



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 591**

51 Int. Cl.:
C01B 33/02 (2006.01)
C01B 33/035 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)
B01J 10/00 (2006.01)
C01B 33/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06016763 .2**
96 Fecha de presentación : **09.05.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1719736**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2006**

54 Título: **Aparato para la producción de silicio policristalino.**

30 Prioridad: **11.05.2000 JP 2000-139023**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.01.2011

73 Titular/es: **TOKUYAMA CORPORATION**
1-1 Mikage-cho
Shunan-shi, Yamaguchi-ken, 745-, JP

72 Inventor/es: **Oda, Hiroyuki y**
Wakamatsu, Satoru

74 Agente: **Manresa Val, Manuel**

ES 2 350 591 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

Campo de la presente invención

La presente invención se refiere a un aparato novedoso para la producción de silicio policristalino. Más concretamente, se refiere a un aparato que sea adecuado para la producción de silicio policristalino, capaz de fabricarlo continuamente y de modo estable a una velocidad elevada durante un largo período y extremadamente útil desde un punto de vista industrial.

Técnica anterior

10

Hasta ahora, se conocen diversos procedimientos para la producción de silicio policristalino empleado como materia prima para un elemento semiconductor o fotovoltaico, algunos de ellos realizándose a escala industrial.

Por ejemplo, uno de dichos procedimientos se denomina "procedimiento Siemens", en el que una varilla de silicio se excita y se calienta a la temperatura de deposición del silicio, disponiéndose en una campana de vidrio, y se pone en contacto triclorosilano (SiHCl_3 , que de ahora en adelante se abreviará TCS) o monosilano (SiH_4) con la varilla de silicio, juntamente con gas reductor, por ejemplo hidrógeno, para depositar silicio.

La demanda de silicio policristalino granular obtenido triturando el silicio policristalino mencionado anteriormente hasta un diámetro comprendido entre unos 300 μm y 2 mm está creciendo. Por ejemplo, el silicio policristalino granular se funde para emplearlo en elementos semiconductores y fotovoltaicos.

Asimismo, se conoce una tecnología para la fabricación de silicio granular fino que presente un diámetro de aproximadamente 1 μm , introduciendo el silicio policristalino granular en llamas oxihídricas para su fusión y evaporación.

Por otra parte, un grano de silicio del orden de nanómetros que suscita mucha atención como elemento de emisión de luz visible se obtiene irradiando un blanco de silicio con un haz de láser de excímero en una atmósfera de helio. Si el silicio policristalino granular se puede obtener fácilmente como un material de blanco de silicio, los granos de silicio del orden de nanómetros se pueden fabricar de modo eficaz.

El silicio policristalino granular mencionado anteriormente se ha fabricado triturando una pepita obtenida rompiendo una varilla de silicio producida con el procedimiento Siemens hasta el tamaño de un puño.

5 Sin embargo, cuando es preciso obtener el silicio policristalino granular rompiendo dicha varilla de silicio, dado que la rotura es difícil se generan piezas rotas en forma de copos, de tipo aguja y “granos finos” pulverulentos en grandes cantidades. Los granos finos originan polvo y son difíciles de manipular. Dado que existe la posibilidad de que los granos finos cuyo diámetro sea de 150 μm o menos puedan inflamarse, se descartan cuidadosamente. Por lo tanto, los granos finos no solamente reducen el
10 rendimiento de la materia prima, sino que también requieren de un esfuerzo considerable para su eliminación.

Por otra parte, el procedimiento Siemens mencionado anteriormente se caracteriza por la obtención de silicio de elevada pureza y se ha convertido en el procedimiento más genérico. Sin embargo, puesto que el silicio se deposita en un proceso por lotes, es
15 preciso llevar a cabo operaciones muy problemáticas, por ejemplo la instalación de una varilla de silicio como semilla, el calentamiento de dicha varilla de silicio excitándola, la deposición, la refrigeración, la extracción y la limpieza de la campana de vidrio.

Un procedimiento adicional para la obtención de silicio policristalino es un procedimiento de deposición en el que se utiliza un lecho fluidizado. En dicho
20 procedimiento, se emplea el lecho fluidizado y se aporta monosilano mientras que se suministra una semilla de silicio pequeña, de tamaño máximo de unos 100 μm , como núcleo de deposición, para la deposición de silicio en la semilla de silicio y extraer continuamente granos de silicio de tamaño comprendido entre 1 y 2 mm.

Con dicho procedimiento, se elimina la necesidad de finalizar una reacción para
25 la extracción de silicio y es posible un funcionamiento continuo relativamente a largo plazo.

Sin embargo, como el procedimiento mencionado anteriormente se realiza a escala industrial, dado que se emplea monosilano como materia prima de silicio, cuya temperatura de deposición es reducida, se genera silicio pulverulento fino por
30 descomposición térmica del monosilano o bien se deposita fácilmente silicio en la pared de un reactor, incluso a temperaturas relativamente bajas, por lo que es necesario limpiar o reemplazar el reactor regularmente.

Asimismo, puesto que las semillas de silicio en estado fluidizado que deben depositarse topan violentamente contra la pared del reactor durante un largo período de tiempo y friccionan contra el mismo, en el procedimiento mencionado anteriormente asimismo existe un problema relacionado con la pureza de silicio formado.

5 A fin de solucionar el problema mencionado en la tecnología existente, los documentos JP-A 59-121109, JP-A 54-124896 y JP-A 56-63813 (el término "JP-A" empleado significa una "solicitud de patente japonesa publicada no examinada") proponen un procedimiento en el que se calienta un reactor a una temperatura igual o mayor que la del punto de fusión del silicio, se suministra un silano al reactor como
10 materia prima que debe depositarse, se deposita y funde silicio, el líquido resultante fundido se almacena y el silicio en estado fundido o su producto fundido se solidifica refrigerándolo y extrayéndolo al exterior del reactor continuamente o intermitentemente.

Sin embargo, en particular en el procedimiento que emplea monosilano, dado que el monosilano posee la propiedad de descomponerse por sí solo incluso en una atmósfera
15 de un gas a relativamente baja temperatura y de generar silicio pulverulento fino, se puede bloquear una zona gaseosa aguas abajo.

En cualquiera de los procedimientos convencionales propuestos, una parte de la conexión entre el reactor y un conducto de alimentación de silano o alrededor del mismo presenta un gradiente térmico desde la temperatura de fusión hasta una temperatura en la
20 que el silicio no se deposita. A consecuencia, siempre existe una parte con un rango de temperatura en el que el silicio deposita por autodescomposición y dicha parte se puede bloquear con silicio que se deposite realizando el procedimiento a escala industrial.

Hasta momento, no se han proporcionado datos acerca de medios simples y eficaces para prevenir el bloqueo causado por la deposición de silicio.

25 El documento JP-A 11-314996 describe un procedimiento para la producción de silicio cristalino, por ejemplo silicio policristalino, mediante un aparato que comprende un cuerpo sólido termógeno, una bobina de inducción de alta frecuencia dispuesta frente a la superficie situada debajo del cuerpo sólido termógeno y por lo menos una salida de gases formada en la bobina. Dicho procedimiento consiste en el soplado de un gas de
30 materia prima, que contiene un componente de deposición, contra la superficie situada debajo de la bobina de inducción de alta frecuencia de dicho cuerpo sólido termógeno, calentado mediante la bobina de inducción de alta frecuencia desde dicho conducto de gas, la deposición y la fusión de dicho componente de deposición en dicha superficie

situada debajo del cuerpo sólido termógeno, y el goteo o flujo hacia abajo del líquido fundido depositado desde la parte inferior de dicho cuerpo sólido termógeno.

Sin embargo, dicho procedimiento presenta un problema relacionado con su consumo energético elevado, dado que la bobina de inducción de alta frecuencia, que se debe refrigerar con agua para que siga siendo funcional, absorbe calor porque está situada muy cerca del cuerpo sólido termógeno. En dicha publicación no se indica nada al respecto de la producción de silicio policristalino alveolar.

Objetivos de la presente invención

10

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un aparato para la producción de silicio policristalino, capaz de fabricarlo continuamente y de modo estable a una velocidad elevada durante un largo período y extremadamente útil desde un punto de vista industrial.

15

A partir de la descripción siguiente, se ponen de manifiesto objetivos y ventajas adicionales de la presente invención.

Resumen de la presente invención

20

Los inventores de la presente invención han confirmado que el mecanismo de generación de grano fino al triturar silicio policristalino se basa en su propiedad de exfoliación. En concreto, dado que el silicio policristalino se despega fácilmente, si una pepita obtenida rompiendo la varilla de silicio mencionada anteriormente se tritura posteriormente a fin de obtener silicio policristalino granular, se generan granos finos en forma de copos y de tipo aguja en grandes cantidades.

25

A partir del conocimiento de que la generación de granos finos al triturar el silicio se puede eliminar mediante una estructura de burbuja, de modo que se requiera mucho menos esfuerzo para la trituración del que es necesario para mostrar exfoliación en una estructura de silicio policristalino, empleando una estructura de burbuja que es desconocida en la técnica anterior como una forma de silicio policristalino, la energía para triturar el silicio puede actuar para romper las paredes de una burbuja y no emplearse para la superficie exfoliada de los cristales, desde este modo siendo posible

30

reducir drásticamente la proporción de granos finos que deben descartarse en comparación con los productos de silicio triturados convencionales.

