

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 843**

51 Int. Cl.:

C23C 16/24 (2006.01)
C23C 16/32 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)
C23C 16/442 (2006.01)
C01B 33/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2017 PCT/EP2017/054255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17144625**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2017 E 17707518 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3420116**

54 Título: **Procedimiento para la precipitación de un revestimiento in situ sobre componentes de un reactor de lecho fluidizado sometidos a carga térmica y química para la producción de polisilicio altamente puro**

30 Prioridad:
26.02.2016 DE 102016203082

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2020

73 Titular/es:
**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:
PEDRON, SIMON

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 750 843 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

Procedimiento para la precipitación de un revestimiento in situ sobre componentes de un reactor de lecho fluidizado sometidos a carga térmica y química para la producción de polisilicio altamente puro

5 La invención se refiere a un procedimiento para la precipitación de un revestimiento para la protección de componentes de un reactor de lecho fluidizado sometidos a carga térmica y química en procesos para la producción de granulado de silicio policristalino altamente puro.

10 El granulado de silicio policristalino 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 en el tubo de reactor del reactor de lecho fluidizado, calentándose el lecho fluidizado a temperaturas elevadas a través de un dispositivo de calefacción. Mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio se efectúa una reacción de pirólisis en la superficie de partículas caliente. En este caso precipita silicio elemental sobre las partículas de silicio, y las partículas individuales aumentan en diámetro. Mediante la extracción regular de partículas aumentadas y la adición de partículas de silicio menores como partículas de germinación (semilla), el procedimiento se puede realizar continuamente, con todas las ventajas vinculadas a ello. Tales procedimientos de precipitación y dispositivos a tal efecto son conocidos, a modo de ejemplo, por el documento US 4786477 A.

15 Los requisitos en el tubo de reacción en el reactor de lecho fluidizado son diversos. Éste debe ser hermético a gases, presentar una elevada estabilidad mecánica, poseer una elevada pureza, y con ello una baja contaminación de producto, en especial debida a metales, ser estable químicamente en la atmósfera de proceso y estable térmicamente a temperaturas entre 600 y 1400°C.

20 Tal tubo de reactor está constituido generalmente por cuarzo de una pureza elevada. Otros materiales de tubo potenciales no son estables químicamente en la atmósfera de proceso (por ejemplo grafito) o, debido a las materias primas y aditivos de sinterización empleados, presentan una elevada concentración de impurezas (por ejemplo SSiC, NSiC, nitruro de silicio sinterizado, grafito, materiales metálicos). Un tubo de reactor de cuarzo se deforma a temperaturas > 1150°C. Para el aumento de la estabilidad es conocido dotar de un revestimiento el tubo de reactor, o bien otras piezas de montaje del reactor de lecho fluidizado. De este modo también se pueden hacer empleables los materiales citados anteriormente para el proceso de precipitación.

30 El documento WO13116146 A1 describe un revestimiento de piezas de montaje de un reactor con SiC y Si₃N₄. En este caso se aplican precursores poliméricos líquidos (polisilazanos, policarbosilanos) a temperatura ambiente sobre la superficie del componente a revestir o reparar. La verdadera capa cerámica se forma mediante calentamiento del componente tratado en el reactor. El documento US4668493A describe la infiltración in situ de componentes de grafito con silicio líquido bajo formación de SiC en un reactor de precipitación para polisilicio altamente puro. En este caso se precipita silicio líquido en dicho reactor a temperatura elevada a partir de gases precursores gaseosos.

El documento DE 10 2014 212 049 A1 da a conocer un reactor de lecho fluidizado en el que el tubo de reactor está revestido con SiC.

35 El documento DE 10 2013 212 406 A1 da a conocer un procedimiento para el funcionamiento de un reactor de lecho fluidizado, en el que el reactor se lava en tres pasos en la entrada, empleándose en el último paso un clorosilano para el lavado.

40 Es tarea de la invención poner a disposición un procedimiento que permita aplicar un revestimiento para la protección de componentes del reactor sometidos a carga térmica y química en un reactor de lecho fluidizado para la producción de granulado de polisilicio altamente puro.

La tarea se soluciona mediante el procedimiento indicado en las reivindicaciones.

Se debe entender por un reactor exento de material a granel en gran parte que la masa de partículas de Si en el reactor es menor que 50 % de la masa de partículas de Si que se presentan en el reactor en el proceso de precipitación estacionario.

