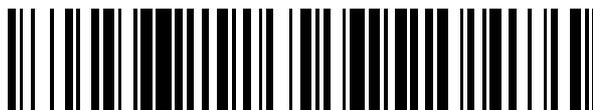


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 540**

51 Int. Cl.:

C01B 33/027 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

C30B 28/14 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2007 E 07746914 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2032746**

54 Título: **Método para la preparación continua de silicio policristalino usando un reactor de lecho fluidizado**

30 Prioridad:

15.06.2006 KR 20060053826

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

24.06.2014

73 Titular/es:

**KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL
TECHNOLOGY (100.0%)
100, JANG-DONG
YUSEONG-GU, DAEJEON 305-343, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, HEE YOUNG;
YOON, KYUNG KOO;
PARK, YONG KI y
CHOI, WON CHOON**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 470 540 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación continua de silicio policristalino usando un reactor de lecho fluidizado

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino usando un reactor de lecho fluidizado, en particular un método para la preparación continua de silicio policristalino que permite la retirada eficaz del depósito de silicio acumulado en la pared interna del tubo de reactor de un aparato de fabricación de silicio policristalino (silicio multicristalino, polisilicio o poli-Si).

Técnica anterior

El silicio policristalino de alta pureza se usa ampliamente como sustancia química o material de origen industrial en dispositivos semiconductores, células solares, etc. De igual forma, se usa en la fabricación de dispositivos funcionales de precisión y sistemas de precisión altamente integrados de pequeño tamaño. El silicio policristalino se prepara por medio de descomposición térmica y/o reducción de hidrógeno de gas de reacción que contiene silicio altamente purificado, provocando de este modo la deposición de silicio sobre las partículas de silicio.

En la producción a escala comercial de silicio policristalino, se ha usado principalmente un reactor de tipo cubierta-tinaja. Los productos de silicio policristalino generados usando el reactor de tipo cubierta-tinaja tienen forma de varilla y tienen un diámetro de aproximadamente 50-300 mm. No obstante, el reactor de tipo cubierta-tinaja, que consiste fundamentalmente en un sistema de calentamiento de resistencia eléctrica, no se puede operar de forma continua debido al límite inevitable en cuanto al diámetro máximo de varilla que se puede conseguir. También se sabe que este reactor tiene serios problemas de baja eficacia de deposición y elevado consumo eléctrico debido a las superficies de silicio limitadas y a la elevada pérdida de calor.

Para solucionar estos problemas, se desarrolló recientemente un proceso de deposición de silicio usando un reactor de lecho fluidizado para producir silicio policristalino en forma de partículas que tenían un tamaño de aproximadamente 0,5-3 mm. De acuerdo con este método, se forma un lecho fluidizado de partículas de silicio por medio del flujo ascendente de gas y aumenta el tamaño de las partículas de silicio a medida que los átomos de silicio se depositan sobre las partículas, procedente del gas de reacción que contiene silicio suministrado al lecho fluidizado caliente.

Como en el caso del reactor de tipo cubierta-tinaja convencional, se usa un compuesto de silano basado en Si-H-Cl, por ejemplo, monosilano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), triclorosilano (SiHCl_3), tetracloruro de silicio (SiCl_4) o una de sus mezclas en el reactor de lecho fluidizado como gas de reacción que contiene silicio, que puede comprender además al menos un componente de gas seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno, argón, helio, etc.

Para la deposición de silicio con el fin de preparar silicio policristalino, se debería mantener la temperatura de reacción, o la temperatura de las partículas de silicio, en aproximadamente 600-850 °C para monosilano, siendo de 900-1.100 °C para triclorosilano que es el más ampliamente usado.

El proceso de deposición de silicio, que está provocado por la descomposición térmica y/o la reducción de hidrógeno de gas de reacción que contiene silicio, incluye varias reacciones elementales, y existen rutas complejas en las cuales los átomos de silicio crecen para dar lugar a partículas granulares que dependen del gas de reacción. No obstante, independientemente del tipo de reacciones elementales y del gas de reacción, la operación del reactor de lecho fluidizado da lugar a un producto de silicio policristalino en forma de partículas, es decir, gránulos.

En este caso, las partículas de silicio más pequeñas, es decir, los cristales seminales se vuelven más grandes en cuanto a tamaño debido a la deposición continua de silicio o la aglomeración de las partículas de silicio, perdiendo de este modo fluidez y moviéndose finalmente aguas abajo. Se pueden preparar cristales seminales o se pueden generar in situ en el propio lecho fluidizado, o se pueden suministrar al reactor de forma continua, periódica o intermitente. De este modo, se pueden descargar las partículas más grandes preparadas, es decir, el producto de silicio policristalino desde la parte inferior del reactor de forma continua, periódica o intermitente.

Debido al área superficial relativamente elevada de las partículas de silicio, el sistema de reactor de lecho fluidizado proporciona un rendimiento de reacción más elevado que el del sistema de reactor de tipo cubierta-tinaja. Además, el producto granular se puede usar directamente sin procesado adicional para los procesos de seguimiento tales como la proliferación de cristales individuales, la producción de bloques cristalinos, el tratamiento superficial y la modificación, la preparación de un material químico para reacción o separación, o un cuerpo conformado o la pulverización de partículas de silicio. Aunque estos procesos de seguimiento se han operado de manera discontinua, la fabricación de silicio policristalino granular permite llevar a cabo los procesos de forma continua o semi-continua.

El mayor escollo en la producción continua de silicio policristalino granular, es decir, de partículas conformadas, que usa el reactor de lecho fluidizado es que la deposición de silicio por medio del gas de reacción tenga lugar no solo

sobre las superficies de las partículas de silicio calentadas a una temperatura elevada sino también sobre las superficies de los componentes del reactor que están expuestas inevitablemente o que se encuentran en contacto con las partículas de silicio calientes.

5 La deposición de silicio tiene lugar y se acumula sobre las superficie sólidas calientes del interior del reactor de lecho fluidizado, incluyendo las partículas de silicio, la pared interna del tubo del reactor y el medio de suministro de gas de reacción, todos ellos expuestos al gas de reacción. El espesor de la capa de deposición acumulada aumenta con el tiempo. En este caso, de manera beneficiosa se ajusta a la finalidad del proceso de deposición de lecho fluidizado que el espesor de la capa de deposición de silicio aumenta gradualmente sobre las superficies de los cristales
10 seminales de silicio o las partículas de silicio. No obstante, resulta desastroso cuando la deposición de silicio supera un nivel permitido en las superficies sólidas de los componentes del reactor, excepto para las partículas de silicio, incluyendo la pared interna del tubo de reactor y/o el medio de suministro de gas de reacción expuesto a, o en contacto con, las partículas de silicio de fluidización de alta temperatura. Si la deposición de silicio en dichos componentes de reactor supera el alcance permitido de masa o espesor, se debería deteriorar en gran medida la estabilidad y, a largo plazo, se tendría que detener la operación del reactor.

Para una producción rentable de silicio policristalino con partículas conformadas, es decir, granular, resulta esencial la mejora de la productividad del reactor de lecho fluidizado. Además, para la operación continua del reactor de lecho fluidizado, que es la principal ventaja del proceso de deposición de silicio de lecho fluidizado, se debería
20 garantizar sobre todo la estabilidad física de los componentes del reactor. De este modo, con el fin de mejorar la productividad del reactor de lecho fluidizado y garantizar la estabilidad mecánica del reactor durante el proceso de deposición de silicio para preparar las partículas de silicio policristalino, se requiere retirar eficazmente el depósito de silicio que se forma en los componentes del reactor debido a la exposición constante y al contacto con las partículas de silicio calientes y el gas de reacción. Dicha retirada eficaz del depósito de silicio es más importante en la
25 producción en masa de partículas de silicio policristalino usando un reactor de lecho fluidizado. Pero, existen únicamente unas pocas técnicas relacionadas con ello.

La patente de Estados Unidos N°. 5.358.603 (1994) describe un método para retirar, por medio de un método de ataque químico, el depósito de silicio formado de manera específica sobre el medio de descarga de producto del reactor de lecho fluidizado durante el proceso de deposición de silicio de lecho fluidizado. Este método que usa un gas de ataque químico también se puede aplicar a la retirada del depósito de silicio formado en la pared interna del tubo de reactor. No obstante, la aplicación de este método requiere básicamente las siguientes etapas: en primer lugar se debe detener la operación de deposición; se deben descargar todas las partículas de silicio que se encuentran dentro del lecho fluidizado fuera del reactor; posteriormente se debe insertar un medio de calentamiento en el interior del reactor para calentar el depósito de silicio para una reacción de ataque químico, etc. Dichas etapas incómodas y consumidoras de tiempo limitan la aplicación de este método al proceso de deposición de lecho
30 fluidizado.

La patente de Estados Unidos N°. 6.541.377 (2003) describe un método para evitar la deposición de silicio sobre la superficie externa del medio de suministro de gas de reacción o retirar el depósito de silicio formado sobre el mismo, durante la operación de deposición, donde dichos objetivos se logran por medio del suministro de un gas de ataque químico que incluye ácido clorhídrico sin interferir con el suministro de gas de reacción. Este método puede solucionar el problema de la deposición de silicio en la salida del medio de suministro de gas de reacción sin afectar a la operación del proceso de deposición de silicio. No obstante, debido a que el gas de ataque químico se suministra de forma selectiva en las proximidades de la salida del medio de suministro de gas de reacción, no se puede aplicar el método para retirar el depósito de silicio formado y acumulado sobre la pared interna del tubo del reactor.

Las patentes de Estados Unidos Nos. 4.900.411 (1990) y 4.786.477 (1988) describen un método para evitar la acumulación del depósito de silicio en el medio de suministro de gas y en la pared interna del tubo del reactor haciendo circular un fluido de refrigeración alrededor de los componentes correspondientes. No obstante, debido a que un enfriamiento excesivo de dichos componentes de reactor en el contacto continuo con las partículas de silicio calientes consume innecesariamente una cantidad enorme de energía, el presente método es desfavorable desde el punto de vista de rentabilidad considerando una inversión de instalación adicional y un elevado coste de producción, debido al elevado consumo energético para el calentamiento de las partículas de silicio que compensa la pérdida de energía.

El documento US 5139762 describe un reactor de lecho fluidizado y un método para utilizar el reactor de lecho fluidizado en la producción de silicio policristalino de alta pureza, por medio de pirólisis de gas que contiene silano, caracterizándose el reactor por una zona de arrastre ubicada por encima de una zona de reacción inferior. La zona de arrastre tiene un área de corte transversal menor o igual que el área de corte transversal de la zona de reacción y es capaz de mantener una velocidad de gas de fluidización suficiente para arrastrar las partículas de polvo de silicio, pero no suficiente para arrastrar las partículas de silicio.

65 El documento US 2002102850 se refiere a un método y un aparato para preparar polisilicio en forma de gránulo equipando el reactor de lecho fluidizado con una boquilla que proporciona un gas de ataque químico incluyendo

ácido clorhídrico con el fin de evitar de manera eficaz que el silicio se deposite sobre las superficies de la salida del medio de suministro de gas de reacción y que sea capaz de operar el reactor.

A diferencia de otros materiales usados en los procesos químicos generales, se deberían emplear los componentes del reactor de lecho fluidizado para preparar silicio policristalino de alta pureza, especialmente el tubo de reactor en contacto con las partículas de silicio, de manera que se evitara la contaminación de los mismos con impurezas en el mayor grado posible. Por tanto, la selección del material para el tubo de reactor está muy restringida. Debido a la temperatura de reacción y la característica del gas de reacción, no se pueden usar materiales metálicos para el tubo del reactor. Al mismo tiempo, es muy difícil, en la práctica, encontrar un material inorgánico no metálico que pueda evitar la contaminación de las partículas de silicio con impurezas y garantizar la estabilidad mecánica suficiente incluso cuando el depósito de silicio se vuelve altamente contaminado en su pared interna.

El tubo de reactor para el reactor de lecho fluidizado para la preparación de silicio policristalino, que está en contacto incesante con las partículas de silicio calientes de fluidización, es vulnerable frente a la vibración irregular y la tensión severa. De este modo, es muy peligroso continuar la deposición de silicio si el espesor del depósito de silicio de la pared interna del tubo del reactor supera el valor permitido.

Cuando se retira por medio de una reacción química o una reacción de ataque químico el depósito de silicio formado y acumulado en la pared interna del tubo del reactor durante la deposición de silicio para la preparación de partículas de silicio, también se puede retirar una gran parte de partículas de silicio que fluidizan en el interior del tubo de reactor. Es decir, la retirada selectiva del depósito de silicio resulta casi imposible. De este modo, es una práctica común detener la deposición de silicio, enfriar el interior del reactor al tiempo que se purga con dicho gas inerte tal como hidrógeno, nitrógeno, argón, helio o una de sus mezclas, descargar o extraer las partículas de silicio enfriadas del reactor, desmontar el reactor y sustituir el tubo del reactor por uno nuevo, volver a montar el reactor, introducir las partículas de silicio en el interior del tubo del reactor, calentar las partículas de silicio de manera suficiente y proporcionar el gas de reacción de nuevo para reanudar la preparación de las partículas de silicio. No obstante, resulta muy necesario desmontar y volver a montar el reactor de lecho fluidizado. Además, el tubo del reactor tiende a romperse cuando el reactor se enfría debido a la diferencia en el grado de expansión térmica del depósito de silicio y el material del tubo del reactor. Por consiguiente, las partículas de silicio restantes del interior del tubo de reactor se contaminan y los fragmentos del tubo de reactor hacen que el proceso de desmontaje resulte difícil.

Debido al depósito de silicio acumulado en la pared interna del tubo de reactor reduce la productividad del reactor de lecho fluidizado y aumenta el coste de producción, se requiere una solución a este problema.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 ilustra esquemáticamente el método para la preparación de silicio policristalino granular de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 ilustra esquemáticamente la etapa de preparación de partículas de silicio de la presente invención.

La Figura 3 ilustra esquemáticamente la etapa de retirada de depósito de silicio de la presente invención.

La Figura 4 muestra esquemáticamente otro ejemplo de la etapa de preparación de partículas de silicio de la presente invención.

La Figura 5 ilustra esquemáticamente otro ejemplo de la etapa de retirada de depósito de silicio de la presente invención.

La Figura 6 ilustra esquemáticamente las diferentes construcciones del reactor de lecho fluidizado aplicables a la preparación de silicio policristalino granular de acuerdo con la presente invención.

La Figura 7 ilustra esquemáticamente otras construcciones diferentes del reactor de lecho fluidizado aplicables a la preparación de silicio policristalino granular de acuerdo con la presente invención.

Divulgación de la Invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la preparación continua de silicio policristalino que permita la retirada eficaz de un depósito de silicio formado en la pared interna del tubo de reactor del reactor de lecho fluidizado durante la preparación de silicio policristalino granular, y de este modo, permitir una operación estable y a largo plazo del reactor de lecho fluidizado.

