbulenta que es necesaria para el proceso está situada en el intervalo de 890 a 1.400°C, en la forma de realización preferida (empleo de triclorosilano) en el intervalo de 890 a 1.100°C, y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 930 a 1.000°C.

En lo que se refiere a la presión en el reactor, es posible un modo de funcionamiento en el intervalo de 0 a 7 bares de sobrepresión, de manera preferida en el intervalo de 0,3 a 4 bares de sobrepresión y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,5 a 3 bares de sobrepresión.

En unos experimentos el procedimiento descrito se hizo trabajar en la capa turbulenta y se investigó con diferentes distribuciones de tamaños de granos. Sorprendentemente, se ha mostrado que el grado de conversión de la reacción y por consiguiente la tasa de deposición no se correlacionan con el diámetro medio de las partículas sino solamente con el diámetro de Sauter d_{32} . Se ha mostrado como especialmente ventajoso el funcionamiento de la capa turbulenta con una distribución estacionaria de los tamaños de granos, que está caracterizado porque las partículas tienen un tamaño comprendido entre 150 y 7.000 μm y el diámetro de Sauter de la distribución está situado en el intervalo de 850 a 1.500, de modo especialmente preferido en el intervalo de 950 a 1.400 μm .

En el estado de la técnica (documento US 5.798.137, página 6, líneas 57 - 65) se ha clasificado como muy difícil la regulación de una distribución estable y estacionaria de los tamaños de granos en la capa turbulenta. En los experimentos realizados con el procedimiento conforme al invento se ha mostrado, sin embargo, que mediando utilidades de una analítica online de los gases de salida para la determinación del grado de conversión de la

reacción en combinación con un registro de las cantidades de los gases de reacción y de dilución aportados y con un modelo de cálculo acerca de la población de partículas, se pueden regular la adición de las partículas de núcleo y la descarga del producto de tal manera que la deseada distribución de tamaños de granos en el reactor y la cantidad del granulado en la capa turbulenta se puedan mantener estables y estacionarias durante un largo período de tiempo. Una premisa para esto es de nuevo una distribución muy estable y uniforme de los tamaños de granos de las partículas de núcleo. En este caso la adición de las partículas de núcleo puede tener lugar de una manera tanto continua como también cíclica.

Mediante la realización del proceso conforme al invento y mediando utilización de triclorosilano se reducen a un mínimo la formación de polvo fino por abrasión y la deposición homogénea en fase gaseosa, en particular no aparecen en el gas de salida compuestos de silicio poliméricos, también designados como "compuestos de alto punto de ebullición". Por consiguiente, se pueden suprimir medidas técnicas adicionales y el granulado de silicio obtenido se obtiene, sin etapas adicionales de tratamiento, en una alta pureza, con una densidad elevadísima en la deseada distribución de tamaños de gránulos, exento de poros, con un contenido muy pequeño de polvo fino y con un bajo contenido de cloro.

Mediante la descarga de un granulado producto a partir de la zona inferior de la capa turbulenta débilmente fluidizada y solamente atravesada por el gas de dilución, desaparece el peligro de la obstrucción del dispositivo de descarga por deposición sobre las paredes, el granulado producto descargado puede ser enfriado efectivamente e inertizado con pequeño gasto. Esto es posible de una manera muy sencilla por medio de un barrido con nitrógeno en un recipiente colector separado. Un costoso dispositivo de barrido para la separación del gas de reacción o de los productos gaseosos de reacción no es necesario por consiguiente, puesto que los gases que contienen silicio, en las condiciones establecidas del proceso, sólo de modo muy improbable pueden llegar a la descarga de producto.

De un modo sorprendente se ha puesto de manifiesto que la disposición descrita (por zonas) conduce a una segregación de las partículas, con lo que las partículas de menor tamaño permanecen de manera preferida en la zona superior y las partículas grandes llegan de manera preferida a la zona inferior y pueden ser descargadas desde allí. De esta manera se obtiene un producto que contiene una pequeña proporción de partículas pequeñas, de modo tal que pueden suprimirse unas etapas de trabajo adicionales para la clasificación y separación de una porción fina. La proporción de tamaño inferior de partículas menores que 150 μm está situada en el procedimiento conforme al invento por debajo de 0,1 por ciento en masa, sin que sea necesaria una etapa adicional de clasificación.

