



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0706222-2 A2**

(22) Data de Depósito: 12/01/2007
(43) Data da Publicação: 22/03/2011
(RPI 2098)



(51) *Int.Cl.:*
C30B 11/00
C30B 15/10

(54) Título: **CADINHO PARA O TRATAMENTO DE SILÍCIO FUNDIDO, E, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO E USO DO MESMO**

(30) Prioridade Unionista: 12/01/2006 EP 06 447 007.3

(73) Titular(es): Vesuvius Crucible Company

(72) Inventor(es): Gilbert Rancoule

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007000254 de 12/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/080120 de 19/07/2007

(57) Resumo: CADINHO PARA O TRATAMENTO DE SILÍCIO FUNDIDO, E, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO E USO DO MESMO. A invenção diz respeito a um cadinho para o tratamento de silício fundido compreendendo um corpo básico com uma superfície inferior e paredes laterais que definem um volume interno. De acordo com a invenção, o corpo básico compreende pelo menos 65 % em peso de carboneto de silício, de 12 a 30 % em peso de um constituinte selecionado de óxido ou nitreto de silício. Além disso, o corpo básico compreende pelo menos um revestimento de óxido e/ou nitreto de silício, pelo menos nas superfícies que definem o volume interno do cadinho, e, contrariamente ao estado de cadinhos da tecnologia de ponta, um cadinho como esse pode ser usado diversas vezes sem nenhuma degradação visível na sua integridade física.

“CADINHO PARA O TRATAMENTO DE SILÍCIO FUNDIDO, E, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO E USO DO MESMO”

5 A presente invenção diz respeito a um cadinho para o tratamento de silício fundido, à fabricação de tal cadinho e ao uso de tal cadinho para tratar silício fundido.

Atualmente, a demanda de silício de alta pureza tem aumentado significativamente. As aplicações de silício de alta pureza na geração de energia fotovoltaica estão bastante difundidas. Também, as sucessivas crises energéticas têm reforçado esta necessidade.

10 O objetivo do presente pedido é um vaso usado para o tratamento de silício fundido. Tal tratamento pode consistir na cristalização do silício, tanto por solidificação direcional quanto pela extração de um cristal de um banho líquido. O tratamento pode também consistir em um tratamento metalúrgico destinado à produção de silício de altíssima pureza ou uma de
15 suas ligas. Ele pode assim consistir em um tratamento metalúrgico de ligas ou minérios visando eliminar certas impurezas.

Para tais tipos de aplicação, é bem sabido usar cadinhos de quartzo ou a base de outros materiais essencialmente constituídos de dióxido de silício (ver, por exemplo, o documento DE-C-962868). Certamente, uma
20 vez que o constituinte principal do cadinho é silício na forma de um de seus óxidos, o risco de contaminação por outros compostos químicos é bastante reduzido. Entretanto, os cadinhos de quartzo apresentam o principal inconveniente de serem anexados pelo silício fundido, com a conseqüência de que o lingote de silício durante a solidificação tende aderir nas paredes do
25 cadinho de quartzo. Uma vez que o quartzo e silício têm diferentes coeficientes de expansão térmica, tensões mecânicas muito importantes podem ser geradas tanto no interior do lingote, resultando em defeitos de cristalização, quanto nas paredes do cadinho, resultando no trincamento do cadinho. Adicionalmente, o lingote de silício, uma vez solidificado, adere

fortemente nas paredes do cadinho, e é praticamente impossível extrair o lingote sem destruir o cadinho, ou pelo menos danificá-lo seriamente.

O quartzo e certos derivados de sílica são também conhecidos por sofrerem mudanças de fases cristalográficas durante seu ciclo térmico. 5 Essas mudanças de fases cristalográficas induzem tensões mecânicas muito altas nas paredes do cadinho. Adicionalmente, elas podem também induzir mudanças de densidade e, com elas, da condutividade térmica na parede, levando a problemas de perdas de homogeneidade da transmissão ou extração de energia com o silício. Até então, este problema crucial não encontrou 10 solução para ser industrialmente posto em prática.

Além disso, nas temperaturas de uso, quartzo sofre mudanças geométricas. Essas mudanças geométricas são relativamente difíceis de controlar, uma vez que o forno de tratamento em que fica o vaso contendo silício fundido tem que aquecer de uma maneira totalmente controlada a 15 quantidade de silício que está sendo tratada. Qualquer deformação da parede do vaso induz uma perda de homogeneidade da transmissão de extração de energia a favor e contra o silício, que aumenta a perda de geometria do lingote de silício durante a cristalização.