A continuación, se proporciona una descripción detallada de la presente invención.

Para lograr el objetivo anteriormente mencionado, la presente invención proporciona un método para la preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado para la preparación de silicio policristalino granular, en el que una salida de gas de reacción de un medio de suministro de gas de reacción, que suministra un gas de reacción que contiene silicio para que pueda tener lugar la deposición de silicio al tiempo que el lecho de partículas de silicio formado en el interior del tubo del reactor permanece fluidizado, se coloca en el interior del lecho de partículas de silicio y, con un extremo de salida de la salida del gas de reacción como altura de referencia, los espacios superior e inferior del tubo de reactor están definidos respectivamente como zona de reacción proporcionada para la deposición de silicio por medio del gas de reacción y una zona de calentamiento

proporcionada para el calentamiento de partículas de silicio, y que comprende:

(i) una etapa de preparación de partículas de silicio, donde el gas de reacción se suministra gracias a un medio de suministro de gas de reacción para que tenga lugar la deposición de silicio sobre las superficie de las partículas de silicio en contacto con el gas de reacción, al tiempo que el depósito de silicio se acumula sobre la pared interna del tubo del reactor que engloba la zona de reacción;

(ii) una etapa de descarga parcial de partículas de silicio, que sigue a la etapa de preparación de partículas de silicio, donde, sin requerir el suministro de gas de reacción, se descarga una parte de las partículas de silicio restante del interior del reactor hacia afuera del reactor de lecho fluidizado, de manera que la altura del lecho de las partículas de silicio no supere la altura de la salida del gas de reacción; y

(iii) una etapa de retirada de depósito de silicio, que sigue a la etapa de descarga de partículas de silicio, donde se retira el depósito de silicio por medio del suministro de un gas de ataque químico al interior de la zona de reacción, que reacciona con el depósito de silicio para formar compuestos de silicio gaseosos.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino que además comprende (iv) una etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, donde, tras retirar el depósito de silicio y terminar el suministro del gas de ataque químico, se reaprovisionan las partículas de silicio en el interior del tubo de reactor para formar un lecho de partículas de silicio en la zona de reacción.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino donde se repite el ciclo que comprende las etapas (i), (ii), (iii) y (iv).

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de un silicio policristalino en el que el reactor de lecho fluidizado comprende una cubierta de reactor que engloba el tubo de reactor, y el espacio interno del tubo de reactor viene definido como zona interna en la que está presente el lecho de partículas de silicio y se incluyen la zona de calentamiento y la zona de reacción, al tiempo que el espacio entre el tubo de reactor y la cubierta de reactor se define como una zona externa en la cual el lecho de partículas de silicio no está presente y no tiene lugar la deposición de silicio.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de un silicio policristalino en el que (i) la etapa de preparación de partículas de silicio comprende las sub-etapas de:

suministrar un gas de fluidización al lecho de partículas de silicio en la zona de calentamiento usando un medio de suministro de gas de fluidización para que el lecho de partículas de silicio formado en la zona experimente fluidización;

calentar las partículas de silicio con un medio de calentamiento equipado en la zona interna y/o en la zona externa del tubo de reactor;

descargar una parte de las partículas de silicio preparadas en la zona interna del reactor de lecho fluidizado usando un medio de descarga de partículas; y

descargar un gas de salida que comprende el gas de fluidización, que pasa a través del lecho de partículas de silicio, un gas de reacción que no ha reaccionado y un gas sub-producto fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio de descarga de gas.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que se suministra un gas inerte que comprende al menos uno seleccionado entre nitrógeno, argón y helio a la zona externa con el fin de mantener la zona externa en una atmósfera de gas inerte.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que la diferencia de presión en la zona externa (P_0) y la presión en la zona interna (P_i) se mantiene cumpliendo la condición de $0 \text{ bar} \leq |P_0 - P_i| \leq 1 \text{ bar}$.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que el gas de ataque químico comprende al menos una sustancia que contiene cloro seleccionada entre tetracloruro de silicio (SiCl_4), ácido clorhídrico (HCl) y cloro (Cl_2).

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que el gas de ataque químico además comprende al menos una sustancia seleccionada entre hidrógeno, nitrógeno, argón y helio.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que, en (i) la etapa de preparación de partículas de silicio y/o (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio, la presión absoluta en la zona de reacción se mantiene en el intervalo de 1-20 bar.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio comprende la sub-etapa de retirar el depósito de silicio formado en la salida de gas de reacción del medio de suministro de gas de reacción usando el gas de ataque químico.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio se lleva a cabo por medio del suministro del gas de ataque químico usando un medio de suministro de gas de reacción y/o un medio de suministro de gas de ataque químico cuya salida se encuentra expuesta a la zona de reacción.

5 La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que, en (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio, se suministra un gas de fluidización al lecho de partículas de silicio que permanece en la zona de calentamiento usando un medio de suministro de gas de fluidización de manera que el lecho de partículas de silicio se mantiene como lecho fijo en el que las partículas se vuelven inmóviles o como lecho fluidizado en el que una parte de las partículas permanecen fluidizadas.

10 La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que el gas de fluidización comprende al menos una sustancia seleccionada entre hidrógeno, nitrógeno, argón, helio, tetracloruro de silicio, triclorosilano, diclorosilano y ácido clorhídrico.

15 La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que se forma un lecho de fijo de materiales de relleno que no están fluidizados por medio del gas de fluidización además del lecho de partículas de silicio en el espacio inferior de la zona de calentamiento.

20 La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que, en (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio, se descarga un gas de salida de la etapa de ataque químico que incluye el gas de fluidización que se hace pasar a través del lecho de partículas de silicio, un gas de ataque químico que no ha reaccionado y/o un gas de producto de reacción de ataque químico, fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio de descarga de gas.

25 La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que el gas de reacción comprende al menos una sustancia que contiene silicio seleccionada entre monosilano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), triclorosilano (SiHCl_3) y tetracloruro de silicio (SiCl_4).

30 La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que, en (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio, se mantiene la temperatura de una parte del depósito de silicio dentro del intervalo de $500 \sim 1.250 \text{ }^\circ\text{C}$.

35 La presente invención también se refiere a un método para la preparación de silicio policristalino en el que, en (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio, se calienta el depósito de silicio gracias a un medio de calentamiento equipado en la zona interna del tubo de reactor y/o en la zona externa.

A continuación, se describe la presente invención con detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

40 Como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2, en la preparación de silicio policristalino granular usando un reactor de lecho fluidizado, el lecho fluidizado de partículas de silicio debería formarse dentro de un tubo reactor capaz de minimizar la contaminación por impurezas para la preparación de partículas de silicio de alta pureza.

45 Incluyendo la descomposición térmica y/o la reducción de hidrógeno del gas (11r) de reacción que contiene silicio, la reacción (Rd) de deposición de silicio tiene lugar únicamente sobre la superficie de las partículas (3) de silicio calientes, en contacto con el gas de reacción (11r) pero también, inevitablemente, sobre la pared interna del tubo de reactor (2).

50 En el reactor de lecho fluidizado de la presente invención como se ilustra en la Figura 2, una salida de gas de reacción de un medio (15r) de suministro de gas de reacción, que suministra un gas (11r) de reacción que contiene silicio de manera que puede tener lugar la deposición de silicio al tiempo que las partículas de silicio (3) formadas en el interior del tubo de reactor (2) permanecen fluidizadas, se encuentra ubicada en el interior de lecho de partículas de silicio (3) y, con el extremo de salida como altura de referencia, los espacios superior e inferior del tubo de reactor se definen respectivamente como zona de reacción (Z_r) proporcionada por la reacción (Rd) de deposición de silicio por medio del gas de reacción y una zona de calentamiento (Z_h) proporcionada por el calentamiento de las partículas de silicio (3).

55 Durante la etapa de preparación de silicio en dicho reactor de lecho fluidizado, se suministra el gas de reacción (11r) a través el medio (15r) de suministro de gas de reacción, tiene lugar la deposición de silicio sobre la superficie de las partículas de silicio (3) en contacto con el gas de reacción (11r). Además, también tiene lugar la deposición de silicio en los componentes del reactor que engloban la zona de reacción (Z_r), es decir, sobre la pared interna del tubo de reactor (2) y/o sobre la superficie de la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción. El espesor del depósito de silicio (D) aumenta con el tiempo, y entonces de este modo disminuye el diámetro interno de la zona de reacción (Z_r).

65

Como consecuencia de ello, se deteriora en gran medida la estabilidad estructural del tubo de reactor (2) a medida que se expone a la fluidización de las partículas (3) de silicio calientes. De este modo, si el espesor del depósito de silicio (D) supera un valor permisible predeterminado, se debería interrumpir la preparación de partículas de silicio por medio de la reacción (Rd) de deposición de silicio por medio de la terminación del suministro de gas de reacción (11r).

Cuando se aumenta el diámetro del tubo de reactor (2) de un reactor de lecho fluidizado, la proporción del área de la pared interna con respecto al volumen de espacio interno se rebaja de forma significativa, dando como resultado una acumulación más lenta del depósito de silicio (D) por medio de deposición de silicio (R_d). Por consiguiente, tarda más tiempo el hecho de que el espesor del depósito de silicio (D) alcance un valor máximo permisible. De este modo, en los reactores de lecho fluidizado a gran escala usados para la producción a escala comercial, se puede mantener la etapa de preparación de partículas de silicio desde unos pocos días hasta varias semanas.

Cuando el espesor del depósito de silicio (D) alcanza las proximidades del valor máximo permitido, es preciso detener la operación de la descomposición de silicio. Resulta convencional que, una vez que se ha enfriado el interior del reactor lo suficiente por medio de purga con un gas inerte tal como hidrógeno, nitrógeno, argón, helio, etc., se descargan todas las partículas de silicio frías (3) fuera del reactor, el reactor se desmonta, se sustituye el tubo de reactor (2) por uno nuevo, y posteriormente se vuelve a montar el reactor para otra etapa de preparación de partículas de silicio. Por el contrario, la presente invención hace posible reanudar la deposición de silicio tras la retirada del depósito de silicio (D) sin necesidad de desmontar el reactor de lecho fluidizado.

De acuerdo con la presente invención, la etapa de preparación de partículas de silicio va seguida de una etapa de descarga parcial de partículas de silicio, donde, sin requerir el suministro de gas de reacción (11r), se descarga una parte de las partículas de silicio (3) restantes del interior del tubo de reactor, fuera del reactor de lecho fluidizado, de manera que la altura del lecho de las partículas (3) de silicio residual dentro del tubo de reactor no supere sustancialmente la altura de la salida del gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción.

Posteriormente, una etapa de retirada de depósito de silicio tiene lugar después de la etapa de descarga parcial de partículas de silicio. Como se ilustra en la Fig. 3 ó Fig. 5, se suministra un gas (11e) de ataque químico que es capaz de reaccionar con el depósito de silicio (D) y formar compuestos de silicio gaseosos, al interior del espacio de la zona de reacción (Z_r), donde se ha retirado sustancialmente el lecho de partículas de silicio, para retirar eficazmente el depósito de silicio (D) por medio de reacción (R_e) de ataque químico. En esta etapa de retirada de depósito de silicio, se retira el depósito de silicio (D) acumulado sobre la pared interna del tubo de reactor (2), al tiempo que también se puede retirar el depósito de silicio (D') acumulado sobre la superficie de la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción, por medio de contacto natural con el gas (11e) de ataque químico introducido.

Como se ha descrito anteriormente, la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción, que suministra el gas (11r) de reacción que contiene silicio, se encuentra ubicada en el interior del lecho de partículas de silicio (3) durante la etapa de preparación de partículas de silicio, de manera que puede tener lugar la deposición de silicio en el lecho fluidizado de partículas de silicio (3) en el interior del tubo de reactor (2). Con el extremo de la salida como altura de referencia, se definen los espacios superior e inferior del tubo de reactor (2) respectivamente como zona de reacción (Z_r) proporcionada por la reacción (Rd) de deposición de silicio por medio del gas de reacción (11r) y zona de calentamiento (Z_h) proporcionada por el calentamiento de las partículas de silicio (3).

Es preferible que la etapa de preparación de partículas de silicio, en la cual se preparan las partículas de producto de silicio por medio de deposición de silicio sobre la superficie de las partículas de silicio (3) en contacto con el gas de reacción (11r) suministrado por el medio (15r) de suministro de gas de reacción, se puede mantener tanto como sea posible en el reactor de lecho fluidizado. No obstante, inevitablemente en esta etapa, también se forma el depósito de silicio (D) y se acumula sobre la pared interna del tubo de reactor (2) que engloba la zona de reacción (Z_r).

Con el fin de retirar el depósito de silicio (D), la presente invención comprende una etapa de descarga parcial de partículas de silicio en la que, sin requerir el suministro de gas de reacción (11r), se descarga una parte de las partículas de silicio (3) fuera del reactor de lecho fluidizado, de manera que la altura del lecho de partículas de silicio (3) restantes en el interior del tubo de reacción (2) no supere la altura de la salida, y una etapa de retirada de depósito de silicio en la que el gas (11e) de ataque químico, que reacciona con el depósito de silicio (D) para formar los compuestos de silicio gaseosos, se suministra al interior del espacio de la zona de reacción (Z_r) para retirar del depósito de silicio (D).

Una vez que se ha retirado sustancialmente el depósito de silicio (D) acumulado sobre la pared interna del tubo reactor (2) con el gas de ataque químico por medio de etapa de retirada de depósito de silicio, no resulta necesario suministrar gas (11e) de ataque químico adicional.

Tras completar la retirada de depósito de silicio y la terminación del suministro de gas (11e) de ataque químico, tiene lugar una etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio en la cual se reaprovisionan las partículas de silicio (3) que sustancialmente corresponden a la cantidad descargada fuera del reactor durante la etapa de descarga parcial de partículas de silicio, al interior del tubo de reactor (2) para formar un lecho de partículas de silicio (3) en la zona de reacción (Z_r).

Posteriormente, se puede reanudar la etapa de preparación de partículas de silicio, en la cual tiene lugar la deposición de silicio sobre la superficie de las partículas (3) de silicio fluidizadas, por medio del suministro de gas de reacción (11r) al interior de la zona de reacción (Z_r), usando el medio (15r) de suministro de gas de reacción.

