



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 651 325 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 30 B 15/10

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
 Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 3207/83

㉔ Date de dépôt: 10.06.1983

㉓ Priorité(s): 11.06.1982 FR 82 10174

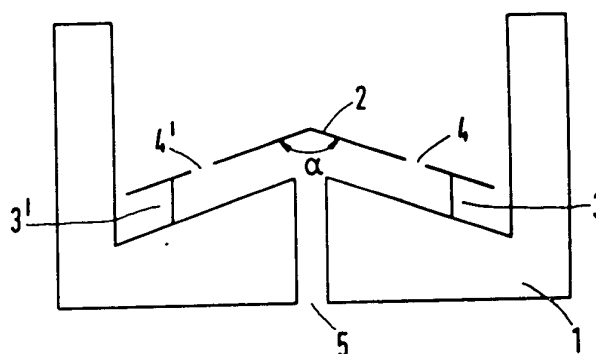
㉔ Brevet délivré le: 13.09.1985

㉔ Fascicule du brevet
publié le: 13.09.1985㉔ Titulaire(s):
PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann,
Courbevoie (FR)㉔ Inventeur(s):
Ricard, Jean, Grenoble (FR)
Excoffon, Charles, Vaulnaveys-le-Bas (FR)㉔ Mandataire:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ Creuset pour la fabrication de monocristaux par la méthode de cristallisation par goutte pendante.

⑤⑦ Le creuset est utilisable pour la fabrication en continu de monocristaux de forme prédéterminée ainsi que le dépôt de silicium cristallin en film mince sur substrat graphité par la méthode dite de la goutte pendante. Il comporte à sa partie inférieure un ou plusieurs orifices capillaires d'une hauteur supérieure ou égale à la hauteur de rétention dans ledit capillaire de la matière fondue servant à fabriquer le monocristal ou constituant le film. Au contraire des creusets déjà connus proposés pour la même fin, le fond du nouveau creuset est chapeauté par un écran conique supporté par des pieds reposant sur le fond du creuset. Ce creuset permet d'obtenir des monocristaux ayant une grande régularité dimensionnelle et ne comportant ni bulles ni infondus.

Les monocristaux ainsi préparés trouvent de nombreuses applications en bijouterie, en horlogerie et en électronique.



REVENDECATIONS

1. Creuset utilisable pour la fabrication en continu de monocristaux de forme prédéterminée ainsi que pour le dépôt de silicium cristallin en film mince sur substrat graphité par la méthode dite de la goutte pendante, comportant à sa partie inférieure un ou plusieurs orifices capillaires ayant une hauteur supérieure ou égale à la hauteur de rétention dans ledit capillaire de la matière fondue servant à fabriquer le monocristal ou constituant le film déposé à la température et à la pression considérées, caractérisé en ce que le fond du creuset est chapeauté par un écran conique supporté par des pieds reposant sur le fond du creuset.

2. Creuset selon la revendication 1, dans lequel ledit écran conique est percé en sa partie supérieure de 2 à 10 trous ayant un diamètre compris entre 1 et 3 mm.

La présente invention se rapporte à un creuset pour la méthode de cristallisation par goutte pendante. Plus particulièrement, l'invention concerne une amélioration aux creusets décrits dans les brevets français de la titulaire N°s 2321326, 2359639 et 2376697 et utilisables notamment pour la fabrication de monocristaux sous forme de fils ou de plaques (brevet français N° 2321326), de tubes (brevet français N° 2359639) et pour le dépôt de silicium cristallin en films minces sur substrats graphités (brevet français N° 2401696 de la titulaire).

Dans la méthode de cristallisation dite de la goutte pendante, on utilise un creuset comportant en sa partie inférieure un orifice capillaire. Le creuset remplit deux fonctions:

— il sert à fondre le produit (poudre, cristal concassé) à cristalliser grâce à un moyen de chauffage adéquat par résistor chauffant ou par induction directe sur le creuset,

— grâce à la filière capillaire usinée dans sa partie inférieure, il donne au liquide qui la traverse la forme de l'extrémité inférieure en développant au départ de l'opération une goutte qui pend à cette extrémité.

Dès que cette filière capillaire est remplie, un germe est approché de la goutte, fondu à son sommet puis joint à la goutte. On établit ainsi l'interface liquide/solide. A partir de ce moment, on tire le germe vers le bas, ce qui provoque la croissance d'un cristal, l'interface liquide/solide étant maintenue à une hauteur convenable grâce à un gradient de température convenable. En même temps, on alimente en poudre ou en cristal craquelé la partie supérieure du creuset où s'effectue la fusion.

