

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 250**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/027** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2013** **E 13163980 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016** **EP 2653446**

54 Título: **Granulado de silicio policristalino y producción del mismo**

30 Prioridad:

**19.04.2012 DE 102012206439**

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

**31.10.2016**

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)  
Hanns-Seidel-Platz 4  
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**WECKESSER, DIRK, DR. y  
HAUSWIRTH, RAINER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 588 250 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**

Granulado de silicio policristalino y producción del mismo

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de granulado de silicio policristalino.

5 Granulado de silicio policristalino, o de manera abreviada granulado de polisilicio, es una alternativa al polisilicio obtenido en el procedimiento de Siemens. Mientras que el polisilicio en el procedimiento de Siemens se produce como vara de silicio cilíndrica, que se debe desmenuzar antes de su elaboración subsiguiente, de modo prolongado y costoso, para dar el denominado Chippoly, y purificar de nuevo, en caso dado, el granulado de polisilicio posee propiedades de material a granel, y se puede emplear directamente como material crudo, por ejemplo para la producción de monocristales para la industria fotovoltaica y electrónica.

10 El granulado de polisilicio se produce en un reactor de lecho fluidizado. Esto se efectúa mediante fluidización de partículas de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho fluidizado, calentándose este dispositivo de calefacción a temperaturas elevadas. Mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio se efectúa una reacción de pirólisis en la superficie caliente de partículas. En este caso, el silicio elemental precipita sobre las partículas de silicio, y las partículas aisladas aumentan en diámetro. Mediante la extracción regular de  
15 partículas aumentadas y adición de partículas de silicio menores como partículas germen, el procedimiento se puede realizar continuamente, con todas las ventajas vinculadas al mismo. Como gas educto que contiene silicio se describen compuestos halogenados de silicio (por ejemplo clorosilanos o bromosilanos), monosilano (SiH<sub>4</sub>), así como mezclas de estos gases con hidrógeno. Tales procedimientos de precipitación y dispositivos a tal efecto son conocidos, por ejemplo, por el documento US2008299 (correspondiente al documento EP  
20 1990314 A2). A tal efecto se describe un procedimiento para la obtención de granulado de polisilicio altamente puro, en el que se emplea una analítica de gas de escape online para la determinación del rendimiento de reacción. En combinación con el registro de las cantidades de gas de reacción y dilución alimentado y un modelo de cálculo para la población de partículas, la adición de partículas germen y la extracción de producto se pueden controlar de modo que se mantenga durante un largo intervalo de tiempo, de manera bastante estable y  
25 estacionaria, una distribución de tamaño de grano deseada en el reactor, y la cantidad de granulado en el lecho fluidizado.

Para el rendimiento de granulado de polisilicio en sus aplicaciones es de gran importancia un contenido en halógeno definido, reducido de manera constante.

Se debe entender por rendimiento, por ejemplo, la supresión de efectos pico en la cristalización.

30 Halógenos, como cloro, constituyen una impurificación principal en la obtención de polisilicio, si se emplea como precursor silanos halogenados, como triclorosilano, en los que están presentes halógenos en grandes cantidades.

Es sabido que el contenido en cloro que se ajusta en el producto de polisilicio es dependiente de las condiciones de proceso en el reactor de lecho fluidizado.

35 De este modo, por el documento US5077028 es ya sabido que se puede obtener un menor contenido en cloro en el producto con velocidad de crecimiento de aumento lineal. Es posible obtener granulado de polisilicio con un contenido en cloro de menos de 20 ppmw a una velocidad de crecimiento de cristales de más de 0,4 µm/min. Para asegurar tal velocidad de crecimiento de cristales se deben ajustar temperaturas y tiempo de residencia correspondientemente. Mediante un contenido en cloro de menos de 20 ppmw se asegura que no se produzcan  
40 efectos pico en la cristalización.

El documento US5037503 da a conocer la obtención de monocristales de silicio bajo empleo de granulado de polisilicio con un contenido en cloro de menos de 15 ppmw (precipitación con triclorosilano) o un contenido en hidrógeno de 7,5 ppmw (precipitación con silano). En el caso de empleo de tal granulado de polisilicio no se producen efectos pico en la cristalización.

45 El documento US6007869 reivindica granulado de polisilicio con un contenido en cloro de 6-47 ppmw. Mediante el bajo contenido en cloro se evitan efectos negativos en la cristalización, como mala calidad de monocristales, efectos pico y formación de gases corrosivos. Para la obtención de granulado de polisilicio se debe seleccionar una temperatura de reacción de más de 900°C y una temperatura de partícula de más de 1000°C.