Para resumir, la presente invención puede proporcionar de forma final un método para la preparación continua de silicio policristalino tras las etapas secuenciales de: la etapa en la cual se suministra el gas de reacción a la zona de reacción (Z_r) del tubo de reactor (2), de manera que se preparan las partículas de silicio por medio de deposición de silicio sobre la superficie de las partículas de silicio (3) al tiempo que se acumula el depósito de silicio (D); la etapa en la cual, sin requerir el suministro del gas de reacción, se descarga una parte de las partículas de silicio fuera del reactor de lecho fluidizado; la etapa en la cual se suministra gas de ataque químico al interior de la zona de reacción (Z_r) para retirar el depósito de silicio (D); y la etapa en la cual, una vez que ha concluido el suministro del gas de ataque químico, se reaprovisionan las partículas de silicio a la zona de reacción (Z_r), dentro del tubo de reactor (2).

A la temperatura elevada de alrededor de la temperatura de reacción de la deposición de silicio (R_d), la velocidad de la reacción (R_e) de ataque químico del depósito de silicio (D) con el gas (11e) de ataque químico se vuelve muy elevada. De este modo, se puede completar la etapa de retirada de depósito de silicio de forma muy rápida desde unos pocos minutos hasta varias horas.

Además, debido a que la cantidad de partículas de silicio objeto de descarga durante la etapa de descarga parcial de partículas de silicio es más pequeña que la cantidad total de las partículas de silicio que residen en el tubo de reactor (2) durante la etapa de preparación de partículas de silicio, el tiempo necesario para la etapa de retirada de depósito de silicio y la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio es muy corto en comparación con el que se requiere para la etapa de preparación de partículas de silicio y constituye un ligero inconveniente para la productividad del reactor.

De acuerdo con la presente invención, que ofrece un método para la retirada del depósito de silicio (D) durante la preparación de partículas de silicio policristalino, es posible preparar partículas de silicio por medio de repetición de los ciclos de deposición de silicio comprendiendo cada ciclo: (i) la etapa de preparación de partículas de silicio, (ii) la etapa de descarga parcial de partículas de silicio, (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio y (iv) la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, como se resume en la Figura 1. De acuerdo con este proceso, no es necesario desmontar el reactor y se puede usar el tubo de reactor (2) de forma continua aunque se acumule el depósito de silicio (D) sobre la pared del reactor del tubo de reactor (2) o sobre otros componentes del reactor durante la etapa de preparación de partículas de silicio. Esto es posible porque se puede retirar rápidamente el depósito de silicio (D) sin necesidad de desmontar el reactor de lecho fluidizado. Posteriormente, a través de la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, también es posible ejecutar ciclos de deposición de silicio de manera repetida por medio de la reanudación rápida de la etapa de preparación de partículas de silicio.

Cuando se logra una preparación continua de partículas de silicio policristalino por medio de ciclos repetidos de deposición de silicio de acuerdo con la presente invención, es posible liberar en gran medida los problemas inevitables tales como la acumulación del depósito de silicio (D) en los componentes del reactor, la menor productividad del reactor que es el resultado del desmontaje y la vuelta a montar del reactor de lecho fluidizado y el aumento posterior del coste de producción, obteniéndose de este modo ventajas principales de la preparación de silicio policristalino granular por medio del proceso de deposición de lecho fluidizado.

Los componentes del reactor que están en contacto con las partículas (4) de silicio calientes y que están expuestos al gas de reacción (11r) durante la etapa de preparación de partículas de silicio incluyen superficies sólidas tales como la pared interna del tubo de reactor (2) y/o la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción. Debido a que se suministra gas (11e) de ataque químico a la zona de reacción (Z_r) durante la etapa de retirada de depósito de silicio, no solo se acumula el depósito de silicio (D) sobre la pared interna del tubo de reactor (2) sino que también el depósito de silicio (D') acumulado en la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción queda expuesto al gas (11e) de ataque químico y es retirado por medio de la reacción (R_e) de ataque químico. De este modo, de acuerdo con la presente invención, no solo el depósito de silicio (D) acumulado sobre la pared interna del tubo de reactor (2), sino también el depósito de silicio (D') acumulado en la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción, se pueden retirar por medio del gas (11e) de ataque químico.

Como se ha descrito anteriormente, la presente invención se puede aplicar a cualquier tipo de reactor de lecho fluidizado en el cual las partículas de silicio (3) se dividan en la zona de reacción (Z_r) y la zona de calentamiento (Z_h), tomando el extremo de salida del medio (15r) de suministro de gas de reacción como altura de referencia. De este modo, la presente invención se puede aplicar ampliamente a la preparación de silicio policristalino granular.

Por ejemplo, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4 y Figura 5, se puede instalar un tubo de reactor (2) en el interior de una cubierta de reactor (1) que tiene un resistencia mecánica superior, de manera que la cubierta de reactor (1) englobe el tubo de reactor (2). El espacio interno del tubo de reactor (2) viene definido por una zona interna (4) en la cual el lecho de partículas de silicio (3) se encuentra presente. La zona interna (4) incluye una zona de calentamiento (Z_h) y una zona de reacción (Z_r). Al mismo tiempo, el espacio entre el tubo de reactor (2) y la cubierta de reactor (1) viene definido por una zona externa (5) en la cual no están presentes las partículas de silicio y no tiene lugar la reacción (R_d) de deposición de silicio.

La etapa de preparación de partículas de silicio ejecutada usando el reactor de lecho fluidizado puede comprender las sub-etapas de: suministrar un gas de fluidización (10) al lecho de partículas de silicio (3) en la zona de calentamiento (Z_h) usando un medio (14) de suministro de gas de fluidización de manera que el lecho de partículas de silicio (3) formado en la zona de reacción (Z_r) experimente fluidización; calentar las partículas de silicio (3) con un medio de calentamiento (8a, 8b) equipado en la zona interna (4) y/o la zona externa (5) del tubo de reactor (2); descargar una parte de las partículas de silicio (3b) preparadas en la zona interna (4) fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio (16) de descarga de partículas; y descargar un gas de salida (13r) que comprende el gas de fluidización (10), que pasa a través del lecho de partículas de silicio, un gas de reacción que no ha reaccionado y un gas subproducto, fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio (17) de descarga de gas.

Durante la etapa de retirada de depósito de silicio, es posible retirar el depósito de silicio por medio del suministro de gas (11e) de ataque químico a la zona de reacción (Z_r) usando un medio (15r) de suministro de gas de reacción y/o un medio (15e) de suministro de gas de ataque químico, cuya salida queda expuesta a la zona de reacción (Z_r). Por ejemplo, se puede suministrar el gas (11e) de ataque químico a la zona de reacción (Z_r) en lugar del gas de reacción (11r) usando el medio (15r) de suministro de gas de reacción como medio (15e) de suministro de gas de ataque químico, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3, con el fin de llevar a cabo la etapa de retirada de depósito de silicio. En este caso, el medio (15r) de suministro de gas de reacción, es decir, el medio (15e) de suministro de gas de ataque químico se puede construir de manera que el gas de reacción (11r) y el gas (11e) de ataque químico puedan pasar a través de las mismas rutas o boquillas, o de manera que el gas de reacción (11r) y el gas (11e) de ataque químico puedan pasar a través de rutas o boquillas diferentes. Alternativamente, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 5, se puede suministrar el gas (11e) de ataque químico usando un medio (15e) de suministro de gas de ataque químico que está equipado, de forma independiente del medio (15r) de suministro de gas de reacción, en la zona interna (4) del reactor de lecho fluidizado y en cuya salida está expuesto a la zona de reacción (Z_r). Como alternativa, se puede llevar a cabo la etapa de retirada de depósito de silicio por medio del suministro del gas (11e) de ataque químico a la zona de reacción (Z_r) usando tanto el medio (15r) de suministro de gas de reacción como el medio (15e) de suministro de gas de ataque químico.

La presente invención se caracteriza por que el lecho de partículas de silicio (3) está siempre presente en parte o la totalidad de la zona de calentamiento (Z_h) del interior del tubo de reactor (2) en todas las etapas comprendidas en cada ciclo de deposición de silicio, es decir, (i) la etapa de preparación de partículas de silicio; (ii) la etapa de descarga parcial de partículas de silicio; (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio; y (iv) la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio.

Durante la etapa de preparación de partículas de silicio, es necesario que el lecho de partículas de silicio (3) se forme no solo en la zona de calentamiento (Z_h) sino también en la zona de reacción (Z_r) y que las partículas de silicio (3) de las dos zonas se puedan mezclar unas con otras al tiempo que al menos las partículas de silicio (3) presentes en la zona de reacción (Z_r) permanezcan fluidizadas, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2 o en la Figura 4.

El lecho de partículas de silicio (3) presentes en la zona de calentamiento (Z_h) puede ser un lecho fijo, pero es preferible que sea un gas de fluidización (10) suministrado por un medio (14) de suministro de gas de fluidización, de manera que las partículas presentes en la parte superior de la zona de calentamiento (Z_h) permanezcan fluidizadas para el intercambio eficaz de las partículas de silicio entre las dos zonas (Z_r , Z_h).

Durante la etapa de descarga parcial de partículas de silicio, disminuye la altura del lecho de partículas de silicio (3) dentro del tubo de reactor (2), con el tiempo hasta la altura de la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción, o por debajo de ella. Aunque no es necesario, se puede suministrar una cantidad apropiada de gas de fluidización (10) para la descarga eficaz de las partículas.

La fluidización de las partículas de silicio (3) como se menciona en la presente divulgación significa la posibilidad de un cambio en la posición espacial de las partículas de silicio con el tiempo provocado por el flujo de gas a través de las partículas, el movimiento y la evolución de las burbujas de gas, y/o el movimiento de las partículas vecinas.

Durante la etapa de retirada de depósito de silicio, todo o parte del lecho de partículas de silicio presente en la zona de calentamiento (Z_h) puede permanecer como fijo o parcialmente fluidizado por medio del suministro de gas de fluidización (10) gracias al medio (14) de suministro de gas de fluidización.

Y, durante la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, todo o parte del lecho de partículas de silicio presente en la zona de calentamiento (Z_h) puede permanecer como fijo o parcialmente fluidizado por medio del suministro de gas de fluidización (10) gracias al medio (14) de suministro de gas de fluidización.

5 Al mismo tiempo, durante la etapa de retirada de depósito de silicio, se requiere la permanencia de un gas (13e) de salida de etapa de ataque químico que comprende hacer pasar el gas de fluidización a través de lecho de partículas de silicio (3), y la descarga de un gas de ataque químico que no ha reaccionado y/o un gas producto de reacción de ataque químico fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio (17) de descarga de gas, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 5.

10 Debido a que el gas de fluidización (10) usado en todo o parte de los ciclos de deposición de silicio de acuerdo con la presente invención pasa a través del lecho de partículas de silicio (3) que residen en la zona de calentamiento (Z_h) como se ilustra en las Figuras 2-7, se debería purificar para evitar la contaminación de las partículas de silicio. Preferentemente, el gas de fluidización (10) es uno que no reacciona con las partículas de silicio y está seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno, argón y helio. El gas de fluidización (10) puede además comprender un compuesto de cloro más denso y viscoso que los componentes del gas reactivo, que se pueden obtener durante la preparación de silicio policristalino o que están presentes en el gas subproducto de reacción, tal como tetracloruro de silicio (SiCl_4), triclorosilano (SiHCl_3), diclorosilano (SiH_2Cl_2) y ácido clorhídrico (HCl), etc. En el caso de que el compuesto se añada al gas no reactivo, es necesario predeterminar el intervalo de contenido permitido del compuesto de cloro a través de análisis de equilibrio termodinámico o un simple experimento preliminar, de manera que no sea posible la deposición de silicio o el ataque químico de silicio en un nivel detectable entre las partículas de silicio (3) de alta pureza, que residen en la zona de calentamiento (Z_h), y el gas de fluidización (10). De este modo, el gas de fluidización (10) usado en la presente invención puede comprender al menos una sustancia seleccionada entre hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), argón (Ar), helio (He), tetracloruro de silicio (SiCl_4), triclorosilano (SiHCl_3), diclorosilano (SiH_2Cl_2) y ácido clorhídrico (HCl).

El gas de fluidización (10) mencionado en la presente descripción representa un gas suministrado por el medio (14) de suministro de gas de fluidización al interior del lecho de partículas de silicio (3) que residen en la zona de calentamiento (Z_h). Como se ha mencionado anteriormente, la velocidad de suministro de gas de fluidización (10) se puede ajustar de manera diferente en cada etapa de un ciclo de deposición de silicio. Por consiguiente, el suministro de gas de fluidización (10) no necesariamente provoca la fluidización de las partículas de silicio (3).

Con el fin de formar, al menos en parte, el lecho fluidizado de partículas de silicio (3) en la zona de reacción (Z_r) y/o en la zona de calentamiento (Z_h), se tiene que suministrar una cantidad considerable de gas de fluidización (10), y por consiguiente, aumenta la carga de medio de calentamiento (8a, 8b) para el calentamiento del gas. De este modo, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4 y en la Figura 5, resulta opcional construir el reactor de lecho fluidizado de manera que se forme un lecho fijo, es decir, un lecho compactado de materiales (22) de relleno no aptos para fluidización, además del lecho de partículas de silicio (3) en la parte inferior de la zona de calentamiento (Z_h), de manera que puede ocurrir que el suministro de gas de fluidización (10) por unidad de tiempo no sea excesivo. Con el fin de formar el lecho fijo de materiales de relleno (22), es necesario que el peso unitario medio de los materiales de relleno sea de al menos 5-10 veces mayor que el de las partículas de silicio, el lecho fijo no se deforme físicamente por medio del movimiento o la fluidización de las partículas de silicio (3) y que el material esté seleccionado de manera que se pueda minimizar la contaminación por impurezas de las partículas de silicio (3). Mientras que se repiten los ciclos de deposición de silicio, los materiales de relleno (22) permanecen casi estacionarios sin moverse a lo largo de las partículas de silicio (3) o sin producirse la descarga de los mismos. De igual forma, pueden desempeñar la función de un medio de distribución de gas para distribuir el gas de fluidización (10) de manera más uniforme en la parte inferior de la zona de calentamiento (Z_h). Además, su superficie puede aumentar indirectamente el área de transferencia de calor del medio de calentamiento (8a) en la zona de calentamiento (Z_h) cuando se instalan junto con un medio de calentamiento (8a).

El gas de reacción (11r) suministrado a la zona de reacción (Z_r) durante la etapa de preparación de partículas de silicio debería comprender una sustancia que contiene silicio, de manera que pueda tener lugar la deposición de silicio para dar lugar a silicio policristalino granular. El gas de reacción (11r) puede comprender al menos una sustancia seleccionada entre monosilano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), triclorosilano (SiHCl_3), tetracloruro de silicio (SiCl_4). El gas de reacción (11r) puede comprender únicamente el material de fuente de deposición de silicio anteriormente mencionado. No obstante, puede comprender además al menos un componente de gas seleccionado entre hidrógeno, nitrógeno, argón y ácido clorhídrico (HCl). Además del suministro del material de fuente para la deposición de silicio, el gas de reacción (11r) contribuye a la fluidización de las partículas de silicio (3) en la zona de reacción (Z_r) junto con el gas de fluidización (10).