Con el objetivo de desarrollar completamente el efecto obtenido con la existencia de las burbujas mencionadas anteriormente, se ha constatado que es eficaz ajustar la cantidad de burbujas a un valor que se corresponda con la densidad aparente específica, o a un valor menor. Así, la presente invención se ha realizado basándose en este hallazgo.

Los presentes inventores han obtenido silicio policristalino alveolar que contiene burbujas en su interior y cuya densidad aparente es de $2,20 \text{ g/cm}^3$ o menos, basándose en el conocimiento mencionado anteriormente.

Aunque se sabe que no se suele disolver gas en un metal fundido, por ejemplo un líquido fundido de silicio, los presentes inventores han constatado que cuando el gas es hidrógeno, sí se puede disolver en una cierta cantidad. A partir de dicho conocimiento, han realizado investigaciones y han constatado que una vez que el hidrógeno está en contacto con el líquido fundido de silicio para disolverse, dicho líquido fundido gotea naturalmente a medida que las gotículas se solidifican en unas condiciones de refrigeración específicas para obtener silicio policristalino solidificado, cuyas gotículas contienen burbujas de hidrógeno.

Los presentes inventores han logrado desarrollar un procedimiento para la producción de silicio policristalino alveolar, que consiste en hacer gotear naturalmente unas gotículas de silicio que contienen hidrógeno, dichas gotículas previamente fundidas en presencia del hidrógeno en de 0,2 a 3 s y en refrigerarlas hasta que las burbujas de hidrógeno queden encerradas.

A fin de alcanzar el objetivo de la presente invención, los inventores de la presente invención han confirmado que se puede obtener un consumo térmico reducido si un generador de calor con una superficie de deposición de silicio se conforma cilíndrico, y si la deposición y fusión de silicio se efectúan en la superficie interior de dicho generador de calor. Los presentes inventores han constatado lo siguiente: basándose en el principio de que el silicio no se deposita en ausencia de un gas de materia prima en una zona calentada a la temperatura de deposición de silicio y de que el silicio no deposita esencialmente si la zona donde existe el gas de materia prima no alcanza la temperatura de deposición, es posible extraer continuamente silicio en estado fundido mientras se elimine eficazmente la formación de silicio sólido en la pared interior de un reactor, para ello empleando un clorosilano cuya temperatura de inicio de deposición del silicio se

encuentra más cerca del punto de fusión de silicio que la de la monosilano como gas de materia prima, conformando con una abertura el conducto de alimentación del gas de materia prima en un calentador cilíndrico como el calentador mencionado anteriormente para suministrar directamente el gas de materia prima en una zona de alta temperatura para efectuar la deposición y fusión de silicio, suministrando hidrógeno en la zona y suministrando gas de sellado en el espacio entre dicho conducto de alimentación del gas de materia primera y el calentador cilíndrico.

Así, se alcanzan el objetivo y las ventajas según la presente invención mediante un aparato para la producción de silicio policristalino, que comprende:

- 10 (a) Un recipiente cilíndrico con una abertura en el extremo inferior que constituye una salida para la extracción de silicio.
- (b) Un calentador para elevar la temperatura de la pared interior desde el extremo inferior hasta la altura que se pretenda del recipiente cilíndrico a una temperatura igual o mayor que la del punto de fusión de silicio.
- 15 (c) Un conducto de alimentación de clorosilano que comprende un tubo interior cuyo diámetro exterior sea menor que el diámetro interior del recipiente cilíndrico mencionado anteriormente y diseñado de tal modo que una abertura del conducto interior esté orientada hacia abajo en un espacio que quede delimitado por la pared interior, de modo que cuando el aparato esté en funcionamiento, se caliente a una temperatura igual o mayor que la del punto de fusión de silicio, y
- 20 (d) Un primer conducto de alimentación de gas de sellado para el suministro de gas de sellado en un espacio delimitado por la pared interior del recipiente cilíndrico y la pared exterior del conducto de alimentación del clorosilano.
- 25 Con el aparato mencionado anteriormente, se puede obtener silicio policristalino alveolar de un modo eficaz. En concreto, dado que en dicho aparato existe hidrógeno en la zona de deposición y fusión de silicio, dicho hidrógeno puede contactar con un líquido fundido de silicio formado en la superficie del recipiente cilíndrico que constituye un calentador y puede disolverse en el líquido. El
- 30 producto resultante cae en forma de gotículas de modo natural desde la zona periférica de la abertura en el extremo inferior del recipiente cilíndrico. Un

refrigerante adecuado recibe dichas gotículas y las recolecta, por lo que es posible fabricar silicio policristalino alveolar de modo eficaz.

Descripción breve de los dibujos

5

En la figura 1 se representa un diagrama esquemático de una forma de realización básica del aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención.

10

En la figura 2 se representa un diagrama esquemático de una forma de realización básica adicional del aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención.

En la figura 3 se representa un diagrama esquemático de una forma de realización típica del aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención.

15

En la figura 4 se representa un diagrama esquemático de una forma de realización típica adicional del aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención.

20

En la figura 5 se representa una sección de una forma de realización típica de un recipiente cilíndrico empleado en el aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención.

Y finalmente, en la figura 6 se representa una sección de una forma de realización típica adicional de un recipiente cilíndrico empleado en el aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención.

25 Mejor modo de poner en práctica la presente invención

Existen burbujas en el interior del silicio policristalino alveolar. Hasta ahora no se conoce ninguna estructura de silicio policristalino que contenga burbujas en su interior, siendo una característica relevante del silicio policristalino alveolar.

30

En lo que concierne a una varilla de silicio policristalino obtenida con el procedimiento Siemens, mencionado anteriormente, se emplea hidrógeno como materia prima, pero el silicio policristalino depositado es sólido y el hidrógeno no se disuelve en el silicio policristalino.

Por este motivo, existe una proposición de un procedimiento para la deposición de silicio empleando hidrógeno en calidad de una de las materias primas y recolectar el silicio como un líquido fundido. Puesto que dicho líquido fundido se extrae fuera de la atmósfera de hidrógeno y se solidifica con dicho procedimiento, el hidrógeno contenido en el sólido desaparece y se esparce en un líquido fundido.

Asimismo, existe una proposición de un procedimiento para la producción de pepitas de silicio policristalino, haciendo gotear silicio en estado fundido formado en hidrógeno sobre un disco de rotación y esparciéndolo. Dado que con este procedimiento la renovación de la superficie de una gota de silicio se produce violentamente cuando dicha gota de silicio se esparce, el hidrógeno disuelto se escapa y no se puede obtener silicio policristalino alveolar que comprenda dicho gas en forma de burbujas.

Asimismo, aunque la obtención de silicio policristalino con monosilano como gas de materia prima y el crecimiento de granos de polisilicio en un lecho fluidizado contiene una cantidad relativamente grande de hidrógeno, existe hidrógeno enlazado con el silicio en el silicio policristalino y no puede existir en forma de burbujas.

El silicio policristalino alveolar puede presentar cualquier tipo de forma si en su interior existen burbujas. Por ejemplo, generalmente y preferentemente existe en forma de granos independientes cuya forma no es fija. El volumen de dicho grano independiente comprende preferentemente entre 0,01 y 3 cm³, en particular, preferentemente entre 0,05 y 1 cm³. El grano obtenido mediante el procedimiento de producción descrito anteriormente puede presentar la forma de un aglomerado parcialmente fundido conforme a un modo de refrigeración. La aglomeración se puede separar fácilmente liberando una parte fundida, triturando ligeramente dicho aglomerado a fin de obtener fácilmente el grano independiente mencionado anteriormente cuya forma no es fija.

El silicio policristalino alveolar es preferentemente un conjunto de granos independientes un aglomerado de granos independientes.

Preferentemente, cada 100 g del conjunto comprende 50 g o más de granos independientes, cada uno de los que presenta un peso comprendido entre 0,1 y 2 g. Más preferentemente, se dispone de 80 g o más de granos independientes cuyo peso está comprendido entre 0,1 y 2 g, basándose en el mismo estándar.

Asimismo, el grano de silicio policristalino alveolar comprende una pluralidad de burbujas independientes, existentes en la parte central de dicho grano.

En la presente invención, la cantidad de burbujas en el silicio policristalino alveolar se corresponde con un valor de densidad aparente de $2,20 \text{ g/cm}^3$ o menor, preferentemente con un valor de $2,0 \text{ g/cm}^3$ o menor, más preferentemente $1,8 \text{ g/cm}^3$ o menor.

5 Aunque la verdadera densidad del silicio policristalino es de $2,33 \text{ g/cm}^3$, si contiene burbujas, la densidad aparente en su interior disminuye. El silicio policristalino alveolar contiene burbujas a fin de asegurar que la densidad aparente adquiera un valor de $2,20 \text{ g/cm}^3$ o menor, y este modo permitiéndose eliminar en gran medida la generación de granos finos al triturar.

10 El valor de la densidad aparente se obtiene a partir del volumen y del peso del grano medidos con un picnómetro. Mediante un procedimiento de eliminación de aire en vacío se efectúa la eliminación de aire. Más concretamente, se puede emplear el procedimiento descrito en el *Powder Engineering Handbook* (publicado por Nikkan Kogyo Shimbun el 28 de febrero de 1986) en las páginas 51 a 54.