Este problema foi parcialmente remediado pelo reforço das 20 paredes externas do cadinho de quartzo pelas placas de carbono, mais particularmente pelas placas de grafite.

Tais placas de carbono, e mais particularmente placas de grafite, são amplamente usadas em todos tipos de processos realizados a alta temperatura, por causa de sua excelente resistência a tensões térmicas por 25 períodos muito longos. Por exemplo, cadinhos de grafite têm sido usados para receber um banho de germânio durante a realização do processo de extração de cristal de acordo com o método de Czochralski. Até então, entretanto, não foi possível usar tais cadinhos de grafite para o tratamento de silício, uma vez que, a alta temperatura, o banho de silício fundido ataca as paredes de grafite

e forma carboneto de silício, cuja presença é incompatível com a pureza exigida. De acordo com a técnica atualmente usada, indicada anteriormente, os diferentes processos de tratamento de silício a alta temperatura ocorre em cadinhos de quartzo e outros materiais a base de sílica dos quais as paredes foram reforçadas com placas de carbono, mais particularmente, de grafite.

Esta técnica ainda não é isenta de problemas. Certamente, é bem sabido que as fases gasosas, nas vizinhanças do banho de silício fundido, afetam a formação de um equilíbrio entre o vapor de silício que escapa do banho de silício fundido e a atmosfera de monóxido de carbono prevalecente no forno. Reações são observadas igualmente no carbono ou grafite como no banho de silício, levando a uma mudança de propriedades físicas e mecânicas.

A começar pelo mesmo conceito consistindo em evitar a introdução de outros constituintes além do silício, foi também proposto na tecnologia de ponta usar cadinhos de nitreto de silício. Portanto, o documento WO-A1-2004/016835 revela um cadinho constituído essencialmente de nitreto de silício. Mesmo que algumas das propriedades deste cadinho sejam satisfatórias, seu preço torna seu uso atualmente irreal. Adicionalmente, foi reportado que esses cadinhos são também sensíveis a deformação a alta temperatura.

O requerente assim estabeleceu como um objetivo a provisão de um vaso para o tratamento de silício fundido que não apresentaria os inconvenientes observados na tecnologia anterior. Em particular, seria desejável que o cadinho pudesse ser usado uma certa quantidade de vezes sem nenhuma degradação significativa de sua integridade física. Além disso, as propriedades de condutividade térmica do cadinho em questão não devem mudar no curso de seu uso; em outras palavras, que o material não seja sensível nem a deformação nem a mudanças de fases cristalográficas. Eventualmente, é necessário que o cadinho não seja uma fonte de poluição de silício.

O requerente estabeleceu que esses objetivos e outros mais são atingidos com um cadinho de acordo com a reivindicação 1. Um cadinho como esse compreende assim um corpo básico com uma superfície inferior e paredes laterais que definem um volume interno, basicamente constituído (pelo menos 65 % em peso do material) de carboneto de silício. É realmente surpreendente que um cadinho para o tratamento de silício fundido poderia ser fabricado a partir de um material constituído basicamente de carboneto de silício. Certamente, até agora, versados na técnica sempre tentaram evitar a presença de carboneto de silício, que é considerado um problema em qualquer processo para o tratamento de silício fundido.

Ao contrário, o requerente demonstrou que um cadinho compreendendo um corpo básico constituído basicamente de carboneto de silício não apresenta os inconvenientes observados com cadinhos convencionais. Em particular, o fato de que o componente principal do corpo básico consiste em carboneto de silício apresentando uma fase cristalográfica bem definida que não é sujeita a transição de fase na temperatura de tratamento do silício fundido permite suprimir os problemas de perda de homogeneidade da transferência / extração de energia observada com cadinhos convencionais. Adicionalmente, carbonetos de silício não têm fases plásticas nessas temperaturas e, portanto, não é sujeito a deformação.

Graças a essas propriedades excelentes, um cadinho como esse pode ser reutilizado uma quantidade significativa de vezes, enquanto cadinhos convencionais têm que ser substituídos depois de cada uso. É muito surpreendente que a solução para este problema venha precisamente do uso de um material que foi considerado até então uma fonte de problemas.

O material que forma o corpo básico do cadinho compreende adicionalmente de 12 a 30 % em peso de um ou mais constituintes selecionados de óxido ou nitreto de silício. O restante do material que forma o corpo básico pode compreender até 13 % em peso de um ou diversos outros

constituintes tais como aglutinantes (químico, hidráulico ou outros), agentes de regulação da fluidez da composição antes da moldagem e cura, etc.