El gas de ataque químico (11e) que se suministra a la zona de reacción (Z_r) para retirar el depósito de silicio (D) mediante la formación de compuestos de silicio gaseosos a través de su reacción el depósito de silicio (D) durante la etapa de retirada de depósito de silicio, puede comprender al menos una sustancia que contiene silicio entre tetracloruro de silicio (SiCl_4), ácido clorhídrico (HCl) y cloro (Cl_2).

65

La reacción de ataque químico (R_e) desencadenada por el gas de ataque químico (11e) puede comprender: (1) formación de triclorosilano a partir de una mezcla de tetracloruro de silicio/metal de silicio/hidrógeno; (2) formación de clorosilano a partir de una mezcla de metal de silicio/ácido clorhídrico o metal de silicio/ácido clorhídrico/hidrógeno; y/o (3) formación de clorosilano a partir de una mezcla de metal de silicio/cloro. Aparte de la sustancia que contiene cloro, existen muchos compuestos que pueden retirar el depósito de silicio a través de su reacción con silicio. Pero, se prefiere la sustancia que contiene cloro en la presente invención para evitar cualquier contaminación por impurezas, limitando las reacciones químicas implicadas en los ciclos repetidos de deposición de silicio dentro del sistema Si-H-Cl. El gas (11e) de ataque químico usado en la presente invención puede comprender únicamente la sustancia que contiene cloro. Pero, también puede comprender al menos una sustancia seleccionada entre hidrógeno, nitrógeno, argón y helio. Si el contenido de sustancia que contiene cloro en la mezcla de gas de ataque químico que comprende el gas diluyente es demasiado bajo, disminuye la velocidad de la reacción de ataque químico. De este modo, es preferible no diluir demasiado el gas de ataque químico suministrado en la etapa de retirada de depósito de silicio. Por ejemplo, si se usa ácido clorhídrico como sustancia que contiene cloro, es preferible que la concentración molar del gas diluyente no supere aproximadamente 2-3 veces la del ácido clorhídrico.

Durante la etapa de preparación de partículas de silicio, se debería mantener la temperatura de reacción para la deposición de silicio, o la temperatura de las partículas de silicio. Aunque la temperatura de reacción para monosilano es de aproximadamente 600-850 °C, la temperatura para triclorosilano, que se usa más ampliamente con fines comerciales, llega hasta aproximadamente 900-1.150 °C.

Durante la etapa de retirada de depósito de silicio, es preferible que la temperatura de la parte de depósito de silicio (D) se mantenga dentro del intervalo de 500 a 1.250 °C, con el fin de aumentar significativamente la velocidad de la reacción de ataque químico (R_e). A una temperatura por debajo de 500 °C, la reacción (R_e) de ataque químico del depósito de silicio (D) formado por silicio de alta pureza no comienza de forma rápida. A una temperatura por encima de 1.250 °C, la velocidad de la reacción (R_e) de ataque químico es muy elevada, pero es altamente probable que la pared del tubo de reactor (2) cubierta por el depósito de silicio (D) experimente daño físico por parte del calor de reacción generado. Con el fin de reducir el tiempo necesario para la reacción (R_e) de ataque químico, es preferible calentar el depósito de silicio (D) usando un medio de calentamiento (8a, 8b) equipado en la zona interna (4) y/o en la zona externa (5) durante la etapa de retirada de depósito de silicio. El calentamiento del depósito de silicio (D) usando los medios de calentamiento (8a, 8b) se puede llevar a cabo no solo directamente por medio de calentamiento por radiación, sino también indirectamente por medio del gas de fluidización (10), el gas de ataque químico (11e) y/o el lecho de partículas de silicio (3) calentadas gracias al medio de calentamiento (8a, 8b). Una vez que se ha calentado parte del depósito de silicio (D) hasta 500-1.250 °C, se retira rápidamente por medio de la reacción (R_e) de ataque químico con el gas (11e) de ataque químico y se puede calentar el depósito de silicio (D) restante *in situ* por medio del calor de reacción de la reacción (R_e) de ataque químico. De este modo, no es necesario calentar de manera uniforme el depósito completo.

Para una producción a gran escala de partículas de silicio policristalino por medio de la repetición de los ciclos de deposición de silicio de acuerdo con la presente invención, es necesario maximizar la velocidad de deposición de silicio en el reactor de lecho fluidizado y la velocidad de la reacción (R_e) de ataque químico del depósito de silicio (D). De este modo, es preferible que se mantenga la presión absoluta en la zona de reacción (Z_r) dentro de 1-20 bar durante la etapa de preparación de partículas de silicio y/o la etapa de retirada de depósitos de silicio. Si la presión absoluta (P_i) en la zona de reacción (Z_r) es menor de 1 bar, la velocidad de deposición de silicio o de la reacción (R_e) de ataque químico no es suficientemente elevada, haciendo que el proceso sea improductivo. Por el contrario, si es mayor de 20 bar, es difícil mantener la temperatura de reacción incluso cuando se instalan muchos medios de calentamiento (8a, 8b) en el espacio interno de la cubierta del reactor (1) para tratar las partículas de silicio (3). De este modo, es preferible seleccionar la presión absoluta (P_i) en la zona de reacción (Z_r) dentro del intervalo desde aproximadamente 1 a 20 bar.

A continuación se proporciona una descripción detallada de la construcción de un reactor de lecho fluidizado que puede llevarse a cabo de forma eficaz por medio de (i) la etapa de preparación de partículas de silicio; (ii) la etapa de descarga parcial de partículas de silicio; (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio; y (iv) la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, de acuerdo con la presente invención y puede mejorar la productividad en la preparación de partículas de silicio policristalino, por medio de la repetición de ciclos de deposición de silicio de manera continua.

Basándose en la etapa de preparación de partículas de silicio de la presente invención, la Figura 6 y la Figura 7 ilustran respectivamente de manera exhaustiva los esquemas de las realizaciones de un reactor de lecho fluidizado que se pueden usar para preparar silicio policristalino granular por medio de la repetición de los ciclos de deposición.

El reactor de lecho fluidizado que se puede usar para la presente invención comprende un tubo reactor (2) y una cubierta de reactor (1). Se aísla el espacio interno del reactor desde el exterior del reactor por medio de la cubierta de reactor (1). La cubierta de reactor (1) engloba el tubo de reactor (2) que se instala verticalmente en el espacio interno del reactor. Es decir, el tubo de reactor (2) se instala verticalmente en el interior de la cubierta de reactor (1), de manera que la cubierta de reactor (1) engloba el tubo de reactor (2). El espacio interno del tubo de reactor (2) se

define como una zona interna (4) en la cual está presente el lecho de partículas de silicio (3) y tiene lugar la deposición de silicio. Además, el espacio entre el tubo de reactor (2) y la cubierta de reactor (1) se define como una zona externa (5) en la cual no está presente el lecho de partículas de silicio (3) y no tiene lugar la deposición de silicio.

La cubierta de reactor (1) puede estar formada por un material metálico con una resistencia mecánica fiable y una aptitud de procesado sencillo tal como acero al carbono, acero inoxidable u otros aceros de aleación. Como se explica en la Figura 6 y en la Figura 7, la cubierta de reactor (1) puede estar formada por varios componentes (1a, 1b, 1c, 1d) por motivos de conveniencia en cuanto a fabricación, montaje y desmontaje.

Es importante montar los componentes de la cubierta del reactor (1) usando juntas o materiales sellantes fabricados a partir de varios materiales con el fin de aislar completamente el interior del reactor del exterior. Los componentes de la cubierta del reactor (1) pueden estar en forma de una tubería cilíndrica, una pestaña, un tubo con ajustes, una placa, un cono, un elipsoide o un camisa de doble pared con un medio de refrigeración que fluye entre las paredes, etc. Se puede revestir la superficie interna de cada componente con una capa protectora o se puede instalar adicionalmente una pared protectora en forma de tubo o revestimiento conformado, que puede estar formado por un material metálico o un material no metálico tal como un polímero orgánico, cerámica o cuarzo, etc.

Es preferible que algunos componentes de la cubierta del reactor (1), ilustrados como 1a, 1b, 1c y 1d en la Figura 6 y en la Figura 7, se mantenga por debajo de una determinada temperatura por medio del uso de un medio de refrigeración tal como agua, aceite, gas y aire para proteger el equipamiento o los operadores, o para evitar cualquier expansión térmica en el equipo o un accidente de seguridad. Aunque no se muestra en las Figuras 6 y 7, preferentemente los componentes objeto de enfriamiento están diseñados para que comprendan un medio circulantes de refrigerante en sus paredes internas o externas. Alternativamente, se puede equipar un material de aislamiento sobre la superficie externa de la cubierta del reactor (1) para la protección de los operadores y la prevención de una excesiva pérdida de calor.

El tubo de reactor (2) puede ser de cualquier forma con tal de que se pueda albergar en la cubierta de reactor (1) de tal manera que se pueda separar el espacio interno de la cubierta de reactor (1) en una zona interna (4) y una zona externa (5). El tubo de reactor (2) puede adoptar la forma de un tubo recto simple como en la Figura 6, un tubo conformado como en la Figura 7, un cono o un elipsoide, y cualquier otro extremo o ambos extremos del tubo de reactor (2) pueden adoptar una forma de pestaña. Además, El tubo de reactor (2) puede comprender una pluralidad de componentes y algunos de estos componentes se pueden instalar en forma de un revestimiento a lo largo de la pared interna de la cubierta del reactor (1).

Preferentemente, el tubo de reactor (2) está formado por un material inorgánico, que es estable a temperatura relativamente elevada, tal como cuarzo, sílice, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, grafito, silicio, carbono brillante y sus materiales compuestos. En la presente memoria, un material que contiene carbono tal como carburo de silicio, grafito, carbono brillante, etc, puede generar impurezas de carbono y contaminar las partículas de silicio policristalino. De este modo, el tubo de reactor (2) está formado por un material que contiene carbono, es preferible que la pared interna del tubo de reactor (2) esté revestida con materiales tales como silicio, sílice, cuarzo o nitruro de silicio. Posteriormente, el tubo de reactor (2) puede estar estructurado en forma de multi-capa. Por tanto, el tubo de reactor (2) es una estructura de mono-capa o multi-capa en la dirección del espesor, estando formadas cada una de las capas por un material diferente.

La selección del medio de sellado (41a, 41b) puede ser importante para que el tubo de reactor (2) se encuentre dentro de la cubierta de reactor (1) de forma segura. Se prefiere que los medios de sellado aguanten la temperatura elevada de aproximadamente 200 °C o superior y se puedan seleccionar entre polímeros orgánicos, grafitos, sílices, materiales cerámicos, metales o sus materiales compuestos. No obstante, considerando la expansión de vibración y térmica durante la operación del reactor, se puede instalar el medio de sellado (41a, 41b) de manera no demasiado firme de forma se reduzca la posibilidad de agrietamiento del tubo de reactor (2) durante el montaje, operación y desmontaje.

La separación del espacio interno de la cubierta del reactor (1) por parte del tubo de reactor (2) puede evitar que las partículas de silicio (3) de la zona interna (4) fuguen al interior de la zona externa (5) y se produzca la diferenciación de la función y condición entre la zona interna (4) y la zona externa (5).

Durante la etapa de preparación de partículas de silicio, se deberían calentar las partículas de silicio (3) presentes en la zona interna (4) hasta una temperatura necesaria para la deposición de silicio gracias el medio de calentamiento (8a, 8b) equipado en la zona interna (4) y/o en la zona externa (5). Se puede instalar una pluralidad de medios de calentamiento (8a, 8b) en la zona interna (4) y/o zona externa (5) de varias formas. Por ejemplo, se puede instalar un medio de calentamiento solo en la zona interna (4) o en la zona externa (5), como se ilustra en la Figura 6 de manera exhaustiva. Al mismo tiempo, se puede instalar una pluralidad de medios de calentamiento en ambas zonas, o únicamente en la zona externa 5 como se ilustra en la Figura 7. Además, aunque no se ilustra en los dibujos, se puede instalar una pluralidad de medios de calentamiento (8a, 8b) únicamente en la zona interna (4). De otro modo, se puede instalar un medio de calentamiento individual o una pluralidad de medios de calentamiento

únicamente en la zona 5.

Se suministra energía eléctrica al medio de calentamiento (8a, 8b) gracias a un medio (9a, 9b) de suministro de energía instalado en forma acoplada con la cubierta de reactor (1). El medio (9) de suministro de energía eléctrica, que conecta el medio de calentamiento (8a, 8b) del reactor con una fuente eléctrica (E) ubicada fuera del reactor, puede comprender varios tipos de materiales eléctricamente conductores como se muestra a continuación: (i) un material metálico buen conductor en forma de un cable, barra, varilla, cuerpo conformado, conector, acople, etc.; un grafito, un material cerámico (por ejemplo, carburo de silicio), un metal o una de sus mezclas en forma de varios electrodos que conectan líneas de energía procedentes de la fuente eléctrica (E) con el medio de calentamiento. Alternativamente, el medio de suministro de energía eléctrica se puede preparar por medio de ampliación de una parte del medio de calentamiento (8a, 8b). Al combinar el medio (9a-9f) de suministro de energía eléctrica con la cubierta de reactor (1), el aislamiento eléctrico también es importante además del sellado mecánico para evitar la fuga de gas. Además, resulta deseable enfriar el medio (9) de suministro de energía eléctrica por medio del uso de un medio de refrigeración circulante tal como agua, aceite, o gas, etc., con el fin de evitar el sobrecalentamiento provocado por la transferencia de calor desde el medio de calentamiento (9) o la generación espontánea y la acumulación de calor.

Durante la etapa de preparación de partículas de silicio de la presente invención, se forma el lecho fluidizado de partículas de silicio (3), que se mueven por medio de flujo de gas, en el interior del tubo de reactor (2), al menos en la zona de reacción (Zr) y tiene lugar la deposición de silicio sobre la superficie de las partículas de silicio de fluidización que dan como resultado la preparación de partículas de silicio, es decir, el producto de silicio granular. Para tal fin, se requiere la instalación de un medio (14, 14') de suministro de gas de fluidización que suministre el gas de fluidización (10) al lecho de partículas de silicio y un medio (15r) de suministro de gas de reacción que suministre el gas (11r) de reacción que contiene silicio, acoplados con la cubierta de reactor (1b).

Se puede instalar un medio (15e) de suministro de gas de ataque químico en el reactor de lecho fluidizado, como se ilustra en la Figura 4 y en la Figura 5. Alternativamente, se puede usar el medio (15r) de suministro de gas de reacción para suministrar el gas (11e) de ataque químico durante la etapa de retirada de depósitos de silicio, como se ilustra en la Figura 2 y Figura 3.

