



(51) МПК

C30B 15/10 (2006.01)*C30B 11/00* (2006.01)*C30B 29/06* (2006.01)*F27B 14/10* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008132975/05, 12.01.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.01.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.01.2006 EP 06447007.3

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2010 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 10.07.2011 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 962868 C, 25.04.1957. WO 2005106084
A1, 10.11.2005. WO 2004053207 A1, 24.06.2004.
US 5132145 A, 21.07.1992. HIDE I. et al. Mould
shaping silicon crystal growth with a mould
coating material by the spinning method, "Journal
of Crystal Growth", 1986, vol.79, no.1-3, p.583-
589.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.08.2008(86) Заявка РСТ:
EP 2007/000254 (12.01.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/080120 (19.07.2007)

Адрес для переписки:

119034, Москва, Пречистенский пер., 14, стр.
1, 4-й эт., "Гоулингз Интернэшнл Инк.",
пат.пов. Ю.В.Дементьевой, рег.№ 560

(72) Автор(ы):

РАНКУЛЬ Жилбер (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ВЕЗУВИУС КРУСИБЛ КОМПАНИ (US)

(54) КРИСТАЛЛИЗАТОР ДЛЯ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВЛЕННОГО КРЕМНИЯ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к оборудованию для кристаллизации расплавленного кремния или металлургической обработки для получения кремния очень высокой чистоты. Кристаллизатор содержит основной корпус с поверхностью основания и боковыми стенками, образующими внутренний объем. В

соответствии с настоящим изобретением основной корпус содержит, по меньшей мере, 65% по весу карбида кремния и от 12 до 30% по весу компонента, выбранного из группы, в которую входят диоксид или нитрид кремния. Более того, основной корпус содержит, по меньшей мере, одно покрытие из диоксида и/или нитрида кремния, по меньшей мере, на

поверхностях, образующих внутренний объем кристаллизатора. Использование в качестве основного компонента кристаллизатора карбида кремния, имеющего кристаллографическую фазу, которая не подвергается фазовому превращению при температурах обработки расплавленного кремния, позволяет решить проблему потери однородности передачи/отвода энергии,

существующую в обычных кристаллизаторах. Кроме того, карбид кремния не имеет пластических фаз при этих температурах и, следовательно, не подвергается деформации. Благодаря этим отличным характеристикам такой кристаллизатор может быть использован несколько раз без какого-либо видимого ухудшения его физической целостности. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 4 2 3 5 5 8 C 2

RU 2 4 2 3 5 5 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C30B 15/10 (2006.01)*C30B 11/00* (2006.01)*C30B 29/06* (2006.01)*F27B 14/10* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008132975/05, 12.01.2007**(24) Effective date for property rights:
12.01.2007

Priority:

(30) Priority:
12.01.2006 EP 06447007.3(43) Application published: **20.02.2010 Bull. 5**(45) Date of publication: **10.07.2011 Bull. 19**(85) Commencement of national phase: **12.08.2008**(86) PCT application:
EP 2007/000254 (12.01.2007)(87) PCT publication:
WO 2007/080120 (19.07.2007)

Mail address:

**119034, Moskva, Prechistenskij per., 14, str. 1,
4-j eht., "Goulingz Internehshnl Ink.", pat.pov.
Ju.V.Dement'evoy, reg.№ 560**

(72) Inventor(s):

RANKUL' Zhilber (FR)

(73) Proprietor(s):

VEZUVIUS KRUSIBL KOMPANI (US)**(54) CRYSTALLISER FOR TREATMENTS OF MELTED SILICON AND PROCEDURE FOR ITS FABRICATION**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: crystalliser consists of main case with surface of base and side walls forming internal volume. According to the present invention the main case contains at least 65 % in weight of silicon carbide and from 12 % to 30 % in weight of a component chosen from the group including silicon dioxide or nitride. Notably, the main case contains at least one cover out of dioxide and/or nitride of silicon at least of surfaces forming internal volume of the crystalliser. As main component of the

crystalliser there is used silicon carbide with crystallographic phase not subjected to phase transformation at temperature of melted silicon treatment, which facilitates solving the problem of uniformity loss of transfer/withdrawal of energy existent in common crystallisers. Additionally, silicon carbide does not have plastic phases under such temperature and consequently, is not subjected to deformation.

EFFECT: repeated usage of crystalliser without visible deterioration of its physical integrity.

9 cl, 1 tbl

Настоящее изобретение имеет отношение к кристаллизатору для обработки расплавленного кремния, к изготовлению такого кристаллизатора и к использованию такого кристаллизатора для обработки расплавленного кремния.

5 В настоящее время значительно возросла потребность в кремнии высокой чистоты. Получило широкое распространение использование кремния высокой чистоты для
выработки фотогальванической энергии. Кроме того, текущий энергетический кризис усилил эту потребность.

Задачей настоящего изобретения является создание резервуара, который
10 используют для обработки расплавленного кремния. Такой обработкой может быть кристаллизация кремния как при направленной кристаллизации, так и при вытягивании кристалла из расплавленной ванны. Обработкой также может быть металлургическая обработка, предназначенная для получения кремния очень высокой
15 чистоты или одного из его сплавов. Таким образом, она может представлять собой металлургическую обработку сплавов или руд, задачей которой является устранение некоторых примесей.