15 Cuando se suministra silicio policristalino alveolar directamente en un crisol para la producción de silicio monocristalino, como silicio para recargar, dado que es ligero, cabe destacar que apenas se forma en el crisol una pieza por pulverización y que el silicio es útil incluso cuando no está triturado.

En el silicio policristalino alveolar mencionado anteriormente, tal como se describe puede existir una gran cantidad de burbujas, dispuestas uniformemente, o bien es posible que existan únicamente una o varias burbujas de gran tamaño. Sin embargo, el diámetro de cada burbuja es preferentemente de $50 \mu\text{m}$ o mayor.

En la presente invención, dado que el silicio policristalino alveolar que presenta una densidad aparente de valor muy reducido puede ser difícil de fabricar y manipular, la densidad aparente del silicio policristalino será preferentemente de 1 g/cm^3 o mayor.

El diámetro promedio de grano del producto triturado obtenido del silicio policristalino alveolar está comprendido preferentemente entre $200 \mu\text{m}$ y 5 mm o menor. Dicho diámetro promedio de grano se obtiene mediante un tamiz JIS-Z8801. Frecuentemente, este producto triturado presenta una sección rota en una zona de una burbuja del silicio policristalino alveolar.

El gas existente en las burbujas del silicio policristalino es generalmente hidrógeno conforme al procedimiento de producción que se describirá en lo sucesivo, aunque no está limitado a ello.

El procedimiento de trituración del silicio policristalino alveolar no está limitado en particular y el producto triturado del silicio policristalino se puede obtener con un gran rendimiento eliminando la generación de granos finos conforme al procedimiento de trituración, empleando un triturador conocido, por ejemplo un quebrantador de mandíbulas o un molino de espigas.

El procedimiento de producción de silicio policristalino no está limitado en particular, aunque preferentemente se realiza formando una gotícula a partir de silicio fundido en una atmósfera de gas hidrógeno, considerando el hecho de que el hidrógeno se disuelve fácilmente en un líquido fundido de silicio, haciendo gotear de modo natural dicha gotícula y refrigerándola hasta que las burbujas de hidrógeno queden encerradas en la gotícula, tal como se describe anteriormente en el procedimiento de producción de silicio policristalino.

Aunque con el procedimiento de producción de silicio policristalino alveolar el silicio fundido o fundente puede entrar en contacto con el hidrógeno a fin de obtener silicio fundido en presencia de hidrógeno, el depósito de silicio a partir de clorosilano y la fusión del silicio se realizan simultáneamente en presencia de hidrógeno para disolverlo en un líquido fundido de silicio de modo más eficaz.

Dicho más concretamente, una mezcla gaseosa de hidrógeno y un clorosilano entra en contacto con la superficie de un elemento calentador, calentado hasta una temperatura igual o mayor que el punto de fusión del silicio, para efectuar el depósito y la difusión de silicio simultáneamente.

Dicho clorosilano es preferentemente un clorosilano cuya molécula comprenda hidrógeno, por ejemplo un triclorosilano o un diclorosilano, con el objetivo de incrementar todavía más el contenido de hidrógeno en el líquido fundido de silicio.

La relación entre el hidrógeno y dicho clorosilano puede ser un valor conocido sin ninguna restricción, aunque preferentemente se ajusta la relación molar entre el hidrógeno y el clorosilano entre 5 y 50, a fin de formar una atmósfera de hidrógeno de concentración elevada.

Dicho líquido fundido de silicio que contiene hidrógeno se hace gotear de modo natural y las burbujas de hidrógeno quedan encerradas en la gotícula en de 0,2 a 3 segundos. El procedimiento de captura de las burbujas en la gotícula no está limitado en particular, aunque el procedimiento en el que la gotícula entra en contacto con un refrigerante cuya temperatura superficial sea de 1.100°C o menor, preferentemente 1.000

o menor, en particular preferentemente 500°C o menor, se revela eficaz y ventajoso empleado en la presente invención.

En el procedimiento mencionado anteriormente, es importante hacer gotear de modo natural el líquido fundido de silicio. En concreto, el hidrógeno sobresaturado existente en el líquido fundido de silicio se junta y crece formando burbujas con el paso del tiempo. Si el líquido fundido se solidifica directamente, las burbujas ascienden por efecto de la gravedad y el hidrógeno disuelto en el líquido se escapa al exterior con extrema facilidad.

A diferencia de ello, dicho líquido fundido de silicio se hace gotear de modo natural para hacerlo entrar en un estado de ingravidez en el que no exista ninguna fuerza de flotación, por lo que el hidrógeno permanece en la gotícula. Dicho periodo de goteo comprende preferentemente entre 0,2 y 2 segundos.

En este caso, el mecanismo por el que las burbujas permanecen en la gotícula y se juntan en la parte central funciona del modo siguiente: si el líquido fundido se hace gotear desde un material base que lo retiene, una gotícula presenta una cantidad de movimiento que proviene de su transformación y intenta adquirir una forma globular inmediatamente debido a la tensión superficial, por lo que la cantidad de movimiento procedente de la transformación se convierte en cantidad de movimiento angular de rotación y en el interior de la gotícula existe una fuerza centrífuga generada por el movimiento de rotación sin gravedad. Dicha fuerza centrífuga sustituye a la gravedad y a la fuerza de flotación y sirve para dirigir las burbujas de hidrógeno existentes en el interior hacia la parte central, por lo que las burbujas se acumulan en dicha parte central de la gotícula.

La condición para la acumulación de burbujas en la parte central depende de la velocidad angular de rotación de la gotícula y del tiempo transcurrido. En cuanto a la cantidad de movimiento inicial aplicada a la gotícula, la cantidad de movimiento de rotación y la velocidad angular aumentan a medida que la gotícula se abre paso cuando se separa. En concreto, a medida que la adhesión entre el líquido fundido de silicio y el material base aumenta, las burbujas contenidas en la gotícula se acumulan en la parte central más rápidamente y permanecen allí más fácilmente. Si se considera la adhesión con el líquido fundido de silicio, se puede emplear SiO₂ y nitruro de silicio como material base, aunque es preferible emplear SiC con una humectabilidad elevada o un material de carbono que aunque presente una humectabilidad inicial reducida, forme

fácilmente un siliciuro para aumentar su humectabilidad, a fin de poner de manifiesto dicho efecto más marcadamente.

En el procedimiento anterior, es preciso que el intervalo temporal transcurrido desde que la gotícula de silicio se separa del calentador hasta que las burbujas quedan encerradas en dicha gotícula sea tal que las burbujas se puedan acumular en la parte central de dicha gotícula y queden retenidas de modo que se obtenga el valor pretendido de densidad aparente, por ejemplo de 0,2 segundos o más, más preferentemente 0,4 segundos o más, mucho más preferentemente 0,6 segundos o más.

Dado que las burbujas acumuladas en la parte central se dispersan y se escapan al exterior a medida que se van enfriando, el valor temporal anterior es de 3 segundos o menos, preferentemente 2 segundos o menos.

El intervalo temporal transcurrido desde que la gotícula de silicio se separa del calentador hasta que las burbujas quedan encerradas en dicha gotícula preferentemente debe ser ligeramente mayor si se utiliza nitruro de silicio presentando una humectabilidad reducida como material base que si se utiliza SiC, que puede incrementar la velocidad angular suficientemente, dado que dicha velocidad angular proporcionada a la gotícula difiere ligeramente según el material del calentador.

En la operación de contacto de la gotícula con el refrigerante, no existe ninguna restricción particular de dicho refrigerante y éste puede tratarse de un sólido, un líquido o un gas.

Como ejemplo preferido de refrigerante, se emplea un material que no reaccione esencialmente con el silicio, por ejemplo silicio, cobre o molibdeno, y una gotícula de líquido fundido de silicio se hace caer sobre dicho refrigerante, o bien sobre un refrigerante líquido que no reaccione esencialmente con el silicio, por ejemplo tetracloruro de silicio líquido o nitrógeno líquido.

Como refrigeración, es posible hacer que entre contacto gas refrigerante generado pulverizando el refrigerante mencionado anteriormente con la gotícula de líquido fundido de silicio.

Cuando se emplea el refrigerante sólido mencionado anteriormente, se puede enfriar su superficie mediante un procedimiento de refrigeración conocido directamente o indirectamente, en función de lo que se requiera. Existe una situación en la que las gotículas de líquido fundido de silicio se hacen caer sobre el refrigerante una tras otra y se solidifican, con el resultado de que se apila silicio policristalino alveolar. En este caso,

la parte superficial superior del silicio policristalino alveolar funciona como refrigerante. A fin de absorber el impacto cuando las gotículas de líquido fundido de silicio caen en la superficie del refrigerante, la superficie del refrigerante preferentemente es irregular. Por ejemplo, unos granos, por ejemplo granos de silicio, preferentemente se disponen en la superficie. En este caso, como granos de silicio se emplea parte del silicio policristalino alveolar obtenido.

El aparato para llevar a cabo el procedimiento no está limitado en particular, aunque se prefiere un aparato para la producción de silicio policristalino como el mencionado anteriormente antes que un aparato para hacer caer gotículas de líquido fundido de silicio continuamente.