50 En el estado de la técnica se emplea una analítica online para el control del proceso en diversos procedimientos de producción.

El documento DE102009043946 da a conocer un procedimiento para el control de una instalación para la obtención de silicio policristalino, comprendiendo la instalación al menos un reactor con al menos un conducto de alimentación y un conducto de descarga para una mezcla gaseosa, caracterizado por los siguientes pasos:

- 5 - se extraen muestras de medida del conducto de alimentación y del conducto de descarga de cada reactor,
- se alimentan las muestras de medida extraídas al menos a un cromatógrafo de gases a través de un conducto en cada caso;
- se obtienen señales de control por medio de valores de medida obtenidos por el cromatógrafo de gases respecto a la composición de las muestras de medida alimentadas; y
- 10 - en base a las señales de control obtenidas, por medio de una unidad de control y regulación a través de elementos de ajuste, se ajusta una pluralidad de parámetros de al menos un reactor, de tal manera que la eficiencia de la instalación se lleva automáticamente a un óptimo de producción.

15 El documento US4148931A da a conocer un procedimiento para la precipitación de silicio elemental de un gas reactivo a partir de una mezcla de un silano halogenado e hidrógeno en cuerpos soporte calentados (proceso de Siemens), efectuándose una supervisión de la concentración de halogenuro de hidrógeno en un gas de escape, y empleándose el mismo para el control de la alimentación de gas reactivo, a fin de regular el flujo de gas de reacción de modo que la concentración de halogenuro de hidrógeno permanezca esencialmente constante en el tiempo en el gas de escape. En este caso, el contenido en halogenuro de hidrógeno en el gas de escape se emplea como magnitud de regulación para el control de la magnitud de ajuste de la corriente de gas de alimentación. El objetivo es el mantenimiento de una velocidad de precipitación específica constante durante el proceso de reacción.

Se ha mostrado que los procedimientos citados anteriormente conducen a polisilicio que evita efectos pico en la cristalización debido al bajo contenido en cloro, pero ocasiona defectos de apilamiento en parte.

25 Además, las propiedades de producto a granel y las propiedades de fluidización de las partículas, o bien en medida bastante más significativa también del Chippoly, son insatisfactorias.

Otro inconveniente se produce en la medida de temperatura del lecho fluidizado. Debido a la formación de polvo, la medida de temperatura interfiere y no se puede emplear como magnitud de regulación para el control del reactor respecto a una calidad de producto estable.

De la problemática descrita resulta el planteamiento del problema de la presente invención.

30 La tarea de la invención se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de granulado de silicio policristalino en un reactor de lecho fluidizado, que se acciona a 0 hasta 7 bar de sobrepresión, que comprende fluidización de partículas germen de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho fluidizado, que se calienta por medio de un dispositivo de calefacción a una temperatura en el intervalo de 850°C a 1100°C,

35 introduciéndose en el lecho fluidizado un gas de reacción que contiene silicio y halógeno a través de una o varias toberas, de modo que las velocidades de gas locales a la salida de las toberas ascienden a 1 hasta 160 m/s, y una concentración de gas de reacción en la tobera, referida a la cantidad de gas total a través de la tobera, asciende a un 20 % en moles hasta un 80 % en moles, ascendiendo una concentración de gas de reacción, referida a la cantidad de gas total a través del lecho fluidizado, a un 10 % en moles hasta un 50 % en moles, ascendiendo el tiempo de residencia del gas de reacción en el lecho fluidizado a 0,1 hasta 10 s,

40 precipitándose silicio elemental en las superficies de partículas germen calientes por medio de pirólisis, mediante lo cual se produce el granulado de silicio policristalino, descargándose del reactor mediante precipitación partículas aumentadas en tamaño y un gas de escape que contiene halogenuro de hidrógeno, y añadiéndose con dosificación partículas germen frescas, caracterizado por que como magnitud de regulación se determina la concentración de halogenuro de hidrógeno en el gas de escape, y como magnitudes de ajuste se controlan una velocidad de dosificación de partículas germen frescas y un rendimiento de calefacción del dispositivo de calefacción, ascendiendo la velocidad de dosificación de partículas germen a controlar a 1,0 hasta 2,5 kg/h, y ascendiendo el rendimiento de calefacción del reactor a controlar a 100 hasta 200 kW, para mantener la concentración de halogenuro de hidrógeno en el gas de escape en un intervalo definido durante la operación, preferentemente en un intervalo de más de un 1,8 % en volumen y menor que un 2,5 % en volumen,

50 caracterizado además por que en el caso del granulado de silicio policristalino se trata de partículas con una convexidad de 0,850-1,000.