Poursuivant ses travaux sur la fabrication de monocristaux par la méthode de la goutte pendante, la titulaire a mis en évidence plusieurs phénomènes pouvant conduire à des défauts dans le monocristal tiré.

a) L'orifice capillaire situé au fond du creuset est une entrée assez étroite dans laquelle le liquide doit pénétrer. Cette entrée du liquide qui, expérimentalement, constitue une couche mince au fond du creuset de 0,5 à 1 mm ou plus se fait de façon irrégulière à la fois sur la longueur de l'orifice et dans la manière d'entrer dans l'orifice.

En effet, la poudre d'alimentation tombe surtout au centre du creuset et y fond sur place. Le liquide obtenu remplit le fond du creuset en entier. Cependant, le centre du creuset est mieux alimenté en poudre encore non fondue que les bords, ce qui fait que la partie centrale de l'orifice est remplie de façon plus régulière que les bords. Des différences de température entre le centre et les bords du creuset agissent sur la viscosité et la tension superficielle du liquide, ce qui provoque aussi des différences locales sur l'aptitude du liquide à entrer dans l'orifice capillaire.

b) D'autre part, l'orifice capillaire possède un bord d'arête aiguë, ce qui imprime au liquide à cet endroit des mouvements tourbillonnaires provoquant à l'intérieur de la filière des zones de compression — détente. Comme on est au-dessus ou très proche du point

de fusion du liquide, cela provoque des phénomènes de cavitation (vaporisation locale du liquide) et génère de ce fait des bulles dans le liquide à l'intérieur de la filière capillaire. Ces bulles peuvent se retrouver dans le cristal où elles constituent des vides de formes diverses: allongées, cylindriques ou sphériques.

Les phénomènes décrits ci-dessus perturbent aussi l'équilibre de température en bas de la filière capillaire au niveau de l'interface liquide/solide de croissance, ce qui tend à provoquer des défauts divers (grains, dislocations) dans le cristal.

De plus, cette mince pellicule de liquide se refroidit par rayonnement vers le haut du creuset. Dans la mesure où la couche de liquide n'a pas exactement la même épaisseur sur tout le fond du creuset, cela contribue à augmenter les différences de température dans le liquide qui entre tout le long de l'orifice capillaire.

En outre, la quantité de liquide présente dans le creuset de la filière est faible, de l'ordre de 0,5 cm³ pour un creuset servant à tirer des rubans de saphir de 30 mm de large et de 0,8 mm d'épaisseur. Donc, si l'alimentation en poudre varie, cette quantité de liquide varie et le débit dans la filière également, ce qui peut provoquer des variations d'épaisseur du cristal.

La présente invention a pour objet, en palliant les défauts décrits ci-dessus, d'améliorer encore la qualité des monocristaux obtenus.

Selon la présente invention, le creuset pour la fabrication de monocristaux par la méthode de la goutte pendante est muni d'un écran conique supporté par plusieurs pieds reposant sur le fond du creuset qui est ainsi chapeauté.

La présente invention fournit donc un creuset pour la fabrication de monocristaux selon la méthode de la goutte pendante comportant à sa partie inférieure un ou plusieurs orifices capillaires ayant une hauteur supérieure ou égale à la hauteur de rétention dans ledit capillaire de la matière fondue servant à fabriquer le monocristal à la température et à la pression considérées, caractérisé en ce que le fond du creuset est chapeauté par un écran conique supporté par plusieurs pieds reposant sur le fond.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'écran conique est percé en sa partie supérieure de 2 à 10 trous ayant un diamètre compris entre 1 et 3 mm.

Le matériau constituant l'écran conique peut être le même que le matériau constituant le creuset ou tout autre matériau approprié, c'est-à-dire inerte vis-à-vis de la matière servant à fabriquer le monocristal à la température de travail, par exemple en irridium ou en molybdène.

L'angle du cône peut être celui du creuset ou différent. Si l'angle α du cône du creuset augmente jusqu'à 180° selon les dispositifs, l'angle du cône peut évoluer de la même façon ou rester différent. Par exemple, un creuset à fond plat ($\alpha = 180^\circ$) peut être coiffé d'un cône à angle inférieur à 180°.

Son diamètre est, d'une façon évidente, inférieur au diamètre intérieur du creuset. Son épaisseur est comprise entre environ 1 et 5 mm. La hauteur des pieds supportant l'écran est comprise entre environ 2 et 10 mm.

L'invention sera décrite à présent en se référant à la figure annexée représentant une vue en coupe transversale du creuset amélioré muni selon l'invention d'un écran interne conique.

Le creuset, comportant à sa partie inférieure un orifice capillaire 5, est muni d'un écran interne conique 2 reposant sur son fond 1' au moyen de pieds 3 et 3'. La partie supérieure de l'écran est percée facultativement de trous 4 et 4'.