O constituinte selecionado de óxido ou nitreto de silício pode ser introduzido como tal na composição usada para formar o corpo básico, ou
5 pode ser introduzido na forma de silício metálico que será tanto oxidado quanto nitrificado durante a cura do cadinho. As condições de cura (atmosfera de nitrificação ou oxidação) devem assim ser selecionadas de acordo com a composição desejada. Nota-se que o óxido de silício pode também ter um efeito na fluidez da composição antes da moldagem e cura, bem como um
10 efeito aglutinante, em particular quando este composto é introduzido na forma de sílica pirogênica. Em um caso desses, obviamente, leva-se em conta somente uma vez (no 12 a 30 % em peso de um ou mais constituintes selecionados de óxido e/ou nitreto de silício).

Outros agentes de regulação da viscosidade podem também ser introduzidos a fim de modificar as propriedades a quente do cadinho. A
15 adição de partículas finas de alumina reativa (tamanho de grão menor ou igual a 200 μm) é particularmente vantajosa pelo seu efeito na modificação da fluidez durante sua moldagem, bem como seu efeito aglutinante depois da cura.

Outros aglutinantes que poderiam ser usados compreendem, m
20 por exemplo, resinas orgânicas (deixando um resíduo carbonáceo depois da cura), magnésia e aluminato e/ou silicato de cálcio. De acordo com uma modalidade vantajosa, a ligação é gerada pela formação in situ de uma ligação tipo nitreto ou óxido de silício. Uma ligação como essa é facilmente obtida
25 pela regulação das condições de cura do artigo e, em particular, a atmosfera de cura do artigo.

Adicionalmente, foi estabelecido que é necessário prover as paredes internas do cadinho com um revestimento do tipo nitreto de silício, descrito, por exemplo, em WO-A1-2004053207, ou no pedido de patente

5 europeu 05447224.6, do tipo óxido de silício ou de uma combinação destes, revelada, por exemplo, no pedido de patente europeu 05076520, ou no documento WO-A1-2005/106084. Em geral, um revestimento tipo óxido é usado para a cristalização de silício como um monocristal e do tipo nitreto para a cristalização policristalina de silício. Nota-se que o revestimento pode ser produzido durante a cura de um cadinho bruto compreendendo silício (por exemplo, uma cura em atmosfera de nitrificação produzirá um revestimento superficial de nitreto de silício, ao passo que uma cura em atmosfera oxidante produzirá um revestimento superficial do tipo óxido de silício).

10 De acordo com a invenção, o corpo básico é ligado. Conforme indicado anteriormente, o aglutinante pode ser um aglutinante hidráulico (por exemplo, silicato ou aluminato de cálcio) que forma assim uma composição tipo cimento, de um aglutinante químico (por exemplo, silicato de magnésio) ou de um aglutinante tipo sem cimento (por exemplo, géis, orto-silicatos, etc.)
15 ou também uma ligação produzida pela ligação reativa (ligação de carbono, cura por nitrificação, etc.).

Vantajosamente, o carboneto de silício será usado de acordo com uma distribuição granulométrica bem definida. Em particular, é preferível que a fração de grãos mais grosseiros seja constituída de carboneto de silício de maneira a prover uma matriz de carboneto de silício constituída de grãos grosseiros, em que grãos mais finos de nitreto ou óxido de silício estarão presentes. A maior parte do carboneto de silício assim será preferivelmente constituída de grãos com um tamanho de partícula maior que 200 μm , ao passo que os grãos de óxido de silício, o nitreto de silício e/ou o silício metálico preferivelmente serão introduzidos na forma de grãos com um tamanho de partícula menor que 10 μm .

25 Os exemplos seguintes ilustram diversas modalidades da invenção. Na tabela I seguinte, são providos diversos exemplos de materiais de acordo com a invenção que constituem o corpo básico dos cadinhos para o

tratamento de sílica fundida. Nesta tabela, a primeira coluna indica a natureza dos constituintes, as colunas 2 a 13 indicam as porcentagens em peso dos diferentes constituintes. Os exemplos A1, A2, C1, C2, E1 e E2 ilustram diversas variantes de aglutinantes hidráulicos. Exemplos A a F ilustram diferentes variantes de ligação química ou reativa.

Cadinhos que foram preparados a partir desses materiais e suas paredes internas foram cobertos com um revestimento do tipo nitreto ou óxido de silício. A cristalização da mesma quantidade de silício foi realizada em cada um desses cadinhos. Observou-se assim que nenhum desses cadinhos foi danificado durante a cristalização do silício, e assim eles puderam ser imediatamente reutilizados em uma operação de cristalização adicional sem exigir nenhum reparo.