La velocidad de crecimiento de las partículas se determina mediante la velocidad de dosificación y el rendimiento de calefacción, y se regula mediante una magnitud de regulación externa, esto es, la concentración de halogenuro de hidrógeno en el gas de escape del reactor.

55 Si se emplea triclorosilano como gas de reacción que contiene silicio y halógeno, lo cual es preferente, en la

reacción de precipitación se produce HCl. En este caso, la concentración de HCl en el gas de escape sirve como magnitud de regulación.

Mediante la regulación se puede ajustar el contenido en cloro en el granulado de silicio a 10 hasta 50 ppmw.

5 Es preferente un contenido en cloro en el granulado de silicio policristalino de 10 a 40 ppmw, de modo especialmente preferente 10-25 ppmw.

La temperatura del lecho fluidizado en el intervalo de reacción asciende preferentemente a 900°C hasta 1050°C, de modo especialmente preferente 920°C a 970°C.

Para la fluidización de partículas germen se emplea preferentemente hidrógeno.

El gas de reacción se puede introducir en el lecho fluidizado a través de una o varias toberas.

10 La concentración de gas de reacción que contiene silicio, referida a la cantidad de gas total a través del lecho fluidizado, asciende preferentemente a un 15 % en moles hasta un 40 % en moles.

La concentración de gas de reacción que contiene silicio en la tobera de gas de reacción, referida a la cantidad total a través de las toberas de gas de reacción, asciende preferentemente a un 30 % en peso hasta un 60 % en moles.

15 El peso de lecho asciende preferentemente a 100 hasta 200 kg.

La presión de reactor se mueve normalmente en el intervalo de 0,5 a 3,5 bar de sobrepresión.

El diámetro medio de partículas germen asciende preferentemente al menos a 400 µm.

El tiempo de residencia del gas de reacción en el lecho fluidizado asciende preferentemente a 0,2-5 s.

20 Se ha mostrado que se puede llevar a cabo un tiempo de funcionamiento de reactor estable y largo con el procedimiento, lo que es especialmente ventajoso. Sorprendentemente, un proceso estable conduce a un granulado de silicio policristalino con convexidad mejorada. Resulta un granulado de silicio esférico con baja rugosidad superficial media.

Se puede evitar un sobrecalentamiento del reactor mediante control de la concentración de HCl en el gas de escape.

25 A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de las figuras 1 a 3.

La figura 1 muestra un reactor para la puesta en práctica del procedimiento.

La figura 2 muestra esquemáticamente la regulación.

La figura 3 muestra el contenido en cloro en el silicio como función del contenido en HCl en el gas de escape del reactor.

30 Descripción del reactor de lecho fluidizado

En el ámbito de esta invención se obtiene el granulado de polisilicio en un reactor de lecho fluidizado.

La figura 1 muestra un boceto del reactor de lecho fluidizado.

El reactor de lecho fluidizado está constituido por un depósito 1, en el que se ha introducido un tubo de reactor 2.

35 Entre la pared interna del depósito y la pared externa del reactor tubular se encuentra un espacio intermedio 3.

En el interior del tubo de reactor se encuentra el lecho fluidizado 4 con el granulado de polisilicio.

El lecho fluidizado se calienta por medio de un dispositivo de calefacción 5.

## ES 2 588 250 T3

Los gases de alimentación 6 se conducen al reactor a través de conductos de alimentación en el fondo del reactor 15. En este caso, éstos se dosifican selectivamente en el interior del reactor a través de toberas 7.

En la cabeza del reactor 8 se extrae el gas de escape del reactor 9.

En el conducto de gas de escape se encuentra un cromatógrafo de gases 10 para la analítica online.

- 5 En la cabeza del reactor 8 se ha instalado un pirómetro 18 para la medida de la temperatura de lecho fluidizado.

A través de una instalación de alimentación 11 se alimentan al reactor partículas germen 12 en la cabeza del reactor 8.

El producto granulado de polisilicio 13 se extrae a través de un conducto de descarga 14 en el fondo del reactor 15.

- 10 Entre el cromatógrafo de gases 10 y la instalación de alimentación 11 para partículas germen existe un tramo de regulación 16.

Otro tramo de regulación 17 se encuentra entre el cromatógrafo de gases 10 y el dispositivo de calefacción 5.