45 El procedimiento se realiza preferentemente en un reactor exento de material a granel.

50 En el procedimiento según la invención se efectúa un revestimiento in situ de las superficies a partir de la fase gaseosa a través de un procedimiento CVD, mientras que en los procedimientos según el estado de la técnica se efectúa la aplicación de un precursor polimérico sobre las superficies a revestir. De este modo, mediante el procedimiento según la invención se pueden obtener las ventajas de un revestimiento de pared con un gasto menor que en el caso de procedimientos conocidos. De modo preferente directamente a continuación del procedimiento según la invención se carga el reactor de lecho fluidizado y se realiza un procedimiento conocido por el estado de la

técnica para la producción de granulado de silicio policristalino. Por lo tanto, la invención se refiere también a un procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino, en el que se aplica un revestimiento sobre componentes del reactor de lecho fluidizado sometidos a carga térmica y química en la entrada del reactor.

5 En este procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino en un reactor de lecho fluidizado que comprende un tubo de reactor y un dispositivo de calefacción fuera del tubo de reactor, el tubo de reactor se carga con un material a granel en forma de partículas de germinación de silicio (semilla), y las partículas de germinación de silicio se fluidizan en el tubo de reactor por medio de la corriente gaseosa en un lecho fluidizado, que se calienta por medio del dispositivo de calefacción, y mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio al lecho turbulento se precipita silicio sobre las partículas de germinación de silicio calientes por medio de pirólisis, y el
10 granulado de silicio policristalino producido de este modo se elimina del tubo de reactor. El procedimiento está caracterizado por que el reactor exento de material a granel o exento de material a granel en gran parte se lava con una mezcla gaseosa reactiva a una temperatura media de pared de tubo de 600 a 1400°C durante un intervalo de tiempo de 1 h a 8 días y a una presión de 1 a 15 bar abs, y de este modo se dotan las superficies del reactor, que presentan una temperatura de más de 600°C y que entran en contacto con la mezcla gaseosa reactiva, de un revestimiento in situ de Si y/o Si₃N₄, a través de un procedimiento CVD.

En el caso de la mezcla gaseosa reactiva se trata preferentemente de una mezcla de uno o varios compuestos de la Fórmula (I) SiH_{4-x}Cl_x (I) con 0 ≤ x ≤ 4 y una fuente de nitrógeno y/o un gas soporte seleccionado a partir del grupo Ar o H₂ y/o un compuesto orgánico con 1 a 10 átomos de C, preferentemente un alcano de la Fórmula (III) C_nH_{2n+2} (III) o de una mezcla de uno o varios compuestos de la Fórmula (II) R_xSiH_yCl_{4-x-y} (II), con 1 ≤ x ≤ 4, 1 ≤ y ≤ 3 y x+y ≤ 4 y R = C_nH_{2n+1} (n: número entero de 1 a 10, preferentemente 1 a 5, de modo especialmente preferente n=1) y un gas soporte seleccionado a partir del grupo Ar o H₂. En el caso de x e y se trata de números enteros.

Una composición preferente de mezcla gaseosa reactiva es la siguiente:

- 0-50 % en volumen de compuesto de la Fórmula (I) SiH_{4-x}Cl_x, (I) con x: 0, 1, 2, 3 o 4
- 0-20 % en volumen de compuesto de la Fórmula (III) C_nH_{2n+2}, (III) con n: número entero de 1 a 10, preferentemente 1 a 5, de modo especialmente preferente 1
- 0-95 % en volumen de N₂
- 0-60 % en volumen de NH₃
- 0-50 % en volumen de N₂H₄
- 0-30 % en volumen de compuesto de la Fórmula (II) R_xSiH_yCl_{4-x-y} con 1 ≤ x ≤ 4 y 1 ≤ y ≤ 3 y x+y ≤ 4, siendo x e y números enteros y significando R C_nH_{2n+1}, con n: 1, 2, 3, 4, o 5
- 0-98 % en volumen de H₂

debiendo estar presente al menos un compuesto de las Fórmulas (I) o (II) con una proporción volumétrica > 0,01 %.

El compuesto de la Fórmula (I) se emplea preferentemente en una cantidad de 0,01 a 50 % en volumen, preferentemente 0,1-10 % en volumen, de modo especialmente preferente 0,5-8 % en volumen.

35 Un revestimiento in situ tiene lugar preferentemente a una presión absoluta de 1,5-8 bar, de modo especialmente preferente a 2-7 bar.