En la figura 1 y en la figura 2 se representan diagramas esquemáticos de una forma de realización básica del aparato mencionado anteriormente. En concreto, dicho aparato de producción representado en la figura 1 y en la figura 2 comprende:

- (a) Un recipiente cilíndrico que en su extremo inferior presenta una abertura para la extracción del silicio.
- (b) Un elemento calentador para calentar la pared interior desde el extremo inferior hasta una altura pretendida del recipiente cilíndrico a una temperatura igual o mayor que la temperatura de fusión de silicio.
- (c) Un conducto de alimentación de clorosilano que comprenda un tubo interior cuyo diámetro exterior sea menor que el diámetro interior del recipiente cilíndrico mencionado anteriormente y diseñado de tal modo que una abertura del conducto interior esté orientada hacia abajo en un espacio que quede delimitado por la pared interior, de modo que cuando el aparato esté en funcionamiento, se caliente a una temperatura igual o mayor que la del punto de fusión de silicio.
- (d) Un primer conducto de alimentación de gas de sellado para el suministro de gas de sellado en un espacio delimitado por la pared interior del recipiente cilíndrico y la pared exterior del conducto de alimentación del clorosilano. Y asimismo opcionalmente:
 - (e) Un conducto de alimentación de hidrógeno para el suministro de hidrógeno en dicho recipiente cilíndrico.

Se puede prescindir del conducto de alimentación de hidrógeno si se suministra hidrógeno por el primer conducto de alimentación de gas de sellado mencionado anteriormente.

En el aparato para la producción de silicio según la presente invención, el recipiente cilíndrico 1 puede presentar una abertura 2 como salida para la extracción de silicio, desde la cual el silicio fundido o depositado pueda caer hacia el exterior del recipiente de un modo natural, tal como se describirá más adelante.

5 Por este motivo, la sección del recipiente cilíndrico 1 puede tener cualquier forma, por ejemplo circular o poligonal. Se puede conformar el recipiente cilíndrico 1 a fin de que tenga un tambor recto con una sección igual en cualquier punto, tal como se representa en las figuras 1 a 3, con el objetivo de facilitar la producción, o bien se puede ensanchar en parte la sección del recipiente, tal como se representa en la figura 4, para
10 mejorar la transformación de un clorosilano en silicio (de ahora en adelante, simplemente se denominará "transformación") incrementando el tiempo de permanencia del gas de reacción.

Por otra parte, la abertura 2 del recipiente cilíndrico 1 se puede diseñar de modo que sea recta, tal como se representa en la figura 1, o se puede realizar un estrechamiento
15 para reducir el diámetro gradualmente en dirección al extremo inferior.

Cuando la abertura 2 del recipiente cilíndrico 1 es horizontal, en su zona periférica las gotículas del líquido fundido de silicio pueden gotear sin problemas. Sin embargo, preferentemente se diseña la abertura de modo que en su zona periférica esté inclinada, tal como se representa en la figura 5, o bien sea de cera, tal como se representa
20 en la figura 6, de este modo uniformando el diámetro de las gotículas del líquido fundido de silicio que caen desde la zona periférica de la abertura 2.

Asimismo, para que el diámetro de las gotículas de silicio fundido sea uniforme, independientemente de la forma de la zona periférica de dicha abertura, la abertura se diseña preferentemente rebordeada reduciendo el espesor hacia el extremo.

25 Dado que el recipiente cilíndrico 1 anterior se calienta a 1.430°C o más, y el interior de dicho recipiente se pone en contacto con un clorosilano o un líquido de silicio fundido, es conveniente elegir un material y la sustancia con la que establecerá contacto de modo que puedan resistir dichas condiciones térmicas, a fin de obtener una producción estable a largo plazo de silicio.

30 Se pueden emplear materiales específicos, por ejemplo materiales de carbono, como grafito y materiales cerámicos, como carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio (Si₃N₄), nitruro de boro (BN) y nitruro de aluminio (AlN) o materiales compuestos de los mismos

En particular, para un empleo industrial continuo se prefiere un material de carbono como material base y es preciso que por lo menos una parte en contacto con el líquido fundido de silicio se cubra con nitruro de silicio, nitruro de boro o carburo de silicio para incrementar en gran medida la vida útil del recipiente cilíndrico.

5 En el aparato para producción de silicio según la presente invención, el recipiente cilíndrico 1 anterior se dota de un calentador 3 para calentar la pared de dicho recipiente cilíndrico 1 desde su extremo inferior hasta una altura que se pretenda a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión de silicio. La anchura que se debe calentar a la temperatura mencionada, es decir la altura del calentador 3 desde el extremo inferior del
10 recipiente cilíndrico 1 se puede determinar adecuadamente considerando el tamaño del recipiente cilíndrico y la temperatura de calefacción anterior, así como la cantidad de clorosilano que debe suministrarse. Dado el rango de calefacción del recipiente cilíndrico a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión de silicio, la longitud del extremo inferior debe estar comprendida generalmente entre del 20 y el 90%, preferentemente
15 entre el 30 y el 80% de la longitud total del recipiente cilíndrico 1.

Para el calentador 3 se puede emplear cualquier medio de calefacción conocido, siempre que sea susceptible de calentar la pared interior del recipiente cilíndrico a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión del silicio, es decir, 1.430°C o más.

El calentador constituye, por ejemplo, un dispositivo para la calefacción de la
20 pared interior del recipiente cilíndrico mediante energía externa, tal como se representa la figura 1. Más concretamente, se puede emplear un calentador que haga uso de energía de alta frecuencia, un calentador que haga uso de un hilo incandescente o un calentador que haga uso de radiación infrarroja.

Entre ellos, se utiliza preferentemente un calentador de energía de alta frecuencia,
25 dado que se puede calentar el recipiente cilíndrico a una temperatura homogénea y al mismo tiempo diseñar una forma simple de la bobina térmica para la radiación de alta frecuencia.

En el aparato para la producción de silicio según la presente invención, el conducto de alimentación de clorosilano 5 se emplea para suministrar directamente un
30 clorosilano A en el espacio 4 delimitado por la pared interior del recipiente cilíndrico 1 calentado a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión de silicio, de modo que dicho espacio 4 esté abierto orientado hacia abajo.

Con el término "hacia abajo", que señala la dirección de la abertura del conducto de alimentación de clorosilano 5, no se limita únicamente a la dirección vertical, sino que se puede tener una situación en la que el conducto de alimentación de clorosilano 5 esté abierto y que el clorosilano suministrado no quede nuevamente en contacto con la
5 abertura. De todos modos, se prefiere instalar el conducto de alimentación de clorosilano 5 en una dirección perpendicular al plano.

La temperatura de termólisis del clorosilano suministrado por el conducto de alimentación de clorosilano 5 es mayor que la del monosilano, que constituye otra materia prima de silicio. Incluso en el caso de que el interior del conducto se caliente en
10 el espacio 4 del recipiente cilíndrico, que a su vez se calienta una temperatura igual o mayor que el punto de fusión de silicio, el clorosilano no se descompone violentamente, aunque preferentemente se efectúa su refrigeración a fin de prevenir el deterioro del conducto de alimentación por la calor o la descomposición del clorosilano aunque su cantidad sea reducida.

Aunque no se indica ninguna restricción particular en cuanto al medio de refrigeración, se puede emplear un revestimiento líquido para refrigerar disponiendo un camino para la circulación de un refrigerante, como agua o aceite transmisor térmico, que debe suministrarse por D_1 y descargarse por D_2 , tal como se representa en la figura 1, o una camisa de refrigeración por aire (no se representa) para refrigerar una boquilla
15 central disponiendo dos o más boquillas multianillo en el conducto de alimentación de clorosilano a fin de suministrar un clorosilano desde una parte central y purgar gas de refrigeración desde la boquilla del anillo exterior.
20

En lo que se refiere a la temperatura para enfriar el conducto de alimentación de clorosilano, dicho conducto se puede enfriar de modo que el material del que está
25 compuesto el conducto de alimentación no se deteriore considerablemente, generalmente un valor de temperatura menor que la temperatura de autodescomposición del clorosilano suministrado. El conducto de alimentación de clorosilano se refrigera preferentemente a 600°C o menos. Más concretamente, cuando se emplea TCS o tetracloruro de silicio (SiCl_4 , que a partir de ahora se abreviará STC) como material base, se refrigera
30 preferentemente a 800°C o menos, más preferentemente 600°C o menos, aunque la opción más preferida son 300°C o menos.

Como material del conducto de alimentación de clorosilano 5 se puede emplear el mismo material que el del recipiente cilíndrico 1, vidrio de cuarzo, hierro o acero inoxidable.

En una forma de realización adicional del aparato para la producción de silicio según la presente invención, en la que se conforma un elemento de extensión en parte del recipiente cilíndrico, tal como se representa en la figura 4, la abertura del conducto de alimentación de clorosilano anterior se instala preferentemente en el espacio de dicho elemento de extensión. De este modo, es posible separar dicha abertura de la pared interior calentada y se puede realizar fácilmente la refrigeración a fin de prevenir la deposición de silicio en el conducto de alimentación de clorosilano.