TABELA I

	AI	A2	A	B	CI	C2	C	D	E1	E2	E	F
Carboneto de silício	25	25	25	25	20	20	20	20	25	25	25	22
1-3 mm												
0,2-1 mm	20	20	20	20	30	30	30	25	25	25	25	25
<0,025 mm	30	30	30	30	30	30	30	30	20	20	20	20
Carboneto de silício total	75	75	75	75	80	80	80	75	70	70	70	67
Nitreto de silício	17	15	17	10	15	8	18		25	10	25	17
Óxido de silício	5	8	5	5		4		12		6		10
Nitreto e óxido total	22	23	22	15	15	12	18	12	25	16	25	27
Alumina	1		2	8		3		9	2	11	3	2
Aluminato de cálcio	2	2			5	5			3	3		
Óxido de magnésio			1				2				2	1
Carbono				2				4				3
Outros total	3	2	3	10	5	8	2	13	5	14	5	6
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

REIVINDICAÇÕES

1. Cadinho para o tratamento de silício fundido, caracterizado pelo fato de que compreende um corpo básico com uma superfície inferior e paredes laterais que definem um volume interno, o corpo básico
5 compreendendo:

- pelo menos 65 % em peso de carboneto de silício;
- de 12 a 30 % em peso de um constituinte selecionado de

óxido ou nitreto de silício,

o corpo básico compreendendo adicionalmente pelo menos um
10 revestimento de óxido e/ou nitreto de silício, pelo menos nas superfícies definindo o volume interno do cadinho.

2. Cadinho de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o corpo básico compreende adicionalmente até 13 % em peso de um (ou mais) outros constituintes selecionados de carbono, óxido de
15 magnésio, óxido de alumínio, silicato e/ou aluminato de cálcio.

3. Cadinho de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que uma camada de óxido de silício está presente entre o revestimento superficial e a parede das superfícies definindo o volume interno do cadinho.

20 4. Cadinho de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que uma camada de óxido de silício está presente na superfície das paredes do corpo básico, no lado oposto ao lado que define o volume interno.

25 5. Cadinho de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos 50 % em peso dos grãos de carboneto de silício têm um tamanho de partícula maior que 200 μm .

6. Cadinho de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que os grãos de óxido ou nitreto de silício têm um tamanho de partícula menor que 10 μm .

7. Processo para a fabricação de um cadinho para o tratamento de silício fundido compreendendo um corpo básico com uma superfície inferior e paredes laterais definindo um volume interno, o corpo básico compreendendo pelo menos 65 % em peso de carboneto de silício, de 12 a 30 % em peso de um constituinte selecionado de óxido ou nitreto de silício e compreendendo adicionalmente pelo menos um revestimento de óxido e/ou nitreto de silício, pelo menos nas superfícies que definem o volume interno do cadinho, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- a) moldar o corpo básico com uma superfície inferior e paredes laterais que definem um volume interno;
- b) secar o corpo básico;
- c) curar o corpo básico; e
- d) formar um revestimento de óxido e/ou nitreto de silício pelo menos nas superfícies que definem o volume interno do cadinho.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que as etapas c) e d) são realizadas simultaneamente pela cura do corpo básico em uma atmosfera de oxidação ou nitrificação.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a etapa d) de formação do revestimento compreende aplicar o revestimento antes da etapa de cura do corpo básico.

10. Uso de um cadinho compreendendo um corpo básico com uma superfície inferior e paredes laterais que definem um volume interno, o corpo básico compreendendo pelo menos 65 % em peso de carboneto de silício, de 12 a 30 % em peso de um constituinte selecionado de óxido ou nitreto de silício, e adicionalmente compreendendo pelo menos um revestimento de óxido e/ou nitreto de silício, pelo menos nas superfícies que definem o volume interno do cadinho, caracterizado pelo fato de que é para tratar silício fundido.

RESUMO

“CADINHO PARA O TRATAMENTO DE SILÍCIO FUNDIDO, E, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO E USO DO MESMO”

5 A invenção diz respeito a um cadinho para o tratamento de silício fundido compreendendo um corpo básico com uma superfície inferior e paredes laterais que definem um volume interno. De acordo com a invenção, o corpo básico compreende pelo menos 65 % em peso de carboneto de silício, de 12 a 30 % em peso de um constituinte selecionado de óxido ou nitreto de silício. Além disso, o corpo básico compreende pelo menos um revestimento
10 de óxido e/ou nitreto de silício, pelo menos nas superfícies que definem o volume interno do cadinho, e, contrariamente ao estado de cadinhos da tecnologia de ponta, um cadinho como esse pode ser usado diversas vezes sem nenhuma degradação visível na sua integridade física.