El procedimiento según la invención se realiza preferentemente durante la entrada del reactor de lecho fluidizado para la producción de granulado de silicio policristalino. Además es preferente realizar el procedimiento durante la nueva entrada tras corrosión del reactor de lecho fluidizado, como se describe, a modo de ejemplo, en el documento US20020081250A1. En cualquier caso, el procedimiento se realiza antes de la carga completa del reactor de lecho fluidizado. Mediante el procedimiento según la invención como proceso de entrada se puede aplicar un grosor de Si y/o Si₃N₄ de cualquier grosor.

El procedimiento según la invención posibilita también reparar la precipitación de pared en caso necesario, sin tener que poner fuera de funcionamiento el reactor. De este modo, también es posible un nuevo revestimiento tras un proceso de corrosión.

En las superficies del reactor, que presentan una temperatura de más de 600°C y se dotan de un revestimiento in situ de Si y/o Si₃N₄ a través de un procedimiento CVD, se trata preferentemente de la superficie del tubo de reactor orientada al espacio de reacción, y de otras piezas del reactor de lecho fluidizado expuestas al gas de proceso y al granulado, como por ejemplo el inliner de la cabeza de expansión.

50 En especial es preferente el revestimiento de la superficie del tubo de reactor orientado al espacio de reacción, ya que el tubo de reactor debe mantener su estabilidad mecánica y la integridad de mantenimiento de la hermeticidad a gases. Por lo tanto es deseable que los revestimientos del tubo de reactor tengan lugar en un intervalo de temperaturas que se diferencia únicamente como máximo en ±250°C, preferentemente ±150°C, de modo

especialmente preferente $\pm 100^\circ\text{C}$ de los del proceso de precipitación en lecho fluidizado estacionario. En este caso, la temperatura se mide preferentemente en uno o varios puntos, en caso dado también a diferentes alturas y ángulos de alcance, en el lado externo del tubo de reactor. Como aparatos de medición son apropiados en especial pirómetros o termoelementos. El rendimiento de calefacción del calentador o de los diversos elementos de calefacción se regula preferentemente de modo que uno, varios, o preferentemente todas las temperaturas medidas en el lado externo del tubo se muevan en el intervalo de temperaturas citado anteriormente.

También nitruro de silicio presenta propiedades ventajosas, de este modo Si_3N_4 es aislante eléctricamente, se presenta en pureza elevada, presenta una alta resistencia a la abrasión y forma una barrera de difusión para metales. En el caso de la precipitación in situ de una capa de Si_3N_4 se emplean como precursores compuestos de la Fórmula (i) $\text{SiH}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) (I), y como fuente de nitrógeno preferentemente N_2 , alternativa o adicionalmente NH_3 y/o N_2H_4 . Preferentemente, x es = 0 o 3, de modo especialmente preferente se considera x=3. La temperatura de precipitación asciende preferentemente a 600°C hasta 1350°C . La temperatura de precipitación se presenta en el lado interno del tubo en la superficie a revestir. Cuanto mayor es x, tanto más elevada debe ser la temperatura de precipitación, pero tanto más homogénea es también la capa de Si_3N_4 generada. Si se emplea monosilano SiH_4 , la temperatura de precipitación asciende preferentemente a $600-900^\circ\text{C}$, de modo especialmente preferente a $650-850^\circ\text{C}$. Si se emplea SiHCl_3 como silano, la temperatura de precipitación asciende preferentemente a $800-1200^\circ\text{C}$, de modo especialmente preferente a $900-1150^\circ\text{C}$.

Es preferente, pero no necesario, emplear como educto el mismo silano/silano halogenado, o bien la misma mezcla de silano (halogenado) que se emplea también en el siguiente proceso estacionario para la producción de granulado de silicio policristalino conocido por el estado de la técnica.

Como productos secundarios se forman clorosilanos, HCl y cloruro amónico. Los productos secundarios se separan en la corriente de gas de escape mediante destilación, adsorción, absorción u otros procedimientos de separación térmicos, y se recicla en conjunto, o se aprovecha de otro modo.

El procedimiento se ejerce preferentemente hasta que se ha alcanzado un grosor de revestimiento de 1 a $2500 \mu\text{m}$, preferentemente 5 a $800 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente 10 a $350 \mu\text{m}$ de Si_3N_4 .