Por el hecho de que no se necesita una zona de calentamiento por separado, la altura de la capa turbulenta puede ser disminuida en comparación con el estado de la técnica a igualdad del período de tiempo de permanencia del gas de reacción y del grado de conversión del triclorosilano, de tal manera que se pueda conseguir un estado estable de funcionamiento de la capa turbulenta sin choques y por consiguiente sin abrasión ni rotura de las partículas de silicio. El granulado de polisilicio depositado de esta manera posee por consiguiente una forma manifiestamente esférica con unos valores de la esfericidad situados en el intervalo de 0,85 a 1 [-], de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,9 a 0,99 [-]. A partir de la redondez de las partículas se establecen las propiedades de fluidez manifiestamente buenas (capacidad de corrimiento) y las decisivas ventajas en el tratamiento ulterior en las industrias solar y de los semiconductores.

Una ventaja adicional del granulado de silicio producido en este procedimiento se encuentra en la deposición exenta de poros e inclusiones de partículas. Así, el producto posee grandes ventajas en el tratamiento ulterior mediante una estabilidad más alta frente a la abrasión, un pequeño desprendimiento de gases al fundir y altas densidades a granel.

Al contrario que el procedimiento convencional ("proceso de Siemens"), el granulado en la capa turbulenta, las partículas de núcleos de silicio en los sistemas de aportación y el producto en los sistemas de descarga están sometidos/as a un contacto constante con las paredes. Con el fin de evitar en este caso una impurificación del producto, es muy limitada la paleta de elección de materiales de construcción posibles, en particular para unas regiones que están sometidas a muy altas temperaturas. De manera preferida, el recinto de reacción (el sistema de paredes de la capa turbulenta, las toberas para el gas de dilución y el gas de reacción, la parte de descarga del producto) se fabrica de cuarzo muy puro. Alternativamente, unos materiales tales como grafito, grafito reforzado con fibras de carbono, carburo de silicio o carburo de silicio reforzado con fibras de carbono se pueden revestir con silicio, con el fin de evitar una contaminación del producto en particular con carbono o con partículas de carburo de silicio. A causa de las propiedades especiales de todos estos materiales, son fuertemente limitadas las posibilidades de construcción, por lo cual la estructuración sencilla de la deposición en capa turbulenta es especialmente ventajosa para el procedimiento conforme al invento.

En la Figura 1 se representa una forma de ejecución en cuanto a los aparatos para la realización del proceso.

El recinto de reacción es formado por un tubo de reacción (1), en el cual se encuentra situada la capa turbulenta (2) y a través del cual se conducen el gas de reacción y el gas de dilución. El tubo de reacción está rodeado por un recipiente (3) que soporta presión y se compone de un material lo más puro que sea posible, que contamine lo

menos que sea posible al granulado de silicio, hecho preferiblemente a base de un cuarzo muy puro. El tubo puede ser estructurado en forma cilíndrica con un diámetro constante, o sino con un diámetro que se va haciendo más grande hacia arriba. El gas de dilución es conducido a través de toberas individuales (4) situadas en la zona inferior (5) de la capa turbulenta, formándose junto a cada tobera una zona local (29) con chorros. Estos chorros individuales se descomponen hacia arriba para dar una capa turbulenta (2) que forma burbujas.

El gas de reacción es conducido dentro del reactor por medio de una o varias conducciones de aportación (6) para el gas de reacción a través del fondo (37) del reactor y circula a una altura definida por encima del nivel de las toberas (4) para el gas de dilución en la capa turbulenta. De esta manera se forma, entre la salida para gases del gas de reacción y la salida para gases desde las toberas para el gas de dilución, una zona de capa turbulenta (5), que es recorrida solamente por el gas de dilución. También las toberas (4) para el gas de dilución y las conducciones de aportación (6) para el gas de reacción se fabrican de un material lo más puro que sea posible, que contamina lo menos que sea posible al granulado de silicio, de manera preferida se fabrican asimismo de cuarzo muy puro. Las conducciones de aportación para el gas de reacción se componen en cada caso de una tobera central (7) para el gas de reacción y de una tobera anular (8) que rodea a aquélla, de manera tal que se forma una rendija anular (9) para la aportación del gas de dilución.