Para controlar el proceso, durante el funcionamiento del reactor se miden diversos parámetros directa, o bien indirectamente.

- 15 En el gas de escape del reactor se detectan y cuantifican todos los gases de escape de la reacción de precipitación a través de la analítica online.

Estos son principalmente clorosilanos, cloruro de hidrógeno e hidrógeno.

Como instalación de medida para la analítica del gas de escape se emplea un cromatógrafo de gases.

- 20 La magnitud de regulación contenido en HCl empleada en el tramo de regulación se mide a través de la analítica online por medio del cromatógrafo de gases 10, y se emite en la unidad “% en volumen de corriente de gas de escape del reactor”.

En el interior del reactor se mide la temperatura por medio del pirómetro 18

Caracterización del granulado de silicio policristalino

- 25 La determinación del contenido en cloro en la carga a granel de polisilicio se efectúa mediante análisis de activación de neutrones instrumental (INAA) (SEMI PV10). El contenido en cloro en la carga a granel se mide en la unidad “ppmw”. También es posible la medida por medio de análisis de fluorescencia en rayos (RFA).

La determinación del contenido en nitrógeno en la carga a granel de polisilicio se efectúa mediante espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) (SEMI MF2139). El contenido en nitrógeno en la carga a granel se mide en la unidad “ppba”.

- 30 El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de las partículas germen y del producto se determinan por medio de un analizador óptico de tamaños de partícula. A tal efecto se emplea el análisis gráfico dinámico según la norma ISO/DIS 13322-2. Como magnitud de partícula característica se emplea el valor medio referido a la masa  $X_{50,3}$ .

- 35 Para la caracterización de anchura de distribución de tamaños de partícula se emplea el coeficiente de variación (“Coefficient of Variation”, CV), que se define como sigue:

$$CV = \frac{x_{84,3} - x_{16,3}}{2 \cdot x_{50,3}},$$

con el tamaño de partícula referido a la masa en el caso de un paso de un 84 %  $X_{84,3}$  y el tamaño de partícula referido a la masa en el caso de un paso de un 16 %  $X_{16,3}$ .

La esfericidad se determina a través de análisis gráfico dinámico según la norma ISO/DIS 13322-2.

La esfericidad se define como sigue:

$$Sph = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{U^2},$$

con el área de proyección A y el volumen proyectado U de la partícula.

La convexidad se determina igualmente a través de análisis gráfico dinámico según la norma ISO/DIS 13322-2.

5 La convexidad se define como sigue:

$$Conv = \sqrt{\frac{A}{A_{konvex}}},$$

con el área de proyección A de la partícula y el área convexa mínima  $A_{konvex}$ , que contiene el área de proyección.

10 El área convexa se obtiene de manera gráfica si se transforma la partícula con una banda y no están presentes inversiones.

La determinación de la rugosidad superficial se efectúa en este caso por medio de medida con interferometría de luz blanca y correspondiente valoración según EN ISO 4287.

La medida de color se lleva a cabo según la norma DIN 5033-1 a 4.

15 Como magnitud característica para el color sirve el espacio cromático HSL con el matiz (inglés: hue) H, la saturación (inglés: saturation) S y la claridad relativa (inglés: lightness) L.

La indicación de color se efectúa de este modo:

$$Color = (H, S, L) = ("hue", "saturation", "lightness").$$

Los tres parámetros H, S y L pueden adoptar en cada caso un intervalo de valores de 0 a 255, siendo admisibles solo valores numéricos enteros.

20 Las medidas se pueden llevar a cabo, por ejemplo, con el fotómetro espectral PCE-RGB 2 de la firma PCE Deutschland GmbH.

Descripción de una forma de ejecución preferente para la puesta en práctica del procedimiento para la obtención de granulado de silicio policristalino

En el reactor de lecho fluidizado se dispone material de partida en forma de partículas germen de silicio.

25 En una fase de calentamiento se aumenta el rendimiento de calefacción. Por consiguiente se aumenta la energía que se alimenta al interior del reactor por medio de calentador por radiación.

El aumento de energía se efectúa hasta que se presenta un contenido en HCl deseado en el gas de escape del reactor.

30 Además, la velocidad de dosificación de partículas germen se ajusta simultáneamente de modo que se presenta en el producto el tamaño de partícula deseado.

Si ambas magnitudes de regulación – contenido en HCl en el gas de escape del reactor y tamaño de partícula del producto – se encuentran en el intervalo teórico, el reactor de lecho fluidizado ha alcanzado entonces el estado estacionario.