El medio (15r) de suministro de gas de reacción puede tener una estructura simple, como se ilustra en las Figuras 2-7. Pero, debido a que el gas de reacción (11r) es sensible a la temperatura elevada, se pueden adoptar varias estructuras complicadas [véase la Patente de Estados Unidos N°. 5.810.934 (1998); patente de Estados Unidos N°. 6.541.377 (2003)].

Cuando se usa el medio (15r) de suministro de gas de reacción para suministrar gas (11e) de ataque químico durante la etapa de retirada de depósitos de silicio, se pueden hacer pasar el gas de reacción (11r) y el gas (11e) de ataque químico a través de los mismos conductos o boquillas, como se ilustra en la Figura 2, Figura 3, Figura 6 y Fig. 5. Alternativamente, el medio de suministro (15r) de suministro de gas de reacción puede tener una pluralidad de conductos o boquillas, de manera que el gas de reacción (11r) y el gas (11e) de ataque químico puedan pasar a través de los diferentes conductos o boquillas.

Cada uno de los medios (14, 14') de suministro de gas de fluidización y el medio (15) de suministro de gas de reacción puede estar formado por dichos componentes como un tubo o boquilla, una cámara, pestaña, ajuste, junta, etc. Especialmente, los componentes que pueden entrar en contacto con las partículas de silicio (3) del interior de la cubierta de reactor (1), en particular en la parte inferior de la zona interna (4), están preferentemente formados por un tubo, un revestimiento o un cuerpo conformado preparado a partir de material inorgánico usado para preparar el tubo de reactor (2).

Además, preferentemente, una parte inferior (4a) del lecho fluidizado de partículas de silicio del interior de la zona (4) interna de reactor, un medio (19) de distribución de gas, que distribuye el gas de fluidización (10), está equipada a lo largo del medio (14, 14') de suministro de gas de fluidización y el medio (15r) de suministro de gas de reacción. El medio (19) de distribución de gas puede estar en forma de un placa de distribución de multi-orificio o porosa, un material de relleno (22), una boquilla, un cuerpo conformado de distribuidor de gas o una de sus combinaciones, sin limitarse a una forma específica. Los componentes del medio (19) de distribución de gas que pueden estar en contacto con las partículas de silicio (3), por ejemplo, su superficie superior, están preferentemente formados por un material inorgánico usado para preparar el tubo de reactor (2).

La salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción, que introduce o inyecta el gas de reacción (11r) en el interior del lecho fluidizado, está preferentemente ubicada más elevada que la superficie superior del medio (19) de distribución de gas, con el fin de evitar la deposición de silicio sobre la superficie superior del medio (19) de distribución de gas.

Durante la etapa de preparación de partículas de silicio, el gas de fluidización (10), necesario para formar el lecho fluidizado de partículas de silicio (3) al menos en la zona de reacción (Zr) se puede suministrar de varias formas,

dependiendo de la construcción del medio (14, 14') de suministro de gas de fluidización. Por ejemplo, se puede suministrar el gas de fluidización (10) gracias a un medio (14, 14') de suministro de gas de fluidización que comprende una cámara de gas (14') que se forma por debajo de un medio (19) de distribución de gas de tipo placas y se acopla con la cubierta del reactor (1), como se ilustra en las Figuras 4, 5 y 6. Alternativamente, como se ilustra en la Figura 4 y la Figura 5, se puede utilizar el lecho fijo de los materiales de relleno (22), que no se mueve por medio del gas de fluidización (10), como parte del medio de distribución de gas. Como otro ejemplo, como se ilustra en la Figura 7, se puede suministrar un gas de fluidización (10) gracias a un medio (14) de suministro de gas acoplado con la cubierta del reactor (1) de manera que una o una pluralidad de salidas de boquilla de gas de fluidización pueda estar ubicada entre el medio (19) de distribución de gas que comprende un lecho fijo de materiales de relleno que no estarán presentes en el producto (3b) de silicio granular de fluidización. Al mismo tiempo, el medio (19) de distribución de gas puede comprender al menos dos componentes seleccionados entre una placa de distribución, una boquilla, materiales de relleno (22) y un cuerpo conformado de distribución de gas. Por ejemplo, además de la placa de distribución de suministro de gas de fluidización y/o la boquilla, el medio (19) de distribución de gas puede comprender el lecho fijo de los materiales de relleno (22) diferentes de las partículas de silicio (3) presentes en las partículas (3b) de producto de silicio.

Los materiales de relleno (22) tienen un tamaño grande tal o una masa unitaria suficiente como para no experimentar movimiento gracias al gas de fluidización (10). Pueden tener forma de esfera, óvalo, microgránulo, pepita, tubo, varilla o anillo. Preferentemente, el material de relleno (22) es un material de silicio de alta pureza, que tiene un diámetro medio en el intervalo de 5 a 50 mm y una altura unitaria media de al menos aproximadamente 5-10 veces la de la partícula (3) de silicio con tamaño medio, o un material inorgánico que se puede usar para, o se puede disponer en forma de capas en, un tubo de reactor (2).

En el caso de que el lecho fijo del material de relleno (22) que no experimenta movimiento gracias el flujo de gas de fluidización (10) constituya el medio (19) de distribución de gas, preferentemente el lecho se forma a una altura menor que la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción, es decir, en la parte inferior de la zona de calentamiento (Z_h). Una vez que se ha formado el lecho fijo en la zona de calentamiento (Z_h), puede tener lugar el movimiento de las partículas de silicio y el flujo de gas de fluidización a través del espacio que existe entre los materiales de relleno (22). Pero, existe la ventaja de que el calor transferido a partir del lecho de partículas de silicio (3) calentadas gracias al medio de calentamiento (8a, 8b) en sentido descendente hasta la parte inferior del reactor se puede utilizar para precalentar el gas de fluidización (10).

Durante la etapa de preparación de partículas de silicio, se pueden poner en contacto las partículas (3) de silicio de fluidización calentadas directa o indirectamente gracias al medio de calentamiento (8a, 8b) y se puede exponer al gas de reacción (11r) suministrado por el medio (15r) de suministro de gas de reacción, al tiempo que se residen temporalmente o durante un período sustancial de tiempo o con una frecuencia de fluctuación regular o irregular en la zona de reacción (Z_r). Esto tiene como resultado la deposición de silicio sobre la superficie de las partículas de silicio de fluidización y la producción de silicio policristalino granular. Al mismo tiempo, la deposición de silicio tiene lugar sobre la pared interna del tubo de reactor (2), que engloba la zona de reacción (Z_r) y entra en contacto con las partículas (3) de silicio calientes y el gas de reacción (11r), y se acumula sobre las mismas para formar un depósito de silicio (D), que aumenta de espesor y volumen a medida que pasa el tiempo.

No solo durante la etapa de preparación de partículas de silicio, sino también durante la etapa de descarga parcial de partículas de silicio, la etapa de retirada de depósitos de silicio y/o la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, el medio (19) de distribución de gas y el medio (14) de suministro de gas de fluidización permiten el suministro del gas de fluidización (10) a la zona interna (4), en particular a la zona de calentamiento (Z_h). No obstante, a diferencia de la etapa de preparación de partículas de silicio, no es necesario suministrar el gas de fluidización (10) en grandes cantidades durante las otras etapas, debido a que no siempre es necesario mantener las partículas en estado fluidizado en la zona interna (4).

Para la producción continua de las partículas de silicio, es preferible descargar o extraer un parte de las partículas de silicio preparadas durante la etapa de preparación de partículas de silicio desde la zona interna (4) del reactor de lecho fluidizado y reaprovisionar cristales (3a) seminales de silicio en la zona interna (4) con el fin de mantener el número y el diámetro medio de partícula de las partículas de silicio (3) lo más constante posible en la zona interna (4).

Por tanto, es necesario instalar un medio (16) de descarga de partículas para la descarga de partículas de silicio policristalino, acoplado con la cubierta de reactor (1). La tubería de descarga del medio (16) de descarga de partículas se puede conectar a lo largo del medio (15r) de suministro de gas de reacción como en la Figura 6 o se puede instalar independientemente del medio (15r) de suministro de gas de reacción como en las Figuras 4, 5 ó 7, de manera que se puedan descargar las partículas de silicio (3b) desde la zona interna (4) en el momento justo, de manera continua, periódica o intermitente. Alternativamente, se puede acoplar un espacio independiente con la cubierta del reactor (1), de manera que se pueden enfriar las partículas de silicio (3b) antes de producirse la descarga fuera del reactor, al tiempo que permanecen en una parte o en la parte inferior del espacio del medio (14') de suministro de gas de fluidización, como se muestra en la Figura 6. Una parte de las partículas de silicio descargadas desde la zona interna (4) durante la etapa de preparación de partículas de silicio, o partículas (3b)

producto de silicio, se puede transferir a un medio de almacenamiento de producto de silicio policristalino o medio de manipulación directamente conectado al reactor.

De las partículas (3b) producto de silicio producidas durante la etapa de preparación de partículas de silicio, se pueden utilizar las de tamaño pequeño fácilmente como cristales seminales (3a). Por consiguiente, también es posible transferir las partículas (3b) producto de silicio descargadas desde la zona interna (4) a un medio de clasificación que pueda clasificar las partículas dependiendo de su tamaño, con el fin de transferir las partículas grandes al medio de almacenamiento de producto de silicio policristalino o al medio de manipulación y usar las partículas pequeñas como cristales seminales (3a).

Además, preferentemente las partículas de silicio (3b) se enfrían al tiempo que son descargadas gracias al medio (16) de descarga de partículas, debido a que la zona (4) interna del reactor o el lecho fluidizado (4a) de partículas de silicio está caliente. Para esta finalidad, se puede hacer fluir hidrógeno, nitrógeno, argón, helio u otro gas a través del medio (16) de descarga de partículas o se puede hacer circular un medio de refrigeración tal como agua, aceite, gas, etc., a lo largo de la pared del medio (16) de descarga de partículas. Además, aunque no se muestra en los dibujos, el medio (16) de descarga de partículas puede equiparse de forma acoplada con el interior de la cubierta de reactor (1) (por ejemplo, 14' en la Figura 6) o en la parte inferior de la cubierta de reactor (por ejemplo, 1b en la Figura 6 o en la Figura 7), con el fin de proporcionar un espacio suficiente, para que las partículas de silicio (3b) se descarguen fuera del reactor de lecho fluidizado una vez que se han enfriado lo suficiente al tiempo que permanecen en el lecho fluidizado (4a).

Hay que evitar que las partículas (3b) de producto de silicio se contaminen por impurezas al tiempo que se descargan fuera del reactor gracias al medio (16) de descarga de partículas. De este modo, es preferible construir los componentes del medio (16) de descarga de partículas, que puede estar expuesto o en contacto con las partículas (3b) de producto de silicio calientes, en forma de un tubo, revestimiento o un cuerpo conformado de material inorgánico que se pueda usar para el tubo de reactor (2).

Es necesario que dichos componentes del medio (16) de descarga de partículas estén fijos, en forma acoplada con la cubierta de reactor (1) y/o un tubo de protección formado por un material metálico. En lugar del material inorgánico, los componentes del medio (16) de descarga de partículas, que está en contacto con las partículas de silicio sustancialmente enfriadas o cuya pared se puede enfriar gracias a un medio de refrigeración, pueden consistir en un tubo, un revestimiento o un cuerpo conformado de un material metálico revestido con un material polimérico que contiene flúor sobre la pared interna.

Como se ha descrito anteriormente, las partículas (3) de producto de silicio se pueden descargar de forma continua, periódica o intermitente desde la zona (4) interna del reactor hasta el medio de almacenamiento de producto de silicio policristalino o medio de manipulación gracias al medio (16) de descarga de partículas.

También es posible equipar el medio de clasificación entre el reactor y el medio de almacenamiento de producto para clasificar las partículas (3b) de producto de silicio dependiendo del tamaño y utilizar las partículas pequeñas como cristales seminales (3ab).

Se puede usar varios dispositivos de separación de partículas disponibles industrialmente o se pueden modificar para el medio de clasificación. Pero, con el fin de evitar la contaminación durante la separación de las partículas, preferentemente los componentes del medio de clasificación que entran en contacto con las partículas (3b) de producto de silicio están formados por un material usado en el medio (16) de descarga de partículas o un material polimérico puro sin aditivo o carga alguna añadidos.

Igual que en la etapa de preparación de partículas, también se puede utilizar el medio (16) de descarga de partículas en la etapa de descarga parcial de partículas de silicio como medio de descarga de una parte de las partículas de silicio (3) desde la zona interna (4), de manera que la altura del lecho de las partículas de silicio (3) restantes no puede superar la de la salida del medio (15r) de suministro de gas de reacción. Alternativamente, sin requerir el suministro del gas de reacción (11r), también se puede llevar a cabo la etapa de descarga parcial de una parte de las partículas de silicio (3) desde la zona interna (4) a través del medio (15r) de suministro de gas de reacción en nombre del medio (16) de descarga de partículas. En este caso, aunque no se muestra en los dibujos, se puede equipar un recipiente para el almacenamiento temporal de las partículas de silicio (3) en la parte inferior del medio (15r) de suministro de gas de reacción, de manera que las partículas de silicio restantes de la zona de reacción (Z_r) puedan caer dentro del recipiente con una cantidad apropiada de un gas inerte, en lugar del gas de reacción (11r), que se suministra al interior de la zona interna (4). Al mismo tiempo, se puede descargar parte de las partículas de silicio (3) que permanecen en la zona interna (4) hasta el recipiente a través del medio (15r) de suministro de gas de reacción por medio del suministro de gas de fluidización (10) a la zona de calentamiento (Z_h), de manera que la altura del lecho de las partículas de silicio se pueda rebajar hasta un valor predeterminado.

Para la operación continua del reactor de lecho fluidizado durante la etapa de preparación de partículas de silicio, se requiere acoplar un medio (17) de descarga de gas con la cubierta de reactor (1d) para la descarga de un gas de salida (13), que incluye el gas de fluidización que se hace pasar a través del lecho fluidizado (4a), un gas de

reacción que no ha reaccionado y un gas de sub-producto, fuera del reactor de lecho fluidizado por medio de la parte superior de la zona interna (4c).

5 Los polvos de silicio finos o subproductos de reacción de peso molecular elevado arrastrados por el gas de salida (13) se separan gracias a un medio (34) de tratamiento de gas de salida. Se puede equipar el una torre de lavado, una centrífuga, etc., fuera de la cubierta de reactor (1) o en el espacio superior (3c) de la zona interna dentro de la cubierta de reactor (1), como se ilustra en la Figura 6 ó en la Figura 7. Se pueden reciclar las partículas de silicio separadas gracias al medio (34) de tratamiento de gas de salida hasta el lecho fluidizado (4a) en la zona interna del reactor para su uso como cristales seminales (3a) o se puede utilizar para otros fines.