En la presente invención, el primer conducto de alimentación de gas de sellado 7 se proporciona para suministrar gas de sellado B en el espacio delimitado por la pared interior del recipiente cilíndrico existente sobre la abertura del conducto de alimentación de clorosilano 5 y la pared exterior de dicho conducto de alimentación de clorosilano. Más concretamente, en la presente invención, un clorosilano suministrado como materia prima se suministra directamente en un espacio a elevada temperatura en el que se produce la fusión del silicio, a fin de prevenir la deposición de silicio sólido, poniendo en contacto una zona de baja temperatura en la que se puede depositar silicio, aunque no se puede fundir, en la pared interior del recipiente cilíndrico. Sin embargo, existe una zona de baja temperatura similar en el espacio formado por la pared interior del recipiente cilíndrico y la pared exterior del conducto de alimentación de clorosilano.

Por este motivo, en el aparato según la presente invención, se puede evitar eficazmente la deposición de silicio sólido en la zona de baja temperatura mediante la entrada de una mezcla gaseosa de un clorosilano e hidrógeno, proporcionando un primer conducto de alimentación de gas de sellado 7 para suministrar gas de sellado en dicho espacio y llenar con gas de sellado el espacio en el que existe dicha zona de baja temperatura.

En la presente invención, el primer conducto de alimentación de gas de sellado 7 no está limitado en particular si está ubicado sobre la abertura del conducto de alimentación de clorosilano 5, aunque preferentemente está unido a un punto de la pared del recipiente cilíndrico en el que no exista el calentador 3.

El gas de sellado suministrado por el primer conducto de alimentación de gas de sellado 7 constituye preferentemente un gas que no forme silicio y que no afecte

negativamente a la formación de silicio en la zona en la que existe clorosilano. Concretamente, constituye preferentemente un gas inerte, como argón o helio, o bien hidrógeno, que se describirá posteriormente.

5 En este caso, basta suministrar gas de sellado hasta que se mantenga una presión en la que el gas de sellado llene el espacio en el que el gradiente de temperatura mencionado exista. Con el objetivo de reducir el suministro de gas de sellado, se puede establecer la forma del recipiente cilíndrico 1 o la forma de la pared exterior del conducto de suministro de clorosilano a fin de reducir la sección del todo el espacio de la parte inferior.

10 En el aparato para la producción de silicio según la presente invención, el conducto de alimentación de hidrógeno para suministrar hidrógeno, que debe emplearse en la reacción de deposición junto con el clorosilano, no está limitado en particular si está abierto en una posición en la que pueda suministrar hidrógeno en el espacio 4 mencionado del recipiente cilíndrico 1 independientemente del conducto de alimentación de clorosilano 5.

Por este motivo, el conducto de alimentación de hidrógeno se instala preferentemente en una posición en la que la reacción entre el hidrógeno y el clorosilano se pueda realizar de modo eficaz considerando la estructura y tamaño del recipiente cilíndrico 1 que comprende el aparato para la producción de silicio. Dicho más
20 concretamente, en la figura 1 se prefiere suministrar hidrógeno C como gas de sellado por el primer conducto de alimentación de gas de sellado 7. Tal como se representa en la figura 2, el conducto de alimentación de hidrógeno 8 para suministrar hidrógeno C puede estar unido a la pared lateral del recipiente cilíndrico 1. Naturalmente, se pueden combinar las dos formas de realización mencionadas.

25 Tal como se describe anteriormente, el aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención se caracteriza porque:

- (1) el depósito y la fusión del silicio se efectúan en la pared interior del recipiente cilíndrico,
- 30 (2) el conducto de alimentación de clorosilano se introduce en la zona de fusión del silicio en el interior del recipiente cilíndrico, y
- (3) el gas de sellado se suministra en el espacio entre el recipiente cilíndrico y el conducto de alimentación de clorosilano.

Según la característica mencionada anteriormente (1), el rendimiento calorífico de una superficie calentada para efectuar el depósito y la fusión del silicio se puede incrementar ventajosamente en gran medida a escala industrial.

5 Combinando las características (2) y (3), se puede evitar completamente que el silicio sólido permanezca depositado sin fundirse en el aparato.

En el aparato para la producción de silicio según la presente invención, existen estructuras adicionales que no están limitadas en particular, aunque posteriormente se proporciona una forma de realización preferida. Por ejemplo, por lo menos la abertura en
10 el extremo inferior del recipiente cilíndrico se cubre preferentemente con un recipiente cerrado 10 acoplado a un conducto de descarga de gas de escape 12 a fin de recolectar gas de escape generado en el recipiente cilíndrico 1 de un modo eficaz y de recolectar gotículas de silicio fundido cayendo desde la abertura 2 del recipiente cilíndrico 1, solidificando dichas gotículas por refrigeración sin contacto con el aire exterior. De este
15 modo, se puede obtener silicio de elevada pureza a escala industrial.

Una forma de realización típica de dicho recipiente cerrado 10 se representa en las figuras 3 y 4. Preferentemente, se cubre la abertura 2, que constituye una salida para la extracción de silicio del recipiente cilíndrico 1, se dispone un espacio de refrigeración
20 15 en el que se puede hacer gotear el líquido fundido de silicio, y se proporciona un conducto de descarga de gas 12 para extraer el gas de escape.

El recipiente cerrado 10 anterior se puede disponer para que cubra el extremo inferior del recipiente cilíndrico, de modo que una parte del extremo de la abertura 2 del recipiente cilíndrico 1 sobresalga. Por ejemplo, se puede acoplar a la pared exterior del recipiente cilíndrico cerca de la abertura. Sin embargo, dado que es muy probable que la
25 zona de baja temperatura en la que el silicio sólido se separa exista en la superficie del recipiente cerrado en un punto separado de la posición de acoplamiento, tal como se representa en las figuras 3 y 4, se acopla preferentemente a la pared exterior de una parte superior del recipiente cilíndrico, lejos de la zona de alta temperatura incluyendo la abertura, o bien se dispone cubriendo todo el recipiente cilíndrico.

30 El clorosilano contenido en el gas de escape extraído del recipiente cilíndrico 1 presenta una composición gaseosa casi estable, de modo que el silicio ya no se deposita e incluso aunque lo hiciera, su cantidad sería muy reducida.

Sin embargo, para prevenir la deposición de silicio sólido en el recipiente cerrado 10 tanto como sea posible, tal como se representa en las figuras 3 y 4, preferentemente se proporciona un segundo conducto de alimentación de gas de sellado 11 para suministrar gas de sellado E en un espacio delimitado por la pared exterior del recipiente cilíndrico y la pared interior del recipiente cerrado.

El tipo y el modo suministro de dicho gas de sellado se pueden determinar del mismo modo que en el caso del suministro de gas de sellado en el primer conducto de alimentación de gas de sellado 7.

En la forma de realización anterior, la velocidad lineal de la circulación de gas de sellado alrededor del recipiente cilíndrico 1 se ajusta a por lo menos 0,1 m/s, preferentemente 0,5 m/s, más preferentemente 1 m/s o más para desarrollar totalmente el efecto del gas de sellado.

En lo que concierne al material del recipiente cerrado 10, se selecciona convenientemente entre materiales metálicos, materiales cerámicos o materiales de vidrio, aunque el interior de la cámara metálica de recolección preferentemente se forra de silicio, teflón o vidrio de cuarzo a fin de obtener un aparato industrial robusto y simultáneamente recolectar de silicio de elevada pureza.

El gas de escape tras la reacción en el recipiente cilíndrico 1 se extrae por el conducto de escape de gas 12 dispuesto en el recipiente cerrado 10.

El silicio fundido que gotea desde el recipiente cilíndrico 1 se enfría a medida que va cayendo en el espacio de refrigeración 15 del recipiente cerrado 10 o cuando entra en contacto con un refrigerante existente en la parte inferior, almacenado en la parte inferior del recipiente como silicio solidificado 23 y refrigerado a una temperatura a la se puede manipular fácilmente. Si dicho espacio de refrigeración se conforma en largo, se obtiene silicio granulado y si el espacio de refrigeración es corto, se obtiene silicio sólido deformado elásticamente por el impacto de las gotas.

Se puede producir silicio policristalino alveolar de modo eficaz ajustando adecuadamente la longitud del espacio 15, en el que el líquido fundido de silicio formado en presencia de hidrógeno en la pared interior del recipiente cilíndrico cae en forma de gotículas de modo natural y se solidifica, y ajustando las condiciones de refrigeración de la parte inferior que actúa de refrigerante.

Preferentemente, se dispone un conducto de alimentación de gas de refrigeración H 13 para potenciarla. Aunque no se representa en la figura, se puede disponer

separadamente un sólido o un líquido refrigerante en la parte inferior del recipiente cerrado 10 para aumentar la intensidad de refrigeración de las gotículas de líquido fundido de silicio, respecto a lo requerido. Como refrigerante sólido, se puede emplear silicio, cobre o molibdeno. Como refrigerante líquido se puede emplear tetracloruro de silicio líquido o nitrógeno líquido.

Se puede disponer una salida para la extracción 17 para extraer continuamente o intermitentemente silicio solidificado I en el recipiente cerrado 10, tal como se requiera. Si se obtiene silicio en un estado parcialmente aglomerado, preferentemente se adopta una estructura en la que la parte inferior del recipiente cerrado se pueda reemplazar.