35 En este estado, el reactor proporciona una calidad de producto óptima, y simultáneamente se garantiza que el reactor produce de manera estable, controlada, y con un largo período de funcionamiento.

Una calidad de producto estable está caracterizada por que el contenido en cloro en el producto se encuentra en el intervalo deseado.

Si la magnitud de regulación contenido en HCl sobrepasa un determinado valor límite, el reactor falla prematuramente debido a un nivel de temperatura demasiado elevado.

Si la magnitud de regulación contenido en HCl sobrepasa a su vez un determinado valor límite, esto conduce a contenidos en cloro en el producto inoportunamente elevados.

- 5 El proceso de precipitación controlado a través de un valor de HCl constante, además de un bajo valor de cloro, ejerce sorprendentemente un efecto muy positivo sobre otros parámetros de producto, como por ejemplo convexidad, contenido en nitrógeno, tamaño de partícula, distribución de tamaños de partícula, esfericidad y color.

Realización preferente de la regulación

- 10 Para mantener constante la calidad de producto, es decir, por ejemplo el contenido en cloro en el producto, se emplea una característica de regulación.

Esta regulación se representa esquemáticamente en la figura 2.

- 15 En el tramo de regulación 100 actúan magnitudes interferentes 101, como por ejemplo una velocidad de dosificación de partículas germen fluctuante, procesos de disgregación en el depósito de alimentación de partículas germen, o rendimientos de calefacción fluctuantes.

El contenido en HCl en el gas de escape del reactor 102 representa la magnitud de regulación.

Se mide a través del cromatógrafo de gases de la analítica online 103.

Las magnitudes de entrada para el regulador 110 son el valor teórico de contenido en HCl en el gas de escape del reactor 104, y el valor efectivo de contenido en HCl en el gas de escape del reactor 102.

- 20 En el caso de una desviación estándar, la regulación actúa mediante modificación de las magnitudes de ajuste. Como magnitudes de ajuste se emplean la velocidad de dosificación de partículas germen 120 y el rendimiento de calefacción del reactor 130.

En el circuito de regulación primario se modifica solo la velocidad de dosificación de partículas germen.

- 25 Si la desviación estándar sobrepasa un valor límite definido, adicionalmente se modifica la magnitud de ajuste rendimiento de calefacción.

Si el valor efectivo de HCl es, por ejemplo, demasiado reducido, se reduce la velocidad de dosificación de partículas germen.

Si el valor efectivo de HCl sobrepasa adicionalmente un valor límite mínimo, además se aumenta el rendimiento de calefacción del reactor.

- 30 En contrapartida, si el valor efectivo de HCl es demasiado elevado, se aumenta la velocidad de dosificación de partículas germen.

Si el valor efectivo de HCl sobrepasa adicionalmente un valor límite máximo, se reduce además el rendimiento de calefacción del reactor.

Otras magnitudes de regulación

- 35 La precipitación de polisilicio granulado se puede efectuar, además del precursor  $\text{SiHCl}_3$ , también mediante precursores del sector de otros silanos trihalogenados  $\text{SiHX}_3$  con  $X = \text{F}, \text{Br}, \text{J}$ .

Por lo tanto, en la puesta en práctica del procedimiento se emplean como magnitudes de regulación generalmente concentraciones de gas de escape de halogenuros de hidrógeno  $\text{HX}$  con  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ .

- 40 La calidad de producto está sensiblemente marcada por el contenido en cloro en el caso de empleo de  $\text{SiHCl}_3$  para la precipitación.

Si se emplean otros silanos trihalogenados  $\text{SiHX}_3$  con  $X = \text{F}, \text{Br}, \text{J}$  como precursores, esto tiene

correspondientemente una repercusión sobre calidades de producto, como contenido en flúor, contenido en bromo o contenido en yodo de polisilicio.

### Ejemplos

5 Para investigar el rendimiento (por ejemplo inyección) del granulado de polisilicio obtenido en el ámbito de esta invención se llevaron a cabo ensayos de Czochralski.

Los parámetros de ensayo se reúnen en la tabla 1.

Tabla 1

Carga de crisol	40 % de granulado de polisilicio, 60 % de polisilicio Siemens
Rampa de calefacción	Fusión en 5 h linealmente a 1500 °C
Temperatura de cristalización	1430 °C
Velocidad de cristalización	1,4 mm/min
Presión	980 mbar
Atmósfera gaseosa	Argón

10 En la figura 3 se representa el contenido en cloro en silicio como función del contenido en HCl en el gas de escape del reactor.