10 El medio (17) de descarga de gas permite la descarga del gas de fluidización (10), el gas inerte suministrado a la zona interna (4) y/o los componentes de gas que permanecen en la zona interna (4) no solo durante la etapa de preparación de partículas de silicio, sino también durante la etapa de descarga de partículas de silicio, la etapa de retirada de depósitos de silicio y la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio. En particular, durante la etapa de retirada de depósitos de silicio, se puede descargar una mezcla de gas de ataque químico que no ha reaccionado, subproductos (R_e) de reacción de ataque químico y/o gas de fluidización (10), etc., gracias al medio (17) de descarga de gas.

20 Para la preparación continua de partículas de silicio, es preferible mantener el número de partículas de silicio que comprenden el lecho fluidizado (4a) y su tamaño medio de partícula dentro de un determinado intervalo. De este modo, es preferible reaprovisionar los cristales seminales (3a) al interior del lecho fluidizado (4a) de manera que corresponda aproximadamente al número de partículas de silicio (3b) descargadas como producto. Como se ha descrito anteriormente, aunque se pueden usar las partículas de silicio o polvos de un tamaño apropiado separadas gracias al medio (34) de tratamiento de gas de salida como cristal seminal, la cantidad se encuentra restringida. De este modo, la preparación adicional o fabricación de cristales seminales de silicio es inevitable para la producción continua de partículas de silicio. En este sentido, se puede considerar un modo de separar las partículas de silicio pequeñas de las partículas de producto (3a). No obstante, el proceso de separación de los cristales seminales (3a) a partir de las partículas producto (3b) fuera del reactor de lecho fluidizado se complica y resulta vulnerable frente a la contaminación por impurezas.

30 En lugar de separar las partículas producto (3b), se puede equipar un medio de clasificación en el conducto de descarga de partículas del medio (16) de descarga de partículas, de manera que las partículas pequeñas de silicio se puedan reciclar de nuevo al interior del lecho fluidizado (4a) por medio del flujo de gas en sentido ascendente para refrigerar las partículas de producto (3b) durante su descarga, reduciendo de este modo el requisito de suministro de cristal seminal, aumentando el tamaño medio de partícula de las partículas de producto (3b) y reduciendo la distribución de tamaño de partícula en las partículas de producto.

35 En general, se preparan los cristales seminales de silicio por medio de pulverización de las partículas (3b) de producto de silicio descargas gracias al medio (16) de descarga de partículas con un aparato de pulverización. Se puede suministrar los cristales seminales (3a) de forma continua, periódica o intermitente en el momento justo en el interior de la zona interna (4) a través de un medio (18) de suministro de cristal seminal instalado en forma acoplada con la cubierta del reactor (1d), como se ilustra en la Figura 6. Este método resulta ventajoso ya que se pueden ajustar el tamaño y la velocidad de alimentación de los cristales seminales (3a) según se requiera. No obstante, resulta desventajoso ya que se requiere un aparato de pulverización independiente. Alternativamente, se pueden pulverizar las partículas de silicio para dar lugar a cristales seminales en el interior del lecho fluidizado (4a) por medio del uso de una boquilla de salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción o una boquilla de gas instalada de forma adicional para un chorro de gas de alta velocidad en el interior del lecho fluidizado que permita la pulverización de las partículas. Este método es rentable debido a que no se requiere un aparato de pulverización adicional. No obstante, resulta desventajoso ya que es difícil de controlar el tamaño y la velocidad de generación de los cristales seminales.

50 Las partículas de silicio descargadas durante la etapa de descarga parcial de partículas de silicio pueden estar presentes en las partículas de producto (3b) o se pueden separar a un lado y suministrar a la zona interna (4) a través del medio (18) de suministro de cristal seminal durante la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio. De lo contrario, en lugar de las partículas de silicio descargadas durante la etapa de descarga parcial de partículas de silicio, se pueden suministrar los cristales (3a) seminales de silicio preparados a la zona interna (4) a través del medio (18) de suministro de cristal seminal durante la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio.

60 Durante la etapa de preparación de partículas de silicio que se ha descrito anteriormente, la zona interna (4) comprende todos los espacios necesarios para formar el lecho de partículas de silicio (3), donde se suministran el gas de fluidización (10) y el gas de reacción (11r) y tiene lugar la deposición de silicio, y se requiere para el flujo y la descarga de gas de salida (13) incluyendo el gas de fluidización, un gas de reacción que no ha reaccionado y un gas de subproducto. Por tanto, la zona interna (4) juega un papel importante en la producción de silicio policristalino por medio de la deposición de silicio en el lecho fluidizado de las partículas de silicio (3).

65

Por el contrario, la zona externa (5) es un espacio independiente formado entre la pared externa del tubo de reactor (2) y la cubierta de reactor (1), en el cual el lecho de partículas de silicio (3) no está presente y no tiene lugar la deposición de silicio. De este modo, la zona externa (5) como se menciona en la presente memoria descriptiva es el espacio del espacio interno de la cubierta de reactor (1) excluyendo la zona interna (4) o se forma entre el tubo de reactor (2) y la cubierta de reactor (1).

Se suministra un gas inerte a la zona externa (5) para mantener la zona externa en una atmósfera de gas inerte. El motivo para mantener la zona externa (5) en una atmósfera de gas inerte y varias funciones importantes de la zona externa (5) son los siguientes. En primer lugar, la zona externa (5) proporciona un espacio para proteger el tubo de reactor (2), que se consigue manteniendo una diferencia de presión entre la zona interna (4) y la zona externa (5) dentro de un determinado intervalo. En segundo lugar, la zona externa (5) proporciona un espacio para instalar un material aislante (6) para evitar o reducir la pérdida de calor desde el reactor. En tercer lugar, la zona externa (5) proporciona un espacio para instalar un medio de calentamiento, si se requiere, alrededor del tubo de reactor (2) para calentar el reactor. En cuarto lugar, la zona externa (5) proporciona un espacio para mantener una atmósfera de gas sustancialmente inerte fuera del tubo de reactor (2) para evitar la introducción de gas peligroso que contiene oxígeno e impurezas en el interior de la zona interna (4), y para instalar de forma segura y mantener el tubo de reactor (2) en el interior de la cubierta de reactor (1). En quinto lugar, la zona externa (5) permite el control en tiempo real del estado del tubo de reactor (2) durante la operación. El análisis o medición de la muestra de gas de la zona externa a partir del medio (28, 28a, 28b) de conexión de la zona externa puede revelar la presencia o la concentración de un componente de gas que puede existir en la zona interna (4), cuyo cambio puede revelar directamente un accidente en el tubo de reactor. En sexto lugar, como se ilustra en la Figura 7, la zona externa (5) puede proporcionar un espacio para la instalación de un medio de calentamiento para calentar el depósito de silicio (D) acumulado en la pared interna del tubo de reactor (2) de manera que el depósito se pueda retirar de forma rápida por medio de la introducción de un gas (Ile) de ataque químico en el interior de la zona de reacción (Zr). Por último, la zona externa (5) facilita el montaje y desmontaje del tubo de reactor (2) y la zona interna (4).

Debido a que la zona externa (5) juega varios papeles importantes, se puede separar la zona externa en varias secciones en una dirección de arriba-y-abajo y/o una dirección radial o una dirección circunferencial, utilizando uno o más tubos, placas, cuerpos conformados o ajustes como medio de separación. Cuando se separa la zona externa (5) de manera adicional de acuerdo con la presente invención, se prefieren las secciones divididas para comunicar espacialmente una con otra al tiempo que tiene sustancialmente la misma condición atmosférica y presión.

Un material de aislamiento (6), que se puede instalar en la zona externa (5) para reducir en gran medida la transferencia de calor por medio de radiación o conducción, puede estar seleccionado entre materiales inorgánicos industrialmente aceptables en forma de un cilindro, un bloque, un material textil, una manta, un fieltro, un producto espumado, o un material de carga de relleno.

El medio de calentamiento (8), que está conectado a un medio (9) de suministro de energía eléctrica acoplado con la cubierta de reactor (1) para mantener la temperatura de reacción en el reactor de lecho fluidizado, se puede instalar bien en la zona externa (5) o en la zona interna (4). En particular, el medio de calentamiento se puede instalar dentro del lecho de las partículas de silicio (3). Si fuese necesario, el medio de calentamiento (8a, 8b) se puede instalar tanto en la zona interna (4) como en la zona externa (5), como se ilustra en la Figura 6. Alternativamente, el medio de calentamiento (8b) se puede instalar en la zona externa (5) únicamente, como se ilustra en la Figura 7. También se puede utilizar todo o parte del medio de calentamiento (8a, 8b) para calentar el depósito de silicio (D) directa o indirectamente durante la etapa de retirada de depósitos de silicio.

Cuando se instala una pluralidad de medios de calentamiento (8a, 8b) en el reactor de lecho fluidizado, se pueden conectar eléctricamente a una fuente eléctrica (E) en serie y/o en paralelo. O, como se ilustra en la Figura 6 o Figura 7, los sistemas de suministro de energía que comprenden respectivamente la fuente eléctrica (E) y los medios (9a, 9b, 9c, 9d, 9e, 9f) de suministro de energía eléctrica se pueden construir de manera independiente.

Como se ilustra en la Figura 6, si el medio de calentamiento (8a) se instala dentro del lecho de partículas de silicio (3), se pueden calentar directamente las partículas de silicio en la zona interna (4). En este caso, es preferible que el medio de calentamiento (8a) se encuentre ubicado por debajo de la salida de gas de reacción del medio (15r) de suministro de gas de reacción con el fin de evitar la deposición de silicio sobre la superficie del medio de calentamiento (8a) y su acumulación sobre el mismo.

Además, como se ilustra de forma esquemática en la Figura 6 y en la Figura 7, también es preferible suministrar un gas inerte (12) que comprende al menos una sustancia seleccionada entre nitrógeno, argón y helio a la zona externa (5) para mantener la zona externa (5) en condiciones de atmósfera de gas inerte. Preferentemente, esta manipulación se lleva a cabo en todas las etapas de los ciclos de deposición de silicio de acuerdo con la presente invención. Para tal fin, se requiere instalar un medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte en la cubierta de reactor (1), como se ilustra en la Figura 6 y en la Figura 7, para mantener la zona externa (5) en condiciones de atmósfera de gas inerte, sin tener en cuenta la reacción (R_d) de deposición de silicio o la reacción (R_e) de ataque químico que tienen lugar en la zona interna (4). El medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte, que se instala en, sobre o a través de la cubierta de reactor (1) y se conecta espacialmente con la zona externa (5), tiene la función de conexión de

tubería para el suministro o descarga del gas inerte (12). Puede estar en forma de tubo, boquilla, pestaña, válvula, ajuste, etc., o una de sus combinaciones.

5 Independientemente del medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte, también se puede instalar un medio (28, 28a, 28b) de conexión de zona externa en la parte de la cubierta de reactor (1) expuesta espacialmente de forma directa o indirecta a la zona externa (5), que se usa para la medición y/o el control del caudal, temperatura, presión y/o composición del gas.

10 Se puede mantener la zona externa (5) bajo una atmósfera de gas inerte con un medio individual de conexión de gas inerte. No obstante, se pueden usar dos o más medios (26a, 26b) de conexión de gas inerte para llevar a cabo el suministro y la descarga del gas inerte de forma independiente. Además de mantener la zona externa (5) en condiciones de una atmósfera de gas inerte, se puede utilizar el medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte para la medición y/o el control del caudal, temperatura, presión y/o composición de gas, que también se puede llevar a cabo usando el medio (28, 28a, 28b) de conexión de la zona externa.

15 Como se ilustra en la Figura 6 y en la Figura 7 de manera exhaustiva, es posible medir o controlar la presión (P_0) en la zona externa (5) usando el medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte o el medio (28, 28a, 28b) de conexión de zona externa. El medio (28, 28a, 28b) de conexión de zona externa, que se puede instalar de forma independiente con respecto al medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte, se instala para la medición y/o el control del mantenimiento de la zona externa (5). El medio (28, 28a, 28b) de conexión de la zona externa también puede estar en forma de tubo, boquilla, pestaña, válvula, ajuste, etc., o una de sus combinaciones. En ausencia del medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte, se puede utilizar el medio (28, 28a, 28b) de conexión de la zona externa para el suministro o la descarga del gas inerte (12), además de la medición y/o el control de la temperatura, presión y/o composición de gas. Por tanto, no es necesario diferenciar el medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte del medio (28, 28a, 28b) de conexión de la zona externa en cuanto a forma y función.

20 Al contrario que con la zona externa (5), donde se puede mantener la presión casi constante independientemente de la localización y el tiempo, la zona interna (4) tiene una presión diferente a una altura diferente del lecho fluidizado de las partículas de silicio (3). De este modo, la presión (P_i) de la zona interna (4) es diferente dependiendo de la ubicación. Aunque la disminución de presión impuesta por el lecho fluidizado de partículas sólidas depende de la altura del lecho fluidizado, resulta común mantener la disminución de presión por medio del lecho fluidizado en menos de aproximadamente 0,5-1 bar, a menos que la altura del lecho fluidizado sea extremadamente grande. Además, la fluctuación irregular de la presión es inevitable con el tiempo debido a la naturaleza de la fluidización de las partículas sólidas. De este modo, la presión puede variar en la zona interna (4) dependiendo de la ubicación y el tiempo.

35 Considerando estas naturalezas, el medio de control de presión para la presión interna, es decir, se puede instalar el medio de control de la presión interna para medir directa o indirectamente y/o controlar la presión (P_i) en la zona interna (4) en tal punto entre diferentes ubicaciones de manera que se pueda conectar espacialmente a la zona interna (4). El medio de control de presión de acuerdo con la presente invención, es decir, el medio de control de presión interna y el medio de control de presión externa se pueden instalar sobre o a través de varias posiciones dependiendo de los detalles del conjunto de reactor así como de los parámetros operacionales que se pretenden controlar. El medio de control de presión interna se puede conectar espacialmente a la zona interna (4) a través del medio (24, 25) de conexión de zona interna o el medio (14) de suministro de gas de fluidización o el medio (15r) de suministro de gas de reacción o el medio (16) de descarga de partículas o el medio (17) de descarga de gas, etc., que están expuestos espacialmente de manera directa o indirecta a la zona interna (4). Al mismo tiempo, el medio de control de presión para la presión externa, es decir, el medio de control de presión externa se puede conectar espacialmente a la zona externa (5) a través del medio (28, 28a, 28b) de conexión de zona externa o el medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte, etc., que se instalan sobre o a través de la cubierta de reactor (1) y están expuestos espacialmente a la zona externa (5) de manera directa o indirecta.

40 El medio de control de presión interna y/o el medio de control de presión externa pueden estar en forma de al menos uno seleccionado entre (i) una tubería de conexión o ajuste para la conexión espacial; (ii) una válvula manual, semi-automática o automática; (iii) un medidor de presión de tipo digital o analógico o medidor de presión diferencial; (iv) un indicador o registrador de presión; (v) un elemento que constituye un controlador con un convertidor de señal o un procesador aritmético.