En la precipitación in situ de una capa de Si, la mezcla gaseosa está constituida preferentemente por uno o varios compuestos de la Fórmula (I) $\text{SiH}_{4-x}\text{Cl}_x$ (I) ($0 \leq x \leq 4$) y un gas soporte, preferentemente H_2 o Ar. Preferentemente, x es = 0 o 3, de modo especialmente preferente se considera x=3. La temperatura de precipitación asciende preferentemente a 600°C hasta 1350°C . Cuanto mayor es x, tanto más elevada debe ser la temperatura de precipitación, tanto más homogénea es también la capa de Si. Si se emplea monosilano SiH_4 , la temperatura de precipitación asciende preferentemente a $600-900^\circ\text{C}$, de modo especialmente preferente $650-850^\circ\text{C}$. Si se emplea SiHCl_3 como silano, la temperatura de precipitación asciende preferentemente a $800-1350^\circ\text{C}$, de modo especialmente preferente a $900-1150^\circ\text{C}$.

Es preferente pero no necesario emplear el mismo silano/silano halogenado, o bien la misma mezcla de silano(halogenado) que se emplea también en el siguiente proceso estacionario para la producción de granulado de silicio policristalino conocido por el estado de la técnica.

Con grafito como cuerpo básico de reactor puede reaccionar posteriormente el Si, que tanto penetra en el cuerpo básico poroso como también se presenta también en la superficie del componente, para dar SiC, modificándose las propiedades del cuerpo básico mediante la infiltración parcial con SiC.

El compuesto de la Fórmula (I) se emplea preferentemente en una cantidad de 0,01 a 40 % en volumen, preferentemente 1 – 15 % en volumen, de modo especialmente preferente 2 – 10 % en volumen. El resto es el gas soporte.

El procedimiento se ejerce preferentemente de modo que se alcanza un grosor de revestimiento de 1 a $200000 \mu\text{m}$, preferentemente 100 a $10000 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente 1000 a $6000 \mu\text{m}$ de Si.

El carburo de silicio se precipita a partir de silanos/clorosilanos sustituidos por restos hidrocarburo de la Fórmula (II) $\text{R}_x\text{SiH}_y\text{Cl}_{4-x-y}$ (II) con $1 \leq x \leq 4$ und $1 \leq y \leq 3$ y $x+y \leq 4$, significando R $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ y siendo n un número entero de 1 a 5. Como gas soporte se emplea preferentemente Ar o H_2 .

También existe la posibilidad de emplear una mezcla de un compuesto de la Fórmula (I) $\text{SiH}_{4-x}\text{Cl}_x$ (I) ($0 \leq x \leq 4$), un compuesto orgánico con 1 a 10 átomos de C, preferentemente un alcano de la Fórmula (III) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (III) con n número entero de 1 a 10, preferentemente 1 a 5, de modo especialmente preferente 1, como por ejemplo CH_4 , C_2H_6 o C_3H_8 y uno de los gases soporte citados anteriormente.

El compuesto de la Fórmula (I) se emplea preferentemente en un intervalo de 0,01 a 45 % en volumen, preferentemente 1 – 15 % en volumen, de modo especialmente preferente 2 – 10 % en volumen. El resto es el gas soporte.

5 El procedimiento se ejerce preferentemente hasta que se ha alcanzado un grosor de revestimiento de 1 a 2500 μm , preferentemente 5 a 800 μm , de modo especialmente preferente 10 a 350 μm de SiC.

En principio es posible aplicar una capa de cristal mixto mediante combinación de los diferentes gases citados, por ejemplo una capa de cristal mixto de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ mediante una mezcla de gas de alimentación a partir de un clorosilano sustituido por restos hidrocarburo y N_2 , o bien una capa de cristal mixto de $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$, mediante una mezcla de gas de alimentación de un silano, H_2 y N_2 .

10 Según material de las superficies a revestir en el reactor, en especial en el tubo de reactor, con los diferentes revestimientos se obtienen diferentes ventajas: si el material básico del tubo de reactor es carburo de silicio en las realizaciones SSiC (SiC sinterizado), NSiC (SiC enlazado a nitruro), SiSiC (SiC infiltrado en silicio) o RBSiC (SiC enlazado por reacción), un revestimiento de Si_3N_4 del tubo de reactor sirve como barrera de difusión, ya que en el material básico están contenidas impurezas metálicas a partir de las materias primas de cerámica y agentes auxiliares de sinterización. Un revestimiento de silicio adicional puede mejorar aún más la calidad de producto del granulado de silicio policristalino producido en el reactor.

15 Si el material básico del tubo de reactor es nitruro de silicio (sinterizado), un revestimiento de Si_3N_4 sirve como barrera de difusión, ya que en el material básico están contenidas impurezas metálicas de las materias primas cerámicas y agentes auxiliares de sinterización. Un revestimiento de silicio adicional puede mejorar aún más la calidad de producto del granulado de silicio policristalino producido en el reactor.