Con contenido en HCl creciente en el gas de escape del reactor, el contenido en cloro en silicio desciende en una relación aproximadamente lineal.

15 Por consiguiente existe la posibilidad de alcanzar un contenido en cloro definido en el producto mediante ajuste definido y control de un valor de HCl.

Para un intervalo de cloro ejemplar de  $20 \text{ ppmw} < c(\text{Cl}) < 40 \text{ ppmw}$ , en el que se sabe que el silicio empleado en la cristalización no tiende al pulverizado, el contenido en HCl en la precipitación en lecho fluidizado se debe mantener, por consiguiente, en el intervalo de 1,8 % en volumen  $< c(\text{Cl}) < 2,5 \text{ % en volumen}$ .

La tabla 2 muestra los ejemplos 1 – 5 con todos los parámetros de procedimiento y producto esenciales.

20 Los ejemplos se llevaron a cabo en un reactor con un diámetro de 400 mm.

Tiempo de funcionamiento de reactor, velocidad de dosificación de partículas germen y rendimiento de calefacción del reactor se indican en porcentajes, correspondiendo un 100 % de tiempo de funcionamiento de reactor a 40 días, un 100 % de velocidad de dosificación de partículas germen a 1,5 kg/h y un 100 % de rendimiento de calefacción del reactor a 130 kW.

25 Solo los ejemplos 3 – 5 proporcionan granulado de silicio policristalino con una convexidad elevada y un bajo contenido en cloro. Por consiguiente, respecto a convexidad y contenido en cloro en el producto, en el caso de los ejemplos 3 – 5 se trata de ejemplos según la invención. En estos ejemplos, el procedimiento se ajusta de manera óptima respecto a convexidad y contenido en cloro mediante la magnitud de regulación HCl situada en el intervalo teórico. Es determinante la interacción de magnitudes de ajuste partícula germen-velocidad de dosificación y rendimiento de calefacción del reactor.

30

El ejemplo 4 se diferencia del ejemplo 3, entre otras cosas, por el tiempo de funcionamiento del reactor. En el caso del ejemplo 3, el tiempo de funcionamiento del reactor asciende solo a un 50 % de tiempos de funcionamiento del reactor del ejemplo 1 y 2. Por el contrario, en el ejemplo 4, el tiempo de funcionamiento del reactor asciende a un

200 % de los tiempos de funcionamiento del reactor del ejemplo 1 y 2.

El ejemplo 5 muestra igualmente un tiempo de funcionamiento de reactor algo más corto que el ejemplo 4.

Por consiguiente, el ejemplo 4 es la variante preferente respecto a la obtención económica de granulado de silicio policristalino.

- 5 El ejemplo 1 describe un procedimiento en el que la concentración de HCl en el gas de escape, con un 1,4 % en volumen, es demasiado reducida. Por consiguiente, como se muestra en la figura 3, el contenido en cloro en el producto, con 50 ppmw, es demasiado elevado. También se influye negativamente sobre el parámetro de producto (valor 0,65) hacia valores más reducidos a través del punto de funcionamiento, no ajustado de manera óptima. La causa del bajo contenido en HCl es un rendimiento de calefacción del reactor demasiado reducido.
- 10 El ejemplo 2 describe otro procedimiento, en el que la concentración de HCl en el gas de escape, con un 1,5 % en volumen, es demasiado reducida del mismo modo. La consecuencia es un contenido en cloro igualmente elevado, de 48 ppmw, y una convexidad reducida de 0,68. La causa del bajo contenido en HCl es una velocidad de dosificación de partículas germen demasiado elevada.

Tabla 2

Ejemplo	1	2	3	4	5
Presión de reactor / bar ü	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Temperatura de lecho fluidizado / °C	900	910	980	950	1000
Rendimiento de calefacción del reactor / %	75	120	150	120	120
Velocidad de dosificación de partículas germen / %	100	150	100	100	100
Concentración de HCl en el gas de escape / vol.%	1,4	1,5	2,5	2,1	2,4
Convexidad / -	0,65	0,68	0,990	0,999	0,999
Concentración de N / ppba	2120	2120	100	20	10
Concentración de Cl / ppmw	50	48	20	25	10
Tamaño de partícula / µm	1220	1258	1250	1350	1350
Distribución de tamaños de partícula CV	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Esfericidad / -	0,950	0,950	0,75	1,000	1,000
Color / <H, S, L>	<50, 10, 120>	<50, 10, 120>	<50, 10, 120>	<50, 10, 120>	<50, 10, 120>
Tiempo de funcionamiento de reactor / %	100	100	50	200	175