El gas de reacción (10) se mezcla a base de un gas que contiene silicio (11) y de un gas de dilución (12) y se calienta previamente a través de un intercambiador de calor (13). El gas de dilución para la rendija anular es aportado por separado, el gas de dilución para la fluidización de la zona inferior es calentado previamente a través de un intercambiador de calor (14). Todas las cantidades de gas se registran y regulan a través de aparatos de medición y regulación (15).

Mediante esta disposición se forma, partiendo de las conducciones de aportación (6) para el gas de reacción, en cada caso una región con chorros (30) dentro de una capa turbulenta (2) que forma burbujas. Por fuera del tubo de reacción (1) está dispuesto un apropiado dispositivo de calentamiento (16), con el que la capa turbulenta se puede calentar por toda la altura de la zona superior (17). Para la reducción de pérdidas de calor, el tubo de reacción (1) por encima y por debajo del dispositivo de calentamiento así como el dispositivo de calentamiento propiamente dicho están rodeados por un aislamiento térmico (18). El aislamiento térmico (18) del tubo de reacción (1) por encima de la capa turbulenta se puede adaptar en su ejecución (tipo/espesor/forma/material) de tal manera que se reduzcan al mínimo las pérdidas de calor por radiación desde la superficie del lecho, y al mismo tiempo la pared del tubo se enfríe lo más cerca posible de la superficie del lecho ya a unas temperaturas situadas por debajo de la temperatura de descomposición, de manera que también una mezcla gaseosa que no ha reaccionado totalmente no conduce a una deposición sobre las paredes. Los gases que salen desde la capa turbulenta son evacuados desde el espacio gaseoso (20) del reactor a través de un orificio (19) para el gas de salida. A partir de la corriente de gas de salida se conduce una corriente parcial a través de un aparato de análisis destinado a la determinación online de la composición del gas de salida (21). La cantidad del gas de reacción y del gas de dilución aportados se determina a través de unos aparatos de medición (15) y se transmite, juntamente con la composición del gas de salida, a una unidad de cálculo (22) destinada a la regulación de la adición de partículas de núcleos de silicio y a la descarga del granulado producto.

Las partículas de núcleos de silicio (23) se pueden dosificar a través a un dispositivo dosificador (24) y de un tubo de aportación (25) dentro del espacio gaseoso (20) del reactor y caen desde allí hacia abajo dentro de la capa turbulenta (2). Un granulado de silicio (26) es descargado a través del tubo de descarga (27) y de un dispositivo dosificador (28) desde la zona inferior (5) de la capa turbulenta y es conducido fuera del reactor a través del fondo (37) del reactor.

EJEMPLO 1: Proceso A (realización ideal del proceso)

En un reactor con un diámetro de 400 mm, en el caso de una cantidad del gas de dilución de 120 Nm³/h (metros cúbicos en condiciones normales por hora) de hidrógeno a través de la zona inferior, de una cantidad del gas de reacción de 44 Nm³/h de hidrógeno y de 240 kg/h de triclorosilano, de una velocidad de los chorros a la salida de la tobera para el gas de reacción de 60 m/s, de una presión en el reactor de 1,4 bares de sobrepresión, de una temperatura del lecho de 960°C, de una distribución de tamaños de partículas comprendidos entre 150 µm y 7.000 µm con un diámetro de Sauter d₃₂ de 950 µm y de una potencia del calentador eléctrico de 120 kW se consiguió el siguiente resultado. Se depositaron más de 9 kg/h de un granulado de silicio en una calidad apropiada para usos solares. Con esta realización de la reacción se consiguió de esta manera un grado de conversión de la reacción mayor que 85 % de la conversión en equilibrio químico. La deposición sobre las paredes en la región de la capa turbulenta estaba situada en este caso por debajo de 0,05 %, y la formación de polvo fino por reacción homogénea en fase gaseosa estaba situada por debajo de 2 %. No se pudieron detectar en el polvo de gas de salida porciones de polvo fino causadas por abrasión. Con un periodo de tiempo de funcionamiento del reactor de 4 semanas y con una producción de más de 5 t (toneladas) se pudo comprobar la idoneidad del concepto de calentamiento y de proceso.