Les améliorations conférées à la fabrication des monocristaux par la méthode de la goutte pendante dans laquelle on utilise un creuset comportant un écran interne conique selon l'invention sont nombreuses, elles consistent notamment en:

— une durée plus longue du transit du liquide à l'intérieur du creuset, ce qui améliore la fusion des grains ou de la poudre d'alimentation et l'évacuation des gaz ou matières volatiles contenus dans le liquide;

— une meilleure homogénéité de la température sur tout le fond du creuset, et donc de l'orifice du conduit capillaire;

— ce que le rayonnement du fond du creuset est diminué. Cela améliore la fusion des grains ou de la poudre d'alimentation;

— ce que l'on évite qu'un grain de l'alimentation ne tombe directement sur l'orifice du conduit capillaire;

— l'évacuation des matières volatiles ou des gaz favorisée par les trous percés dans l'écran conique;

— ce que l'on évite les phénomènes turbulents et on régularise la quantité de liquide qui entre dans le conduit.

Parmi les nombreux avantages qui en découlent en ce qui concerne la qualité cristalline et dimensionnelle des monocristaux fabriqués, on peut citer:

— la diminution du nombre de bulles (ou vides) à la fois en taille, les bulles restantes ayant dans leur quasi-totalité une taille inférieure ou égale à $10\ \mu$ et en nombre, les bulles de 0,1 à 1 mm ayant diminué dans un facteur 1000 ou même ayant complètement disparu. Dans le cas du saphir, par exemple, aucune bulle n'est visible à l'inspection visuelle;

— la régularité dimensionnelle des monocristaux obtenus;

— l'excellente régularité de la surface des monocristaux obtenus;

— l'absence de pollution par le matériau du creuset;

— la possibilité d'employer comme matériau d'alimentation des alumines fines à grande surface spécifique (6 à $100\ \text{m}^2/\text{g}$) au lieu de saphir cristallisé concassé. Ces alumines contenant beaucoup de gaz adsorbés donnent alors des rubans de saphir sans bulles.

L'exemple suivant illustre l'invention sans en limiter la portée.

Exemple: Fabrication d'un monocristal en saphir (alumine α)

Le creuset est en molybdène, de volume total de $20\ \text{cm}^3$, percé dans sa partie inférieure d'un conduit capillaire de section rectangulaire $1 \times 15\ \text{mm}$.

Ce creuset a un diamètre extérieur de 50 mm et un diamètre intérieur de 30 mm. Son fond est légèrement conique, avec un angle de

cône de 150° . A l'intérieur du creuset, une pièce conique (écran) en forme de chapeau chinois repose sur des pieds appuyés sur le fond du creuset. L'angle du cône de cette pièce est de 150° . Les pieds ont une hauteur de 2 mm. Le diamètre de cet écran est de 28 mm de sorte qu'il existe un espace annulaire libre de 1 mm entre la paroi interne du creuset et cette pièce conique.

On alimente le creuset par des morceaux de saphir Verneuil concassé de taille de grain de 0,2 à 0,5 mm et on porte le creuset à une température comprise entre 2070°C et 2200°C (point de fusion de l'alumine $\alpha = 2050^\circ\text{C}$) à l'aide d'un générateur haute fréquence alimentant une bobine d'induction travaillant à 30 kHz et développant en permanence une puissance de 25 kW.

Le saphir Verneuil craquelé fond, remplit l'espace situé entre la pièce conique et le fond du creuset, la filière capillaire et forme une goutte qui pend à la partie inférieure du capillaire. Une mince couche d'alumine fondue de 0,1 mm d'épaisseur se forme également à la surface de la pièce conique. La quantité d'alumine liquide présente dans le creuset et le conduit capillaire est de l'ordre d'environ $2\ \text{cm}^3$.

Une fois la goutte formée à la partie inférieure du conduit capillaire, on met en contact avec elle une plaque mince de saphir monocristalline préalablement orientée, de dimensions $1 \times 15\ \text{mm}$ qui sert de germe et, une fois la goutte collée à ce germe, on commence à tirer le germe vers le bas à la vitesse de 30 cm/h. On alimente en même temps le creuset en alumine à la vitesse moyenne de 18 g/h. Après 20 min de tirage, on obtient une plaque mince de saphir, d'environ $1 \times 15\ \text{mm}$ comme section rectangulaire et de 100 mm de longueur avec une surface relativement plane. Par examen en diffraction X, cette plaque apparaît monocristalline et elle a conservé l'orientation cristallographique du germe. Par examen optique, cette plaque possède le spectre d'absorption du saphir. En examen visuel, on ne voit aucune bulle ni partie mal fondue. Le cristal obtenu est totalement transparent.