A fin de refrigerar dicho silicio de un modo más eficaz, el recipiente cerrado 10 preferentemente se dota de una unidad de refrigeración 14. Tal como se representa en las figuras 3 y 4, para refrigerar el silicio preferentemente se emplea un revestimiento líquido, disponiendo un camino para la circulación de un líquido refrigerante, por ejemplo agua, aceite transmisor térmico o alcohol entre F_{11} y F_{12} , entre F_{21} y F_{31} o entre F_{31} y F_{32} .

Tal como se representa en las figuras 3 y 4, cuando el recipiente cerrado 10 se acopla a una parte superior del recipiente cilíndrico, la unidad de refrigeración puede presentar una estructura de revestimiento adecuado para proteger el material, de modo que pueda circular un refrigerante, por ejemplo aceite transmisor térmico. Si el material posee cierta resistencia al calor, se puede emplear un elemento adiabático a fin de mejorar el efecto calorífico, de este modo permitiéndose la obtención de aislamiento térmico.

Tal como se ha descrito anteriormente, el silicio policristalino alveolar genera una cantidad extremadamente reducida de granos finos por trituración para la producción de silicio policristalino granular, es blando antes de la trituración y sumamente útil como fuente de silicio en diversas aplicaciones de silicio policristalino.

El procedimiento para la producción de silicio policristalino alveolar es susceptible de producir silicio policristalino alveolar con una elevada repetibilidad y estabilidad, por lo que ello es útil si se efectúa a escala industrial.

Asimismo, el aparato para la producción de silicio policristalino según la presente invención es adecuado para el procedimiento para la producción de silicio policristalino alveolar que se ha mencionado, así como un aparato sumamente útil a escala industrial

susceptible de fabricar continuamente silicio policristalino, incluso distinto al anterior, con estabilidad y a velocidad elevada durante un largo tiempo.

Ejemplos

5 Los ejemplos siguientes se proporcionan en aras de ilustración adicional de la presente invención, aunque no son limitativos.

El diámetro de grano se midió conforme al tamiz JIS-Z8801.

Ejemplo 1

10

Un aparato para la producción de silicio policristalino similar al aparato representado en la figura 3 se construyó para producir continuamente silicio policristalino del modo siguiente.

Una bobina térmica de inducción de alta frecuencia se montó en calidad de
15 calentador 3 rodeando un recipiente cilíndrico de carburo de silicio 1 que presentaba una abertura 2 en una parte inferior y un diámetro interior de 25 mm, así como una longitud de 50 cm desde una posición situada a 10 cm de la parte superior hasta la parte inferior de dicho recipiente cilíndrico 1. Un conducto de alimentación de clorosilano de acero inoxidable 5, cuyo diámetro interno comprendía 10 mm y cuyo diámetro externo
20 comprendía 17 mm y que presentaba una estructura de revestimiento a través de la que podía circular un líquido, tal como se representa en la figura 2, se introdujo en el recipiente cilíndrico 1 hasta una altura de 15 cm desde el extremo superior de dicho recipiente cilíndrico. El recipiente cerrado 10 presentaba un diámetro interno de 500 mm y una longitud de 3 m y estaba realizado en acero inoxidable.

25 La zona periférica del extremo inferior de dicho recipiente cilíndrico presentaba una forma representada en la figura 5.

Se hizo circular agua a través de la camisa de refrigeración del conducto de alimentación de clorosilano a fin de mantener el interior de dicho conducto a 50°C o a un valor inferior, asimismo se hizo circular agua a través de la camisa inferior del recipiente
30 cerrado 10, el gas hidrógeno circuló desde el conducto de alimentación de hidrógeno 14 en una parte superior del recipiente cilíndrico 1 y el conducto de alimentación de gas de sellado 11 en una parte superior de dicho recipiente cerrado 10 a una velocidad de 5 litros por minuto, y a continuación el calentador de alta frecuencia se activó para calentar el

recipiente cilíndrico 1 a 1.500°C. La presión interior del recipiente constituía prácticamente la presión atmosférica.

5 Cuando se suministró triclorosilano por el conducto de alimentación de clorosilano 5 a una velocidad de 10 g por minuto, se observó que las gotículas de silicio granular cuyo diámetro era prácticamente igual caían de modo natural a una velocidad de unos 0,6 g por minuto. En este caso, la transformación de triclorosilano fue de un 30%.

El líquido fundido de silicio se separó y goteó desde la abertura del recipiente cilíndrico. En este punto, el extremo de la abertura en la parte inferior del recipiente cilíndrico quedó totalmente húmedo de silicio y la superficie quedó recubierta de silicio.

10 Al suspender dicha operación y abrir el interior del aparato para su observación tras una reacción durante 50 horas, no se produjo bloqueo con silicio.

Dichas gotículas de líquido fundido de silicio que se habían separado y que habían goteado cayeron de modo natural y se pusieron en contacto con un aceptor refrigerante 9 instalado en la parte inferior del recipiente cerrado 7 en 0,5 s.

15 El aceptor refrigerante 9 se enfrió llenándolo de los granos de silicio policristalino alveolar obtenidos previamente para mantener su temperatura superficial a 300°C.

La densidad aparente del silicio policristalino alveolar obtenido 10 fue de 1,66 g/cm³.

20 Triturando dicho silicio policristalino alveolar, se obtenían granos sin una forma fija y con un volumen promedio de 0,1 cm³. Rompiendo cada grano con un martillo, en su sección rota se observó una gran cantidad de cavidades formadas por burbujas. Empleando un diamante para pulir un grano de silicio y observar su sección, existía en la parte central un gran número de cavidades formadas por burbujas cuyo diámetro comprendía entre 0,5 y 1 mm.

25 Si empleando un quebrantador de mandíbulas se trituraban 100 g de dichos granos del silicio policristalino alveolar, para obtener un diámetro de grano máximo de 2 mm o menos, con el objetivo de medir el diámetro de grano del producto triturado con un instrumento de medición de la distribución del tamaño de grano mediante difracción por láser, el SK LASER PRO-7000 (de Seishin Kogyo Co., Ltd.), la
30 proporción de granos finos que atravesaban un tamiz con un orificio de 180 µm constituía menos del 0,05%.

Ejemplo 2

Se obtuvo silicio policristalino alveolar en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto que en este caso el líquido fundido de silicio se formó a partir de tetracloruro de silicio como materia prima.

5 La medida de la densidad aparente del grano solidificado fue de $2,05 \text{ g/cm}^3$.

Al medir el diámetro de grano del producto triturado obtenido del mismo modo que en el ejemplo 1, la proporción de granos finos que atravesaban un tamiz con un orificio de $180 \mu\text{m}$ constituía el 0,2%.

10 Ejemplo 3

Se formó un líquido fundido de silicio llenando un recipiente cilíndrico de grafito con un orificio en su parte inferior con silicio sólido y calentando a $1.500 \text{ }^\circ\text{C}$ a alta frecuencia en una atmósfera de hidrógeno, en lugar de hacer reaccionar triclorosilano con
15 hidrógeno para formar líquido fundido de silicio. Asimismo, tras mantenerlo en estado fundido durante 30 minutos en presencia de hidrógeno, se presurizó con hidrógeno desde la parte superior y goteó por el orificio en la parte inferior.

Las gotículas de líquido fundido de silicio que se habían separado y que habían goteado cayeron de modo natural y se pusieron en contacto con un aceptor refrigerante 9
20 instalado en la parte inferior del recipiente cerrado en 0,5 s.

El aceptor refrigerante 9 se enfrió llenándolo de los granos de silicio policristalino alveolar obtenidos previamente para mantener su temperatura superficial a 300°C .

La medida de la densidad aparente del grano solidificado fue de $2,11 \text{ g/cm}^3$.

Al medir el diámetro de grano del producto triturado obtenido del mismo modo
25 que en el ejemplo 1, con el láser SK, la proporción de granos finos que atravesaban un tamiz con un orificio de $180 \mu\text{m}$ constituía el 0,2%.

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo silicio policristalino en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto que en este caso el tiempo transcurrido hasta que el grano entró en contacto con
30 el aceptor refrigerante fue de 0,05 s. No se observaron burbujas visibles en los granos de silicio policristalino. La densidad aparente del grano era de $2,25 \text{ g/cm}^3$.

Al medir el diámetro de grano del producto triturado obtenido del mismo modo que en el ejemplo 1, la proporción de granos finos que atravesaban un tamiz con un orificio de 180 μm constituía el 1%.

Ejemplo comparativo 2

5 Se empleó una placa de cuarzo calentada a 1.350°C con un calentador instalado en su parte inferior como aceptor refrigerante para enfriar gradualmente el grano en el ejemplo 1.

En el silicio no existían burbujas. La densidad aparente del grano era de 2,33 g/cm^3 .

10 Al medir el diámetro de grano del producto triturado obtenido del mismo modo que en el ejemplo 1, la proporción de granos finos cuyo diámetro comprendía 200 μm o un valor menor constituía el 2%.

Ejemplo comparativo 3

15 Un conducto de alimentación de clorosilano de acero inoxidable 5, cuyo diámetro interno comprendía 10 mm y cuyo diámetro externo comprendía 17 mm y que presentaba la estructura de camisa de refrigeración 6 del ejemplo 1, se introdujo hasta una altura de 5 cm desde el extremo superior del recipiente cilíndrico. El ensayo se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

20 Al principio de dicho ensayo se pudo obtener silicio granular a una velocidad de unos 0,6 g/min , aunque al cabo de 15 horas resultó difícil suministrar triclorosilano y hidrógeno de sellado.