EJEMPLO COMPARATIVO 1: (El gas de reacción es demasiado rápido)

En un reactor con un diámetro de 400 mm en el caso de una cantidad del gas de dilución de 100 Nm³/h de hidrógeno a través de la zona inferior, de una cantidad del gas de reacción de 44 Nm³/h de hidrógeno y de 240 kg/h de triclorosilano, de una velocidad de los chorros a la salida de la tobera para el gas de reacción de 120 m/s, de una presión en el reactor de 1,0 bares de sobrepresión, de una temperatura del lecho de 960°C, de una distribución de tamaños de partículas comprendidos entre 150 µm y 7.000 µm con un diámetro de Sauter d₃₂ de 950 µm y de una potencia del calentador eléctrico de 114 kW se consiguió el siguiente resultado. Se depositaron más de 7 kg/h de un granulado de silicio en una calidad apropiada para usos solares. Un análisis del polvo en el gas de salida dio como resultado que la proporción de material formado por abrasión en este proceso es muy alta, ésta se situaba en un 18%, puesto que mediante las altas velocidades de salida del gas (condicionadas por la presión más baja en comparación con el proceso A) junto a la tobera para el gas de reacción se llega a unos efectos de molienda por colisiones entre partículas.

EJEMPLO COMPARATIVO 2: (El gas de reacción es demasiado lento)

En un reactor con un diámetro de 400 mm en el caso de una cantidad del gas de dilución de 120 Nm³/h de hidrógeno a través de la zona inferior, de una cantidad del gas de reacción de 34 Nm³/h de hidrógeno en una rendija anular, de 10 Nm³/h de hidrógeno y de 200 kg/h de triclorosilano en la tobera central para el gas de reacción, de una velocidad de los chorros a la salida de la tobera para el gas de reacción de 20 m/s, de una presión en el reactor de 1,4 bares de sobrepresión, de una temperatura del lecho de 960°C, de una distribución de tamaños de partículas comprendidos entre 150 µm y 7.000 µm con un diámetro de Sauter d₃₂ de 950 µm y de una potencia del calentador eléctrico de 110 kW se consiguió el siguiente resultado. Se depositaron más de 6,5 kg de un granulado de silicio por hora en una calidad apropiada para usos solares. La deposición sobre las paredes en la región de la capa turbulenta estaba situada en este caso por encima de 3 % y la formación de polvo fino por reacción homogénea en fase gaseosa estaba situada por encima de 15 %. Un análisis del polvo de gas de salida dio como resultado que la proporción de material formado por abrasión es despreciablemente pequeña y se trata solamente de una formación de un polvo fino amorfo. Se registró mediante técnica de mediciones que en el caso de la velocidad escogida del gas de reacción se llega a cilindros de circulación de material sólido, que conducen a un arrastre del gas de reacción junto a superficies calientes de las paredes del reactor. Este gas de reacción se deposita entonces sobre las superficies calientes del reactor. Un problema adicional en el caso de este proceso fue una proporción indeseadamente alta de reacción homogénea en fase gaseosa, cuya causa original se encontraba en unas proporciones molares localmente muy altas de clorosilano.