45 El medio de control de presión interna y/o el medio de control de presión externa se pueden conectar uno a otro en forma de un conjunto mecánico o circuito de señal. Además, cualquiera de los medios de control de presión pueden estar parcial o completamente integrado con un sistema de control seleccionado entre el grupo que consiste en un sistema de control central, un sistema de control distribuido y un sistema de control local.

50 Aunque el medio de control de presión y el medio de control de presión externa pueden estar constituidos de forma independiente en términos de presión, se puede integrar parcial o completamente cualquiera de los medios de control de presión con un medio para medir o controlar un parámetro seleccionado entre el grupo que consiste en caudal, temperatura, composición de gas, concentración de partículas, etc. Al mismo tiempo, cualquier medio de

control puede comprender además un dispositivo de separación tal como un filtro o una torre de lavado para la separación de partículas, o un recipiente para amortiguado de presión. Este protege al componente del medio de control de presión frente a la contaminación por impurezas, y también proporciona un medio para amortiguar los cambios de presión.

5 A modo de ejemplo, se puede instalar el medio de control de presión interna en el medio (24, 25) de conexión de la zona interna, o conectado al mismo, que se instala sobre o a través de la cubierta de reactor (1) que está expuesta espacialmente de forma directa o indirecta a una zona interna (4) para la medición de presión, temperatura o componente de gas o para observar el interior del reactor. Por medio de la construcción del medio de control de presión interna de manera que se pueda conectar al medio (24, 25) de conexión de zona interna, se puede medir y/o controla de forma estable la presión en la parte superior de la zona interna (4c), aunque sea difícil de detectar la fluctuación de presión que depende del tiempo debido al lecho fluidizado de partículas de silicio. Para una detección más precisa de la fluctuación de presión que depende del tiempo relacionada con el lecho fluidizado, se puede instalar el medio de conexión de zona interna de forma que pueda conectar espacialmente al interior del lecho fluidizado. El medio de control de presión interna también se puede instalar o conectar a otras posiciones apropiadas, es decir, un medio (14) de suministro de gas de fluidización o un medio (15r) de suministro de gas de reacción o un medio (16) de descarga de partículas o un medio (17) de descarga de gas, etc., todos ellos acoplados con la cubierta de reactor (1), conectándose de este modo espacialmente a la zona interna (4). Además, se puede instalar una pluralidad de medios de control de presión interna en dos o más posiciones apropiadas que se pueden conectar espacialmente con el medio (24, 25) de conexión de la zona interna y/o la zona interna (4).

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de partículas de silicio afecta a la presión interna, P_i . De este modo, el valor medio de P_i varía de acuerdo con la posición en la cual se instala el medio (30) de control de presión interna. De acuerdo con las observaciones experimentales por parte de los presentes inventores, el valor de P_i se ve influenciado por las características del lecho fluidizado y por la estructura de un medio (14) de entrada de gas de fluidización o un medio (15r) de suministro de gas de reacción o un medio (16) de descarga de partículas o un medio (17) de descarga de gas, pero su desviación en cuanto a posición de acuerdo con el punto de medición de presión no es mayor de 1 bar. Por consiguiente, es necesario mantener la diferencia de presión entre la presión (P_0) en la zona externa (5) y la presión (P_i) en la zona interna (4) dentro de 1 bar, es decir, es necesario que se cumpla la condición $0 \text{ bar} \leq |P_0 - P_i| \leq 1 \text{ bar}$, siguiendo las etapas de: medir y/o controla la presión en la zona interna (4) de forma directa o indirecta con el medio de control de presión interna; medir y/o controlar la presión en la zona externa (5) de manera directa o indirecta con el medio de control de presión externa; y controlar la diferencia de presión entre la zona externa (5) y la zona interna (4) gracias a un medio de control de la diferencia de presión.

Como una realización preferida de la presente invención, es necesario instalar el medio de control de presión externa para medir y/o controlar la presión en la zona externa (5) directa o indirectamente en una posición apropiada seleccionada de forma que esté conectado especialmente con la zona externa (5). La posición en la cual se puede conectar o instalar el medio de control de presión externa incluye, por ejemplo, en el medio (28, 28a, 28b) de conexión de la zona externa o el medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte, que se instalan en la cubierta de reactor (1) espacialmente expuesta a la zona externa (5) de forma directa o indirecta. Debido a que es preciso mantener la zona externa (5) bajo una atmósfera de gas inerte, se pueden utilizar la entrada de gas inerte (26a) para el suministro de gas inerte (12) a la zona externa (5) y la salida de gas inerte (26b) para la descarga del gas inerte (12) desde la zona externa (5), como medio (26a, 26b) de conexión de gas inerte o medio (28, 28a, 28b) de conexión de zona externa. Se puede instalar la entrada (26a) de gas inerte y la salida (26b) de gas inerte de forma independiente del medio de conexión (26, 28) o se puede acoplar con un medio de conexión individual en forma de una tubería doble. Por consiguiente, también es posible instalar el medio de control de presión externa para medir y/o controla la presión en la zona externa (5) de forma directa o indirecta, de manera que se conecte espacialmente con la zona externa (5) a través del medio (26a, 26b) de conexión de gas o el medio (28, 28a, 28b) de conexión de la zona externa que comprende la entrada (26a) de gas inerte o la salida (26b) de gas inerte.

Preferentemente, la diferencia de presión (P_0) en la zona externa (5) y la presión (P_i) en la zona interna (4), es decir, la diferencia de presión entre ambos lados del tubo de reactor (2), $|P_0 - P_i|$, se mantiene cumpliendo la condición de $0 \text{ bar} \leq |P_0 - P_i| \leq 1 \text{ bar}$ para la operación continua del reactor de lecho fluidizado incluso en condiciones de alta presión de reacción. Durante cada ciclo de deposición de silicio por medio de la presente invención que comprende (i) la etapa de preparación de partículas de silicio; (ii) la etapa de descarga de parcial de partículas de silicio; (iii) la etapa de retirada de depósito de silicio; y (iv) la etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, la presión en la zona interna (4) puede variar dentro del intervalo de 1 a 20 bar. Pero, con tal de que se mantenga la diferencia de presión entre ambos lados del tubo de reactor (2) en menos de 1 bar, se puede reducir significativamente el problema mecánica impuesto sobre el tubo de reactor (2) provocado por del depósito de silicio (D). Si la diferencia de presión entre ambos lados del tubo de reactor se mantiene en menos de 1 bar, se puede llevar a cabo la reacción (R_d) de deposición de silicio y/o la reacción (R_e) de ataque químico en condiciones de presión de reacción elevada. Por consiguiente, se puede maximizar la productividad del reactor de lecho fluidizado a través de ciclos de deposición repetidos y se puede mejorar la estabilidad física del tubo de reactor (2) a través de los ciclos debido a que se puede reducir la carga física frente al tubo de reactor (2) provocada por del depósito de silicio (D) acumulado durante la etapa de preparación de partículas de silicio.

El medio de control de presión interna y/o el medio de control de presión externa están equipados en el reactor de lecho fluidizado por este motivo. Preferentemente, es necesario mantener el valor de $|P_0 - P_i|$ tan pequeño como sea posible, considerando que el valor de P_i puede diferir de acuerdo con las etapas que constituyen cada ciclo de deposición de silicio y dependiendo de la altura de la zona interna (4).

5

Susceptibilidad de aplicación industrial

Como resulta evidente a partir de la descripción anterior, el método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado de acuerdo con la presente invención proporciona las siguientes ventajas.

10

1) Debido a que el depósito de silicio formado durante la deposición de silicio se puede retirar fácilmente a partir de la pared interna del tubo de reactor de forma periódica, con escasa influencia sobre la preparación de silicio policristalino granular, especialmente sin necesidad de desmontar el reactor, se puede mejorar la productividad del reactor de lecho fluidizado de manera significativa sin deteriorar la estabilidad mecánica del reactor.

15

2) Se puede reducir el tiempo necesario para la etapa de retirada de depósitos de silicio en comparación con el tiempo necesario para la etapa de preparación de partículas de silicio y se puede simplificar mucho la manipulación del reactor necesaria para repetir los ciclos de deposición de silicio.

20

3) Debido a que la presente invención es aplicable a cualquier tipo de reactor de lecho fluidizado en el que se divide el lecho de partículas de silicio en zona de reacción y zona de calentamiento con la altura de la salida del medio de suministro de gas de reacción como altura de referencia, resulta ampliamente aplicable a la preparación de silicio policristalino granular.

25

4) La presente invención permite la producción a gran escala de silicio policristalino granular usando un reactor de lecho fluidizado.

30

5) Debido a que se puede mantener la diferencia entre el interior y el exterior del tubo de reactor en un valor lo más pequeño posible, se puede mantener la estabilidad mecánica de tubo de reactor incluso a una presión elevada, independientemente de la acumulación de depósitos de silicio. De igual forma, se puede evitar fundamentalmente el daño del tubo de reactor provocado por la diferencia de presión entre ambos lados del tubo de reactor.

35

6) Debido a que no es necesario suministrar el gas inerte a la zona externa del reactor de forma continua en una cantidad grande, se puede mantener la diferencia de presión entre ambos lados del tubo de reactor dentro de un determinado intervalo a bajo coste.

40

7) Se puede lograr la temperatura de reacción requerida para la preparación de silicio policristalino con el medio de calentamiento de partículas de silicio.

45

8) Minimizando la contaminación por impurezas durante la etapa de preparación de partículas de silicio, la presente invención permite la fabricación de silicio policristalino de alta pureza de forma rentable con buena productividad y eficiencia energética.

50

Los expertos en la técnica apreciarán que los conceptos y las realizaciones específicas divulgadas en la descripción anterior se pueden utilizar de forma fácil como base para modificar o diseñar otras realizaciones dentro del alcance definido de la presente invención en las reivindicaciones adjuntas.

55

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado para la preparación de silicio policristalino granular, en el que una salida de gas de reacción de un medio de suministro de gas de reacción, que suministra un gas de reacción que contiene silicio de forma que tiene lugar la deposición de silicio al tiempo que se mantiene fluidizado el lecho de partículas de silicio formado en el interior de un tubo de reactor, está ubicada en el interior del lecho de partículas de silicio y, con un extremo de salida de la salida de gas de reacción como la altura de referencia, estando los espacios superior e inferior del tubo de reactor definidos respectivamente como zona de reacción proporcionada para la deposición de silicio por parte del gas de reacción y como zona de calentamiento proporcionada para el calentamiento de las partículas de silicio, y que comprende:
- (i) una etapa de preparación de partículas de silicio, en la que el gas de reacción lo suministra el medio de suministro de gas de reacción de manera que tenga lugar la deposición de silicio sobre la superficie de las partículas de silicio en contacto con el gas de reacción, al tiempo que se acumula el depósito de silicio sobre la pared interna del tubo de reactor que engloba la zona de reacción;
- (ii) una etapa de descarga parcial de partículas de silicio, que sigue a la etapa de preparación de partículas de silicio, en la que, sin requerir el suministro de gas de reacción, una parte de las partículas de silicio que quedan en el interior del tubo de reactor se descarga fuera del reactor de lecho fluidizado de manera que la altura del lecho de partículas no supere la altura de la salida de gas de reacción; y
- (iii) una etapa de retirada de depósitos de silicio, que sigue a la etapa de descarga de partículas de silicio, en la que se retira el depósito de silicio por medio del suministro de un gas de ataque químico a la zona de reacción, que reacciona con el depósito de silicio para formar compuestos de silicio gaseosos.
2. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 1, que además comprende (iv) un etapa de reaprovisionamiento de partículas de silicio, en la que, después de retirar el depósito de silicio y terminar el suministro del gas de ataque químico, se reaprovisionan las partículas de silicio al interior del tubo de reactor para formar un lecho de partículas de silicio en la zona de reacción.
3. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicaciones 1 y 2, en el que el ciclo que comprende las etapas (i), (ii), (iii) y (iv) se repite.
4. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 1, en el que el reactor de lecho fluidizado comprende una cubierta de reactor que engloba el tubo de reactor, y el espacio interno del tubo de reactor está definido como zona interna en la cual está presente el lecho de partículas de silicio y están incluidas la zona de calentamiento y la zona de reacción, al tiempo que el espacio entre el tubo de reactor y la cubierta del reactor se define como zona externa en la que no está presente el lecho de partículas de silicio y no tiene lugar la deposición de silicio.
5. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que (i) la etapa de preparación de partículas de silicio comprende las sub-etapas de:
- suministrar un gas de fluidización al lecho de partículas de silicio en la zona de calentamiento usando un medio de suministro de gas de fluidización de manera que el lecho de partículas de silicio formado en la zona de reacción experimente fluidización;
- calentar las partículas de silicio con un medio de calentamiento equipado en la zona interna y/o la zona externa del tubo de reactor;
- descargar una parte de las partículas de silicio preparadas en la zona interna fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio de descarga de partículas; y descargar un gas de salida que comprende el gas de fluidización, que pasa a través del lecho de partículas de silicio, un gas de reacción que no ha reaccionado y un gas subproducto fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio de descarga de gas.
6. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 4, en el que se suministra un gas inerte, que comprende al menos uno seleccionado entre nitrógeno, argón y helio, a la zona externa para mantener la zona externa en condiciones de atmósfera de gas inerte.
7. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 4, en el que la diferencia de presión en la zona externa (P_0) y la presión en la zona interna (P_i) se mantiene cumpliendo la condición de $0 \text{ bar} \leq |P_0 - P_i| \leq 1 \text{ bar}$.
8. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicaciones 1 a 3, en el que el gas de ataque químico comprende al menos una sustancia que contiene cloro seleccionada entre tetracloruro de silicio (SiCl_4), ácido clorhídrico (HCl) y cloro (Cl_2).
9. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 8, en el que el gas de ataque químico comprende además al menos una sustancia seleccionada entre

hidrógeno, nitrógeno, argón y helio.