Al abrir el aparato y observar tras la suspensión, se puso de manifiesto el bloqueo casi total de una parte superior y de una zona a su alrededor en el interior del recipiente cilíndrico 1. El material de bloqueo era silicio.

25 Ejemplo 4

Se obtuvo silicio granular continuamente mediante la construcción de un aparato para la producción de silicio representado en la figura 4, del modo siguiente.

30 Una bobina térmica de inducción de alta frecuencia se montó en calidad de calentador 3 en un recipiente cilíndrico de carburo de silicio 1, cuya longitud total era de 50 cm, en de un punto situado a 10 cm del extremo superior y hacia el extremo inferior, de modo que el diámetro interior de la parte de introducción del conducto de dicho alimentación de clorosilano 5 y la abertura 2 era de 25 mm, aunque se aumentó a 50 mm el valor del diámetro interior de una parte central de 20 cm. Asimismo, se conformó una

parte estrechada de longitud 5 cm. El conducto de alimentación de clorosilano de acero inoxidable 5, dotado de una estructura de revestimiento por la que era susceptible la circulación de un líquido y cuyo diámetro interior comprendía 10 mm y cuyo diámetro exterior comprendía 17 mm, representado en la figura 2, se introdujo en el recipiente cilíndrico 1 hasta una altura de 15 cm del extremo superior. El recipiente cerrado 10 se realizó en acero inoxidable y presentaba un diámetro interior de 750 mm y una longitud de 3 m.

La forma de la zona periférica del extremo inferior de dicho recipiente cilíndrico se representa en la figura 6.

Se hizo circular agua a través de la camisa de refrigeración del conducto de alimentación de clorosilano a fin de mantener el interior de dicho conducto a 50°C o a un valor inferior, asimismo se hizo circular agua a través de la camisa inferior del recipiente cerrado, el gas hidrógeno circuló desde el conducto de alimentación de hidrógeno 14 en una parte superior del recipiente cilíndrico 1 y el conducto de alimentación de gas de sellado 21 en una parte superior de dicho recipiente cerrado 10 a una velocidad de 5 litros por minuto, y a continuación el calentador de alta frecuencia se activó para calentar el recipiente cilíndrico 1 a 1.500°C. La presión interior del recipiente constituía prácticamente la presión atmosférica.

Cuando se suministró triclorosilano por el conducto de alimentación de clorosilano 5 a una velocidad de 10 g por minuto, se observó que las gotículas de silicio granular cuyo diámetro era prácticamente igual caían de modo natural a una velocidad de aproximadamente 1 g por minuto. En este caso, la transformación de triclorosilano fue de aproximadamente un 50%.

Al suspender dicha operación y abrir el interior del aparato para su observación tras una reacción durante 50 horas, no se produjo bloqueo con silicio.

REIVINDICACIONES

1. Aparato para la producción de silicio policristalino, que comprende:
 - 5 (a) un recipiente cilíndrico con una abertura en el extremo inferior que constituye una salida para la extracción de silicio;
 - (b) un calentador para elevar la temperatura de la pared interior desde el extremo inferior hasta la altura que se pretenda del recipiente cilíndrico a una temperatura igual o mayor que la del punto de fusión de silicio;
 - 10 (c) un conducto de alimentación de clorosilano que comprende un tubo interior cuyo diámetro exterior sea menor que el diámetro interior del recipiente cilíndrico y diseñado de tal modo que una abertura del conducto interior esté orientada hacia abajo en un espacio que quede delimitado por la pared interior, de modo que cuando el aparato esté en funcionamiento, se caliente a una temperatura igual o mayor que la del punto de fusión de silicio; y
 - 15 (d) un primer conducto de alimentación de gas de sellado para el suministro de gas de sellado en un espacio delimitado por la pared interior del recipiente cilíndrico y la pared exterior del conducto de alimentación del clorosilano.
2. Aparato según la reivindicación 1, que comprende asimismo (e) un conducto de alimentación de hidrógeno para el suministro de gas hidrógeno en dicho recipiente
20 cilíndrico.
3. Aparato según la reivindicación 1, en el que un aceptor refrigerante para recibir gotículas que caen desde el extremo inferior del recipiente cilíndrico se dispone en una parte inferior de dicho recipiente cilíndrico, existiendo un espacio intermedio.
4. Aparato para la producción de silicio policristalino según cualquiera de las
25 reivindicaciones 1 a 3, que comprende asimismo un recipiente cerrado que cubre por lo menos una parte del extremo inferior del recipiente cilíndrico, forma un espacio en la parte inferior de dicho recipiente cilíndrico y está dotado de un conducto de descarga de gas de escape, y de un segundo conducto de alimentación de gas de sellado para el suministro de gas de sellado en un espacio delimitado por la pared
30 exterior del recipiente cilíndrico y por la pared interior del recipiente cerrado.