20 Si el material básico del tubo de reactor es vidrio de cuarzo, un revestimiento de silicio mejora mecánicamente la calidad de producto del granulado de silicio policristalino producido en el reactor y piezas de montaje.

25 Si el material básico del tubo de reactor es grafito en forma de grafito vibrado o isografito, un revestimiento de Si_3N_4 produce la hermeticidad a gases del tubo de reacción y sirve como barrera de difusión para el material básico y metales contenidos en el mismo. Un revestimiento de silicio adicional puede mejorar aún más la calidad de producto del granulado de silicio policristalino producido en el reactor. También un revestimiento de SiC in situ mejora la calidad de producto del granulado de silicio policristalino producido en el reactor, y además tiene un coeficiente de expansión térmico similar al del material básico, si se emplea, a modo de ejemplo, isografito optimizado con CTE como material básico.

30 Si el material básico del tubo de reacción es vidrio de zafiro, un revestimiento de Si_3N_4 actúa como barrera de difusión. Por lo demás, la capa de nitruro de silicio protege el material básico en procesos de corrosión con HCl, que corroe químicamente Al_2O_3 , que tienen lugar eventualmente de manera cíclica. Un revestimiento de silicio adicional puede mejorar aún más también la calidad de producto del granulado de silicio policristalino producido en el reactor.

35 Un revestimiento de SiC in situ mejora igualmente la calidad de producto del granulado de silicio policristalino producido en el reactor, y además tiene un coeficiente de expansión térmico similar al del material básico.

De manera eventual, el tubo de reactor está ya revestido previamente con Si, Si_3N_4 o SiC. Mediante el procedimiento según la invención se pueden reparar capas de Si, Si_3N_4 o SiC presentes, sin tener que poner fuera de funcionamiento el reactor.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención.

40 **Ejemplo 1**

Un reactor de lecho fijo exento de material a granel, cuyo tubo de reactor está constituido por isografito, se calienta a la temperatura a la que se debe efectuar a continuación la producción de granulado de silicio policristalino (1300°C en el lado externo del tubo de reactor) y se alimenta una mezcla gaseosa de N_2 y triclorosilano (300 Nm^3/h N_2 , 5 Nm^3/h de triclorosilano) durante un intervalo de tiempo de 12 h. De este modo se precipita una capa de Si_3N_4 de un grosor medio de 150 μm en el lado interno del tubo de reactor. Las temperaturas en el lado externo del tubo de reactor se miden en este caso a través de dos pirómetros y se mantienen constantes respectivamente en $\pm 50^\circ\text{C}$ mediante adaptación del rendimiento de calefacción del calentador. La presión del reactor asciende a 5 bar abs durante el proceso de revestimiento.

50 A continuación se recircula el nitrógeno. Con la misma regulación de temperaturas, durante un intervalo de tiempo de 8 h se aplica adicionalmente una capa de silicio de 250 μm de grosor en promedio en el lado interno del tubo a

partir de una mezcla gaseosa de H₂ y triclorosilano (200 Nm³/h H₂, 10 Nm³/h triclorosilano). La presión del reactor asciende a 3 bar abs durante este proceso de revestimiento.

5 También durante el proceso de entrada adicional, en cuyo desarrollo el reactor se carga por primera vez con granulado de silicio, y a continuación del cual se comienza con las condiciones de precipitación estacionarias, la temperatura de tubo medida se mantiene constante en ±50°C mediante la adaptación del rendimiento de calefacción.

10 En la siguiente producción de granulado de silicio policristalino se emplea hidrógeno como gas de fluidización. 17,5 % en moles del gas de alimentación está constituido por triclorosilano, y el resto por hidrógeno. La precipitación tiene lugar a una presión de 3 bar (abs) y una temperatura de lecho fluidizado de 1000°C en un reactor tubular con un diámetro interno de 500 mm. Se extrae continuamente producto y se regula la alimentación de semilla de modo que el diámetro de Sauter del producto asciende a 1000±50 µm. La camisa intermedia se lava con nitrógeno. El tiempo de residencia del gas de reacción en el lecho fluidizado asciende a 0,9 s.

Ejemplo 2

15 Se realiza el proceso de precipitación de granulado estacionario según el Ejemplo 1 en un reactor de lecho fluidizado, en el que el tubo de reactor, a diferencia del Ejemplo 1, está constituido por vidrio de cuarzo. En el proceso de precipitación estacionario se ajusta una temperatura externa de tubo de 1400°C en la zona de reacción. A tales temperaturas, el vidrio de cuarzo se reblandece bajo carga permanente, de modo que el tubo de reactor se deformaría y presentaría fugas frente al material de la camisa.