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de granulado de silicio policristalino en un reactor de lecho fluidizado, que se acciona a 0 hasta 7 bar de sobrepresión, que comprende fluidización de partículas germen de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho fluidizado, que se calienta por medio de un dispositivo de calefacción a una temperatura en el intervalo de 850°C a 1100°C, introduciéndose en el lecho fluidizado un gas de reacción que contiene silicio y halógeno a través de una o varias toberas, de modo que las velocidades de gas locales a la salida de las toberas ascienden a 1 hasta 160 m/s, y una concentración de gas de reacción en la tobera, referida a la cantidad de gas total a través de la tobera, asciende a un 20 % en moles hasta un 80 % en moles, ascendiendo una concentración de gas de reacción, referida a la cantidad de gas total a través del lecho fluidizado, a un 10 % en moles hasta un 50 % en moles, ascendiendo el tiempo de residencia del gas de reacción en el lecho fluidizado a 0,1 hasta 10 s, precipitándose silicio elemental en las superficies de partículas germen calientes por medio de pirólisis, mediante lo cual se produce el granulado de silicio policristalino, descargándose del reactor mediante precipitación partículas aumentadas en tamaño y un gas de escape que contiene halógeno de hidrógeno, y añadiéndose con dosificación partículas germen frescas, caracterizado por que como magnitud de regulación se determina la concentración de halógeno de hidrógeno en el gas de escape, y como magnitudes de ajuste se controlan una velocidad de dosificación de partículas germen frescas y un rendimiento de calefacción del dispositivo de calefacción, ascendiendo la velocidad de dosificación de partículas germen a controlar a 1,0 hasta 2,5 kg/h, y ascendiendo el rendimiento de calefacción del reactor a controlar a 100 hasta 200 kW, para mantener la concentración de halógeno de hidrógeno en el gas de escape en un intervalo definido durante la operación, preferentemente en un intervalo de más de un 1,8 % en volumen y menor que un 2,5 % en volumen, caracterizado además por que en el caso del granulado de silicio policristalino se trata de partículas con una convexidad de 0,850-1,000.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, tratándose de triclorosilano en el caso del gas de reacción, y determinándose la concentración de HCl en el gas de escape.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, presentando el granulado de silicio policristalino obtenido un contenido en cloro de 10 – 40 ppmw.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, manteniéndose la concentración de HCl en el gas de escape entre 1,8 – 2,5 % en volumen, y presentando el granulado de silicio policristalino obtenido un contenido en cloro de 10 – 25 ppmw.