- 5 10. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicaciones 1 a 3, en el que, en (i) la etapa de preparación de partículas de silicio y/o en (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio, se mantiene la presión absoluta en la zona de reacción dentro del intervalo de 1-20 bar.
- 10 11. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicaciones 1 a 3, en el que (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio comprende la sub-etapa de retirar el depósito de silicio formado en la salida de gas de reacción del medio de suministro de gas de reacción usando el gas de ataque químico.
- 15 12. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicaciones 1 a 3, en el que (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio se lleva a cabo por medio del suministro del gas de ataque químico usando el medio de suministro de gas de reacción y/o un medio de suministro de gas de ataque químico cuya salida está expuesta a la zona de reacción.
- 20 13. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 12, en el que en (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio, se suministra un gas fluidizado al lecho de partículas de silicio que quedan en la zona de calentamiento usando un medio de suministro de gas de fluidización de manera que el lecho de partículas de silicio se mantiene en un lecho fijo en el que las partículas se vuelven inmóviles o como lecho fluidizado en el que una parte de las partículas permanecen fluidizadas.
- 25 14. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 5 o la reivindicación 13, en el que el gas de fluidización comprende al menos una sustancia seleccionada entre hidrógeno, nitrógeno, argón, helio, tetracloruro de silicio, triclorosilano, diclorosilano y ácido clorhídrico.
- 30 15. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 5 o la reivindicación 13, en el que por medio del gas de fluidización se forma un lecho fijo de materiales de relleno que no están fluidizados, además del lecho de partículas de silicio en el espacio inferior de la zona de calentamiento.
- 35 16. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 12, en el que en (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio, un gas de salida de ataque químico que incluye el gas de fluidización que se hace pasar a través del lecho de partículas de silicio, un gas de ataque químico que no ha reaccionado y/o un gas producto de reacción de ataque químico, se descarga fuera del reactor de lecho fluidizado usando un medio de descarga de gas.
- 40 17. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 1, en el que el gas de reacción comprende al menos una sustancia que contiene silicio seleccionada entre monosilano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), triclorosilano (SiHCl_3) y tetracloruro de silicio (SiCl_4).
- 45 18. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en la reivindicación 1, en el que en (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio, la temperatura de una parte del depósito de silicio se mantiene dentro del intervalo de 500 ~1.250 °C.
- 50 19. El método de preparación de silicio policristalino que usa un reactor de lecho fluidizado como se explica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o en la reivindicación 18, en el que en (iii) la etapa de retirada de depósitos de silicio, se calienta el depósito de silicio gracias a un medio de calentamiento equipado en la zona interna del tubo de reactor y/o en la zona externa.

Fig. 1

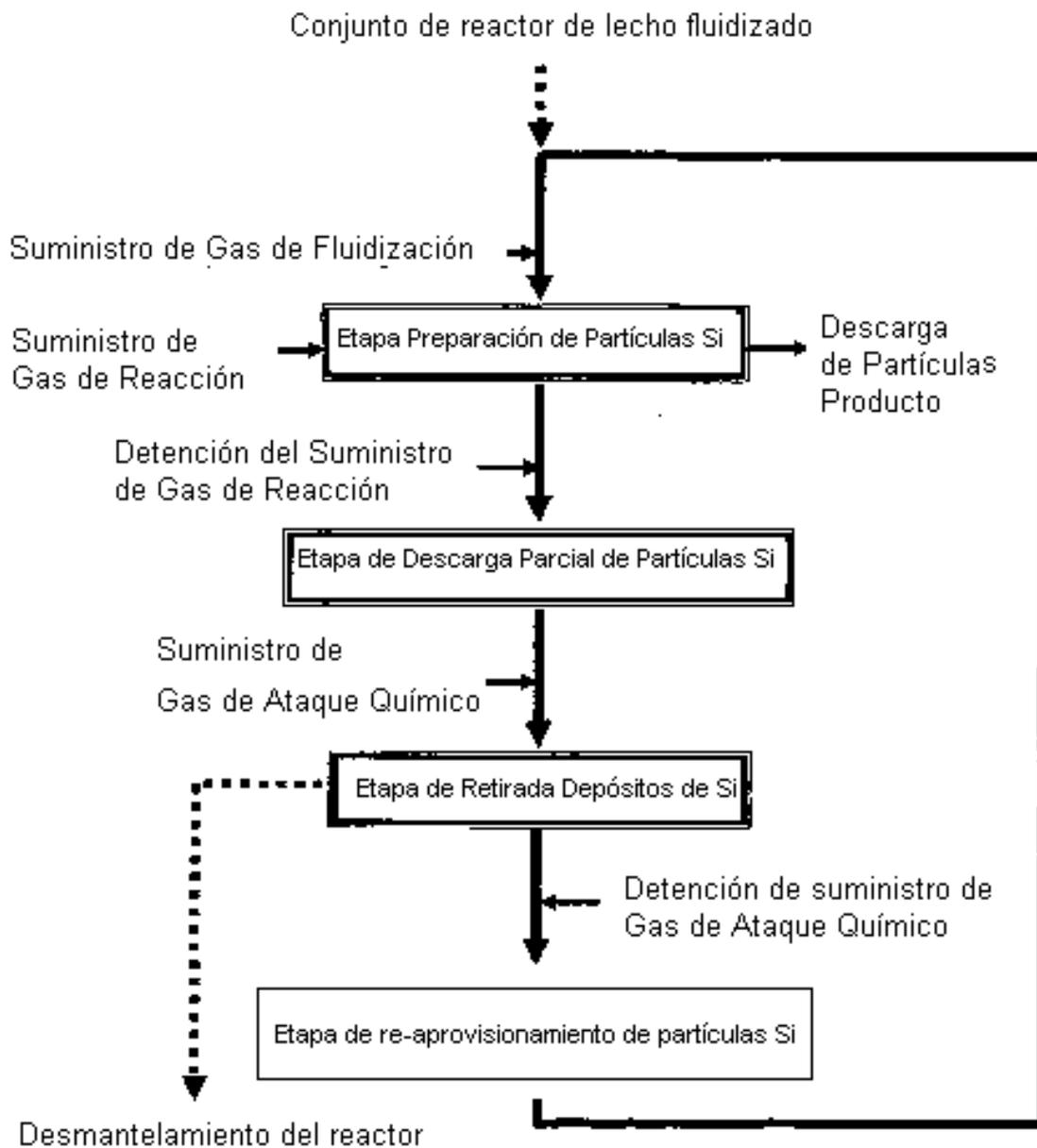


Fig. 2

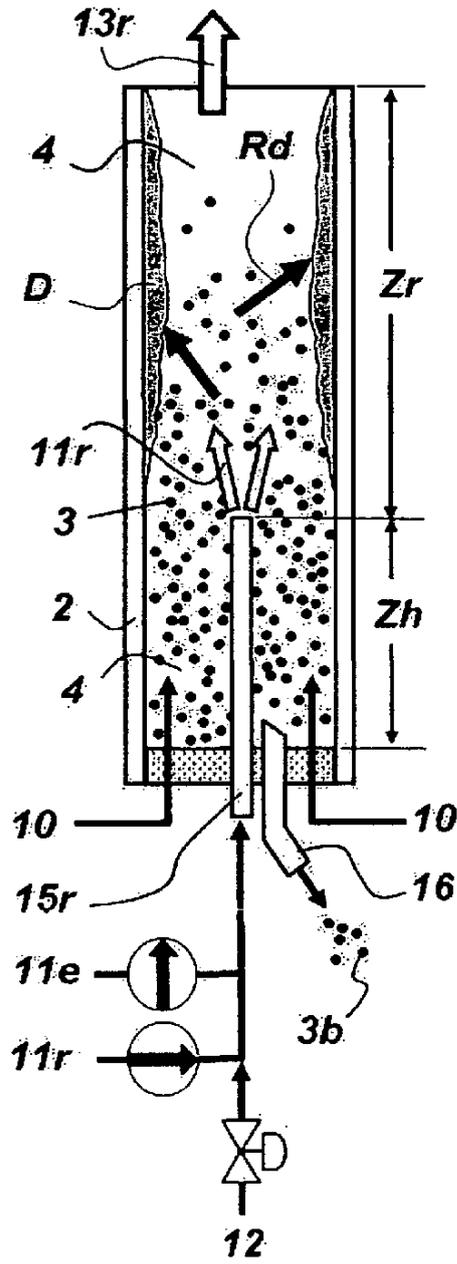


Fig. 3

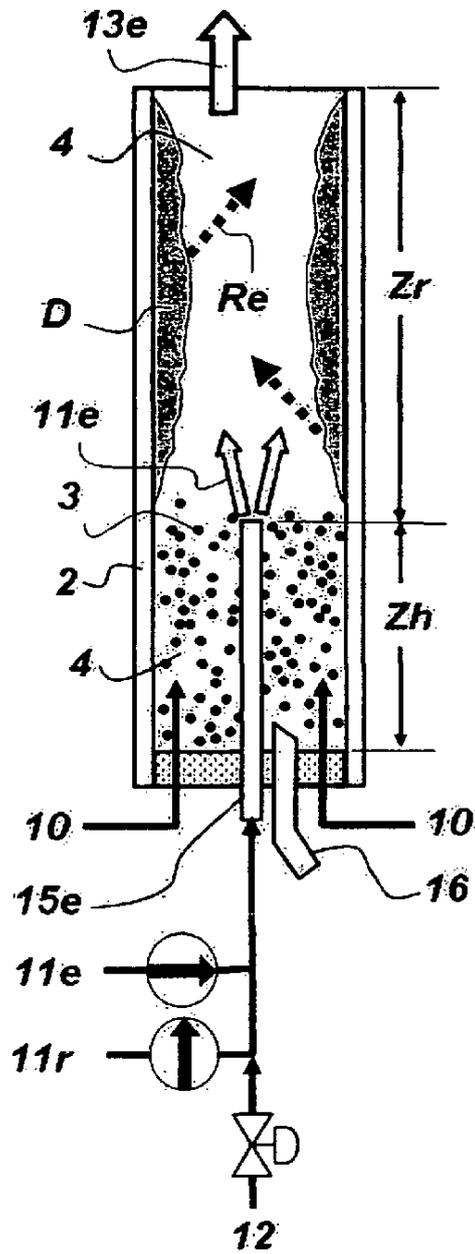


Fig. 4

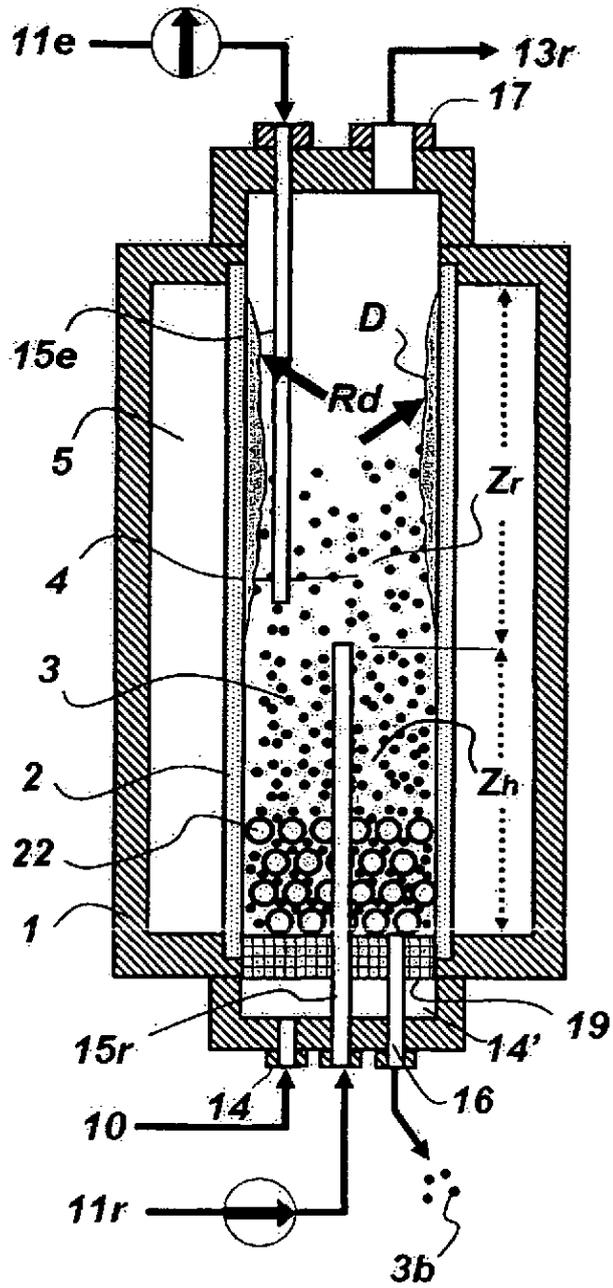


Fig. 5

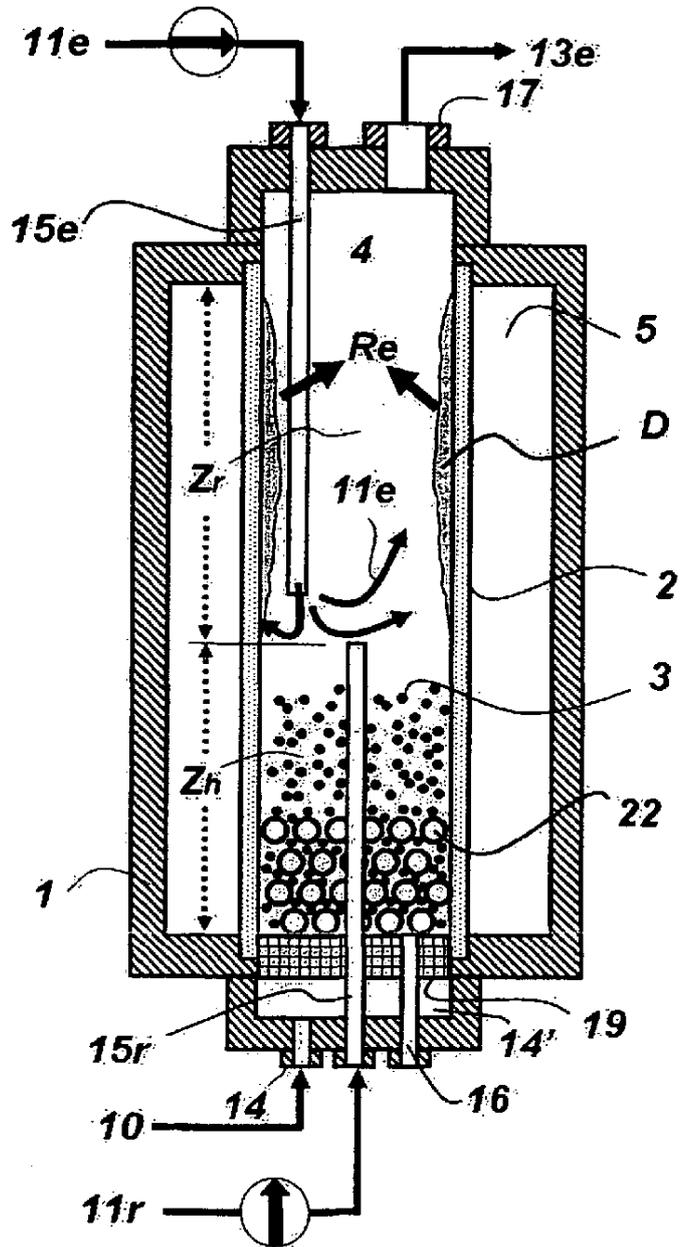


Fig. 7