20 Por lo tanto, durante el proceso de entrada se aplica sobre el tubo una capa de apoyo, y a la vez altamente pura, a partir de silicio. En este caso no se encuentra ninguna carga o partículas fluidizadas en la zona que se debe revestir. La temperatura de tubo se mantiene constante a 1100±50°C mediante ajuste del rendimiento de calefacción. De este modo se puede evitar una deformación del tubo durante el revestimiento. En el proceso de revestimiento se alimenta al reactor una mezcla gaseosa de H₂ y triclorosilano (200 Nm³/h de H₂, 10 Nm³/h de triclorosilano) durante un intervalo de tiempo de 64 h, y de este modo se aplica sobre el lado interno del tubo una capa de silicio de 2500 µm de grosor en promedio. El revestimiento se aplica a una presión absoluta de 4 bar abs.

Durante el proceso de entrada posterior, en cuyo desarrollo el reactor se carga por primera vez con granulado de silicio, y a continuación del cual se comienza con las condiciones de precipitación estacionarias, la temperatura de tubo medida se mantiene constante en ±150°C mediante la adaptación del rendimiento de calefacción.

30 En este reactor se corroe el revestimiento de pared de silicio total en un proceso de corrosión con HCl tras un tiempo de precipitación de 18 días. En este caso se alimenta al reactor una mezcla gaseosa de 80 Nm³/h de H₂ y 100 Nm³/h de HCl. También en este caso, mediante adaptación del rendimiento de calefacción del reactor se mantiene constante la temperatura de tubo medida. De este modo, el tubo se libera de revestimiento de Si grueso no deseado por encima del lecho fluidizado. No obstante, también es un efecto secundario que se corroe el revestimiento de Si aplicado selectivamente.

35 Tras la corrosión se realiza de nuevo el proceso de revestimiento según la invención como se describe anteriormente. A continuación se efectúa de nuevo el proceso de precipitación estacionario para la producción de granulado de silicio policristalino como se describe anteriormente.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para el revestimiento de componentes sometidos a carga térmica y química de un reactor de lecho fluidizado para la producción de granulado de polisilicio altamente puro, en el que el reactor de lecho fluidizado exento de material a granel se lava con una mezcla gaseosa reactiva a una temperatura media de pared de tubo de 600 a 1400°C durante un intervalo de tiempo de 1 h a 8 días y a una presión de 1 a 15 bar (bar abs), y de este modo se dotan las superficies del reactor, que presentan una temperatura de más de 600°C, de un revestimiento in situ de Si y/o Si₃N₄, a través de un procedimiento CVD.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla gaseosa reactiva es una mezcla de compuestos de la Fórmula (I) SiH_{4-x}Cl_x (I) con 0 ≤ x ≤ 4 y una fuente de nitrógeno y/o un gas soporte seleccionado a partir del grupo Ar o H₂ y/o un compuesto orgánico con 1 a 10 átomos de C o una mezcla de uno o varios compuestos de la Fórmula (II) R_xSiH_yCl_{4-x-y} (II), con 1 ≤ x ≤ 4, 1 ≤ y ≤ 3 y x+y ≤ 4 y R = C_nH_{2n+1} (n = 1 - 5) y un gas soporte seleccionado a partir del grupo Ar o H₂.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el compuesto de la Fórmula (I) o (II) se emplea en una cantidad de 0,01 a 50 % en volumen, preferentemente 0,1-10 % en volumen, de modo especialmente preferente 0,5-8 % en volumen.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el revestimiento tiene lugar a una temperatura superficial que se diferencia como máximo en ±250°C, preferentemente ±150°C, de modo especialmente preferente ±100°C de la temperatura superficial en el proceso de precipitación de lecho fluidizado estacionario.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que tiene lugar a una presión absoluta de 1,5-8 bar.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que, en el caso de los componentes del reactor de lecho fluidizado sometidos a carga térmica y química, se trata de la superficie del tubo de reactor orientada al espacio de reacción y otras piezas del reactor de lecho fluidizado expuestas al gas de proceso y al granulado.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se ejerce hasta un grosor de revestimiento de 1 a 200000 μm.
- 8.- Procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino, en el que se emplea un procedimiento según la reivindicación 1 a 7 en la entrada del reactor.