Fig. 1

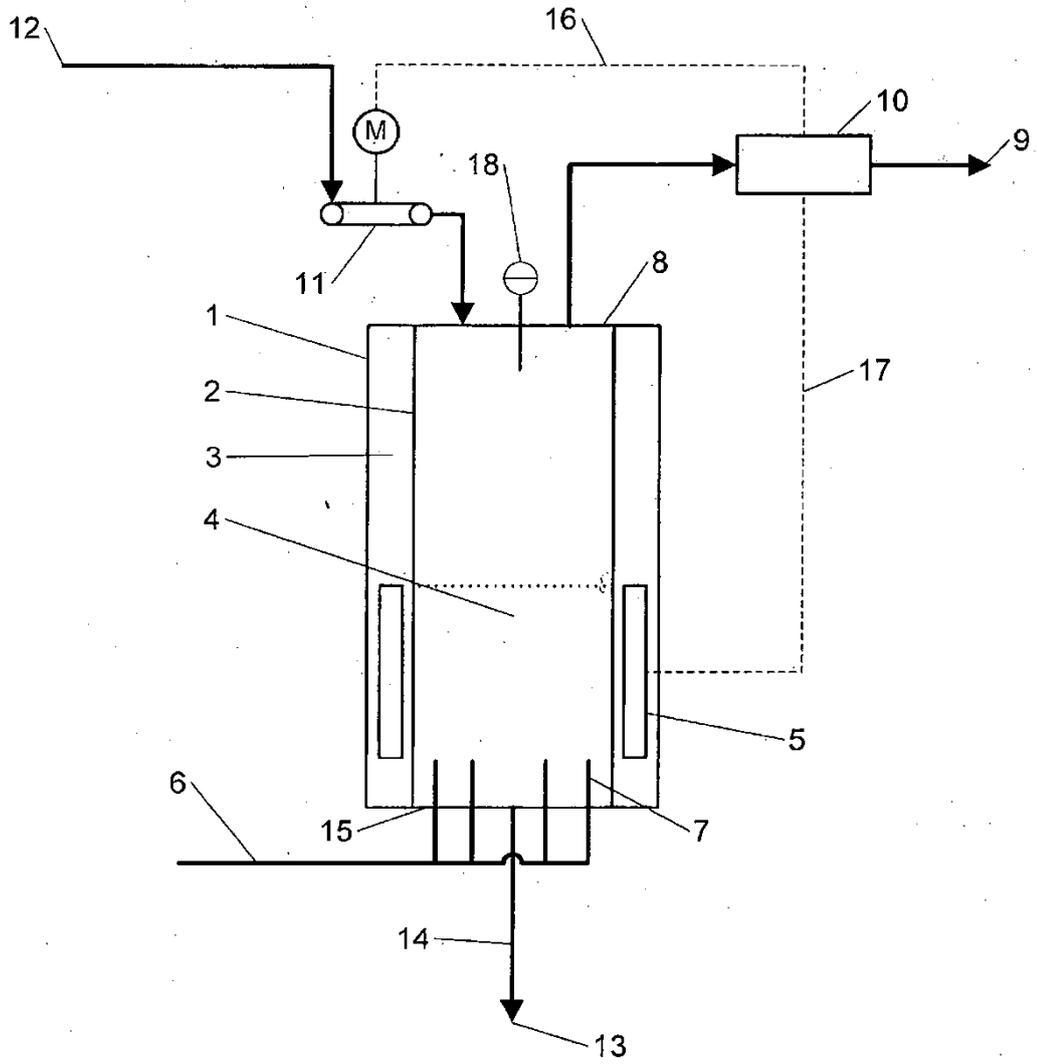


Fig. 2

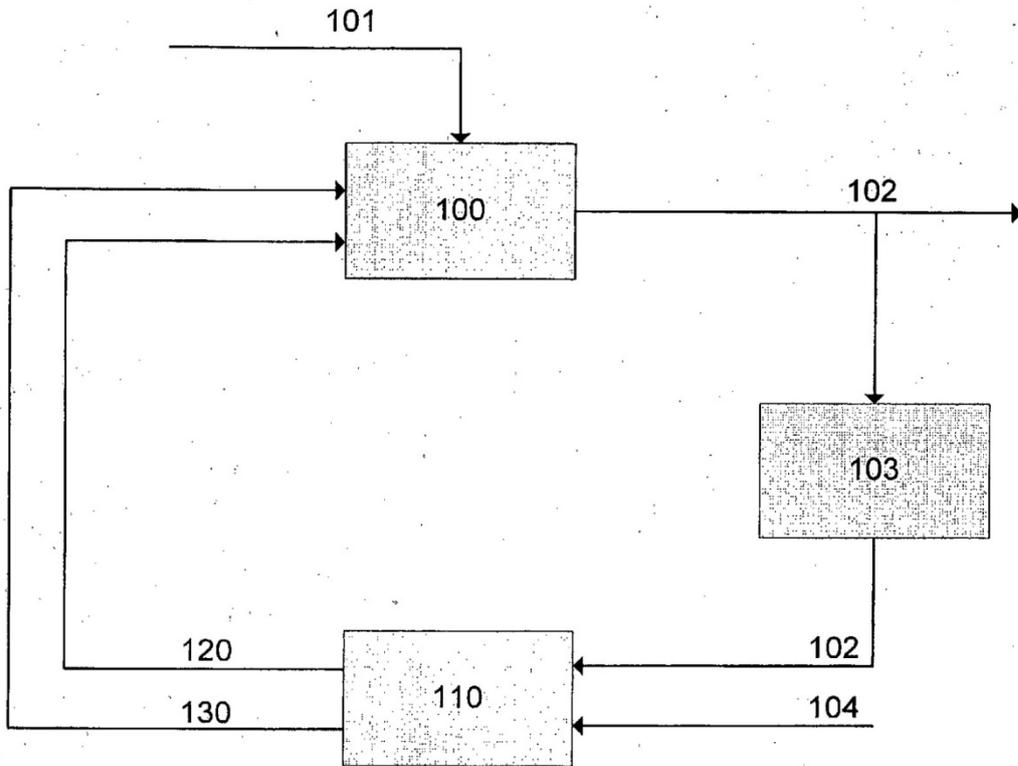


Fig. 3