EJEMPLO COMPARATIVO 3: (demasiada cantidad de gas de fondo)

En un reactor con un diámetro de 400 mm en el caso de una cantidad del gas de fluidización de 240 Nm³/h, de una cantidad del gas de reacción de 44 Nm³/h de hidrógeno y de 240 kg/h de triclorosilano, de una velocidad de los chorros a la salida de la tobera para el gas de reacción de 60 m/s, de una presión en el reactor de 1,4 bares de sobrepresión, de una temperatura del lecho de 960°C, de una distribución de los tamaños de partículas comprendidos entre 150 µm y 7.000 µm con un diámetro de Sauter d₃₂ de 950 µm y de una potencia del calentador eléctrico de 145 kW se consiguió el siguiente resultado. Se depositaron 5 kg de un granulado de silicio por hora. La deposición sobre las paredes en la región de la capa turbulenta estaba situada en este caso en 1 %, y la formación de polvo fino por reacción homogénea en fase gaseosa en 21 %. Un análisis del polvo fino de gas de salida dio como resultado que la proporción de material formado por abrasión estaba situada en aproximadamente 9 % y la formación de polvo fino amorfo estaba situada en aproximadamente 14 %. Una alta cantidad de gas de fluidización condujo en el caso de este proceso a un tamaño fuertemente creciente de las burbujas de gas, que correspondía en su diámetro a la sección transversal del reactor. Mediante el gran diámetro de las burbujas se llegó al levantamiento de cantidades de granulado y por consiguiente a sacudimientos mecánicos. Junto a la enorme carga mecánica sobre el aparato, se pudieron comprobar también una rotura y una abrasión de las partículas de granulado y por consiguiente a una disminución de la esfericidad en el granulado de silicio por debajo de 0,9. Puesto que en la retorta o burbuja no es posible ningún contacto del gas de reacción con las superficies del granulado, tienen lugar una aumentada deposición homogénea en fase gaseosa y un empeorado grado de conversión del gas de reacción. Mediante la menor tasa de deposición, la aumentada cantidad resultante de polvo fino y el disminuido tiempo de funcionamiento del reactor no es posible con un tal proceso una producción económicamente satisfactoria del granulado de silicio.

EJEMPLO COMPARATIVO 4: (poca cantidad de gas de fondo; capa turbulenta con chorros)

En un reactor con un diámetro de 400 mm en el caso de una cantidad del gas de fluidización de 90 Nm³/h de una cantidad del gas de reacción de 44 Nm³/h de hidrógeno y de 240 kg/h de triclorosilano, de una velocidad de los chorros a la salida de la tobera para el gas de reacción de 60 m/s, de una presión en el reactor de 1,4 bares de sobrepresión, de una temperatura del lecho de 960°C, de una distribución de tamaños de partículas comprendidos entre 150 µm y 7.000 µm con un diámetro de Sauter d₃₂ de 950 µm y de una potencia del calentador eléctrico de 110 kW se consiguió el siguiente resultado. Se depositaron más de 8 kg de un granulado de silicio por hora en una