FIG. 1

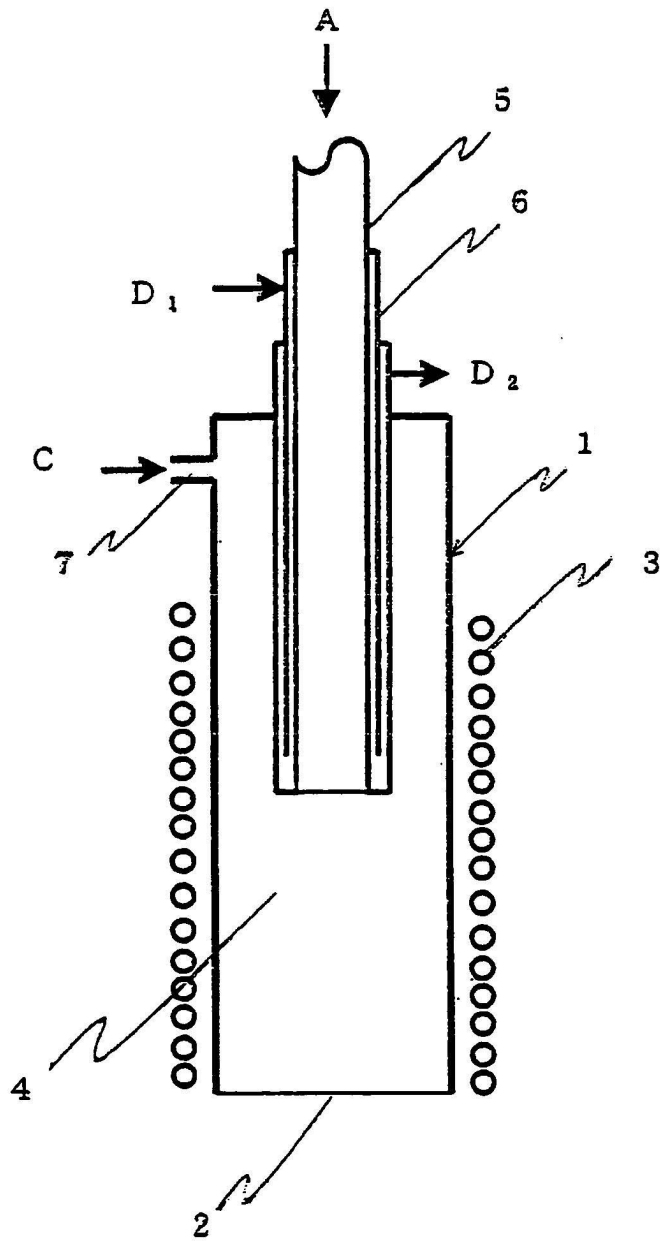


FIG. 2

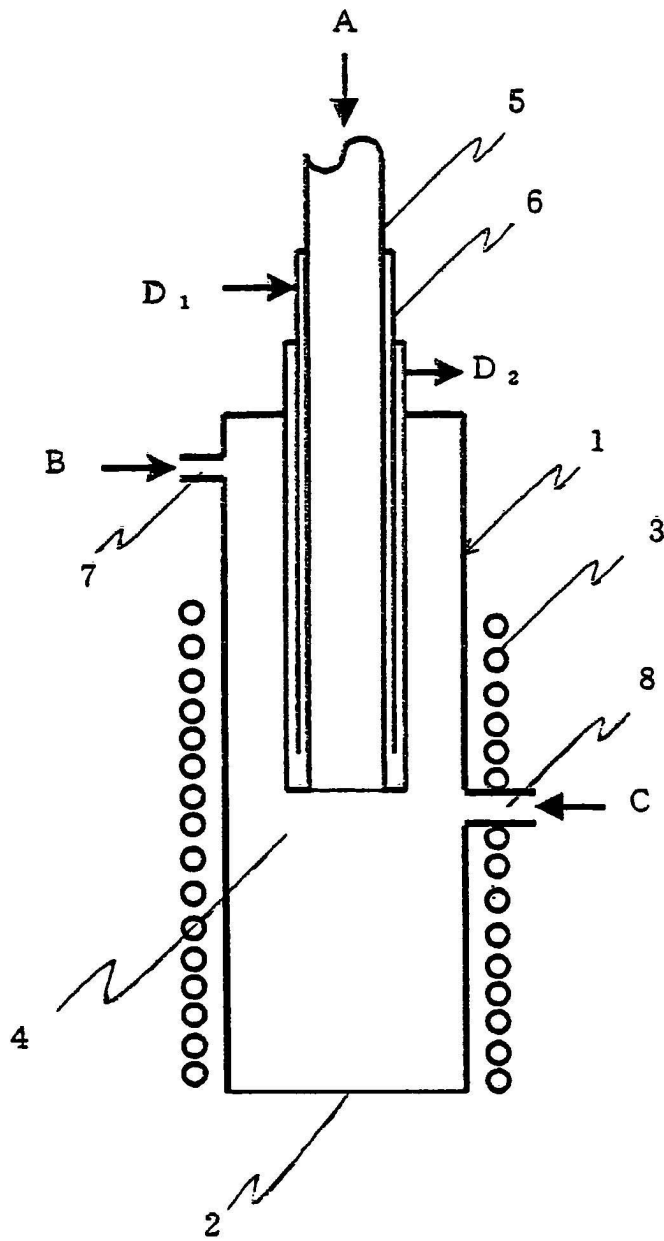


FIG. 3

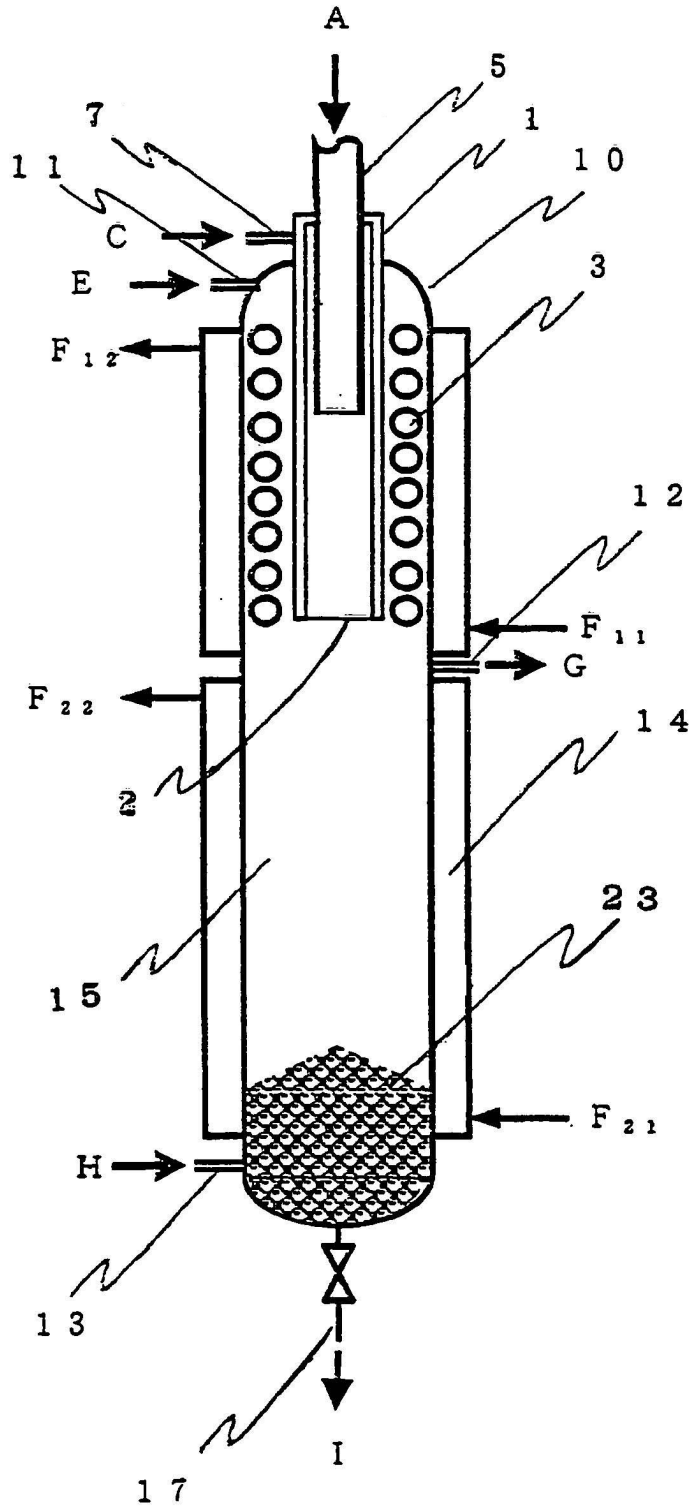


FIG. 4

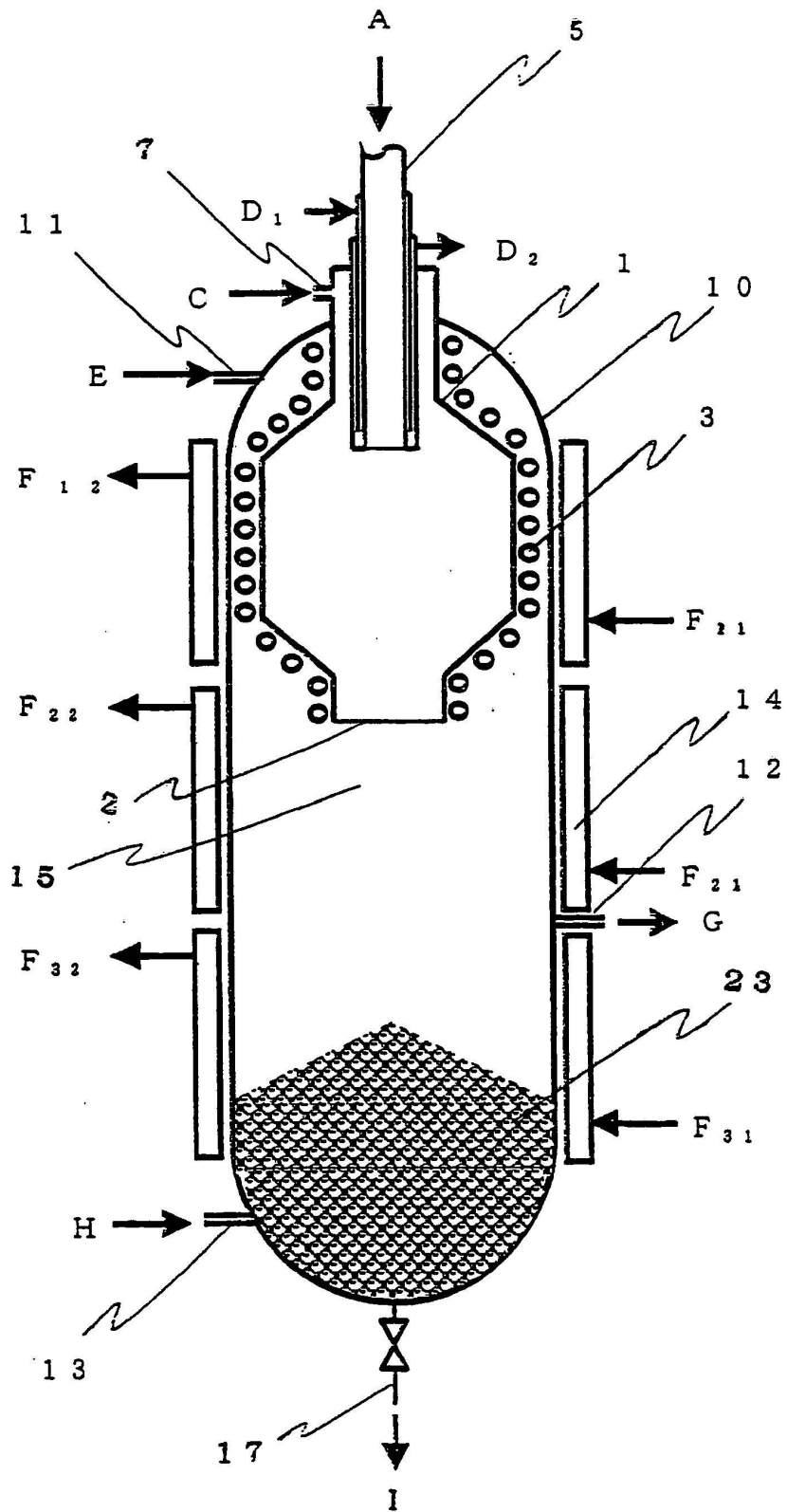


FIG. 5

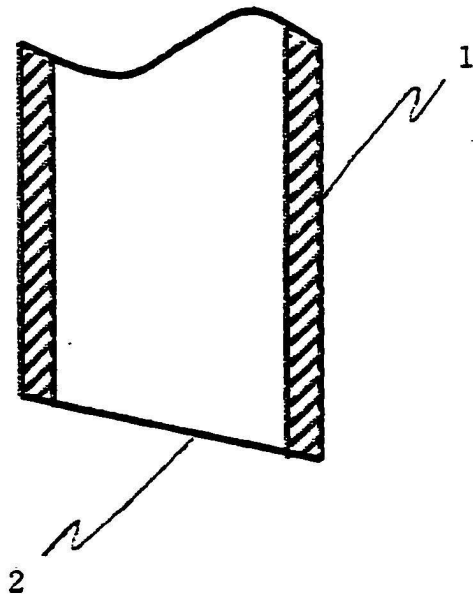


FIG. 6