- 5 calidad apropiada para usos solares. La deposición sobre las paredes en la región de la capa turbulenta estaba situada en este caso por debajo de 0,5 % y la formación de polvo fino por causa de una reacción homogénea en fase gaseosa estaba situada por debajo de 10 %. Después de un período de tiempo de funcionamiento del reactor de 2 días, la pared del reactor se deformó a causa de un sobrecalentamiento local a alta temperatura y el reactor tuvo que ser detenido. Un análisis dio como resultado que a causa de la pequeña cantidad de gas de fondo el movimiento del granulado de silicio se estancó en la zona de los bordes de la capa turbulenta y de esta manera se llegó a un sobrecalentamiento local, por lo que el granulado se sinterizó. En el centro se formó una capa turbulenta con chorros. El reactor no se puede hacer funcionar con este proceso durante un prolongado período de tiempo de una manera estable y por consiguiente rentable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un granulado de polisilicio muy puro por deposición de un gas de reacción junto a un granulado de silicio en un reactor de capa turbulenta, que comprende:
 - (I) un reactor con un recinto de reactor que se compone de por lo menos dos zonas situadas una tras de otra,
 - (II) realizándose que la zona inferior, que tiene una altura de 50 a 300 mm, es fluidizada débilmente mediante la introducción de un gas exento de silicio a través de toberas individuales con una velocidad de salida de 20 a 200 m/s en el granulado de silicio, siendo la velocidad del gas en la zona inferior un múltiplo de 1,2 a 2,3 veces la velocidad del gas de relajación;
 - (III) realizándose que en contacto directo con aquella está conectada otra zona, que está en contacto directo con la primera zona,
 - (IV) esta zona es calentada a través de su pared que limita hacia fuera, y
 - (V) en la zona de reacción allí formada se inyecta un gas de reacción que contiene silicio mediante una o varias toberas con una velocidad de 1 a 140 m/s como un chorro de gas dirigido verticalmente hacia arriba, formándose por encima de las toberas unos chorros locales de gas de reacción rodeados por una capa turbulenta que forma burbujas, dentro de las cuales el gas que contiene silicio se descompone junto a las superficies de las partículas y conduce al crecimiento de las partículas, y
 - (VI) el gas de reacción se introduce en este caso de tal manera que ha terminado de reaccionar casi hasta la conversión química en equilibrio, antes de que llegue al sistema de paredes de la capa turbulenta o a la superficie de la capa turbulenta.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como gas de reacción se emplean uno o varios gases que contienen silicio de los compuestos de fórmula general SiH_xCl_y o mezclas de estos gases con uno o varios gases exentos de silicio, tomados del conjunto que comprende hidrógeno y argón, como gas de dilución.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como gas de reacción se emplea SiH_4 , SiCl_4 o SiHCl_3 diluido con hidrógeno.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la proporción molar de triclorosilano en el gas de reacción está situada en el intervalo de 0,2 a 0,8.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la proporción molar media junto con el gas de dilución procedente de la zona inferior a lo largo de toda la sección transversal del reactor está situada en el intervalo de 0,15 a 0,4.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque en la zona de reacción la velocidad media del gas está situado en el intervalo de un múltiplo de 2 a 8 veces la velocidad del gas de relajación.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque la distancia mínima de las toberas entre sí se escoge de tal manera que la relación de la distancia entre toberas (distancia horizontal entre los ejes de los chorros) al diámetro de las toberas (diámetro interior de la tobera en el sitio de la salida del gas dentro de la capa turbulenta) es mayor que 7,5.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque la velocidad de salida junto a una tobera anular es menor que la velocidad de salida junto a una tobera central.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque la velocidad junto a la tobera anular está situada en el intervalo de $0,4 \cdot v_{\text{tobera central}} < v_{\text{tobera anular}} < 0,8 \cdot v_{\text{tobera central}}$.
10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque el período de tiempo de permanencia de los gases en la zona superior de la capa turbulenta está situado en el intervalo de 0,1 a 10 segundos.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque la temperatura del lecho de la capa turbulenta está situada en el intervalo de 890 a 1.400°C.
12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado porque la presión en el reactor está situada en el intervalo de 0 a 7 bares de sobrepresión.
13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado porque el funcionamiento de la capa turbulenta tiene una distribución estacionaria de tamaños de granos, teniendo las partículas un tamaño comprendido entre 150 y 7.000 μm y estando situado el diámetro de Sauter de la distribución en el intervalo de 850 a 1.500 μm .

- 5 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado porque se utiliza una analítica online del gas de salida para la determinación del grado de conversión de la reacción, regulándose la adición de las partículas de núcleos y la descarga del producto, en combinación con el registro de las cantidades de los gases de reacción y de dilución aportados y con un modelo de cálculo acerca de la población de partículas, de tal manera que la deseada distribución de tamaños de granos en el reactor y la cantidad del granulado en la capa turbulenta se pueden mantener estables y estacionarias a lo largo un prolongado período de tiempo.
15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado porque la proporción de tamaños inferiores de partículas menores que $150\text{ }\mu\text{m}$ está situada por debajo de 0,1 por ciento en masa, sin que sea necesaria una etapa de clasificación adicional.
- 10 16. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizado porque el granulado de polisilicio separado posee una forma manifiestamente esférica con unos valores de la esfericidad situados en el intervalo de 0,85 a 1 [-].

Figura 1