Для применений такого типа, хорошо известно использование кристаллизаторов из кварца или на базе других материалов, главным образом образованных из диоксида
20 кремния (см., например, документ DE-C-962868). В самом деле, так как основным компонентом кристаллизатора является кремний в виде одного из его оксидов, риск загрязнения другими химическими соединениями существенно снижается. Однако кварцевые кристаллизаторы имеют основной недостаток, связанный с их разъеданием
25 расплавленным кремнием, в результате чего застывающий слиток кремния может приставать к стенкам кварцевого кристаллизатора. Так как кварц и кремний имеют различные коэффициенты теплового расширения, то могут возникать значительные механические напряжения, как внутри слитка, что приводит к дефектам кристаллизации, так и в стенках кристаллизатора, что приводит к растрескиванию
30 кристаллизатора. Дополнительно, слиток кремния после застывания прочно пристает к стенкам кристаллизатора, так что практически невозможно извлечь слиток без разрушения кристаллизатора или по меньшей мере без его серьезного разрушения.

Известно также, что кварц и некоторые производные кремнезема подвержены
35 изменениям кристаллографической фазы в ходе тепловых циклов. Эти изменения кристаллографической фазы создают очень высокие механические напряжения в стенках кристаллизатора. Дополнительно, они также могут вызывать изменения плотности стенки и, вслед за этим, теплопроводности стенки, что создает проблемы потери однородности передачи энергии к кремнию или отвода энергии от кремния. До
40 настоящего времени, эта ключевая проблема не нашла своего решения в промышленном масштабе.

Более того, при температурах использования, кварц подвергается геометрическим изменениям. Этими геометрическими изменениями относительно трудно управлять, так как печь для обработки, в которой стоит резервуар с расплавленным кремнием,
45 должна нагревать совершенно контролируемым образом все количество обрабатываемого кремния. Любая деформация стенки резервуара будет приводить к потере однородности передачи энергии к кремнию или отвода энергии от кремния, что увеличивает изменения геометрии слитка кремния во время кристаллизации.

50 Эта проблема может быть частично решена за счет упрочнения внешних стенок кварцевого кристаллизатора при помощи углеродных пластин, а более конкретно, при помощи графитовых пластин.

Такие углеродные пластины, а более конкретно, графитовые пластины широко

используют во всех типах процессов, проводимых при высоких температурах, по причине их отличной стойкости к термическим напряжениям в течение достаточно длительных периодов времени. Например, графитовые кристаллизаторы используют для приема ванны германия при осуществлении процесса вытягивания кристалла по способу Чохральского. Однако до настоящего времени не удавалось использовать такие графитовые кристаллизаторы для обработки кремния, так как при высокой температуре ванна расплавленного кремния разъедает графитовые стенки кристаллизатора и образует карбид кремния, наличие которого несовместимо с требуемой чистотой. В соответствии с широко используемой технологией, указанной здесь выше, различные процессы обработки кремния при высокой температуре имеют место в кристаллизаторах из кварца или из других основанных на диоксиде кремния материалах, стенки которых усилены углеродными, а более конкретно, графитовыми пластинами.

Эта технология также не лишена проблем. Например, хорошо известно, что газовые фазы, расположенные рядом с ванной расплавленного кремния, влияют на образование равновесия между паром кремния, вытекающим из ванны расплавленного кремния, и атмосферой монооксида углерода, преобладающей в печи. Возникают реакции как на углероде или графите, так и в ванне расплавленного кремния, которые ведут к изменению физических и механических свойств.

Исходя из той же концепции, состоящей в том, чтобы избежать введения других компонентов кроме кремния, уже было предложено использовать кристаллизаторы из нитрида кремния. Так, например, в публикации WO-A1-2004/016835 описан кристаллизатор, главным образом образованный из нитрида кремния. Несмотря на то, что некоторые параметры этого кристаллизатора являются удовлетворительными, его цена делает его использование невозможным в настоящее время. Кроме того, имеются сообщения, что такие кристаллизаторы являются чувствительными к деформации при высокой температуре.

В связи с изложенным, задачей настоящего изобретения является создание резервуара для обработки расплавленного кремния, который не имел бы недостатков известных ранее устройств. В частности, было бы желательно использовать кристаллизатор несколько раз, при условии, что он не имеет никаких существенных ухудшений его физической целостности. Более того, характеристики теплопроводности такого кристаллизатора не должны изменяться в ходе его использования. Другими словами, материал кристаллизатора не должен быть чувствительным к деформации или к изменениям кристаллографической фазы. В конечном счете, необходимо, чтобы кристаллизатор не был источником загрязнения кремния.

Эти задачи могут быть решены при помощи кристаллизатора, выполненного в соответствии с настоящим изобретением. Такой кристаллизатор содержит основной корпус с поверхностью основания и боковыми стенками, образующими внутренний объем, главным образом образованными (по меньшей мере 65% по весу материала) из карбида кремния. Является совершенно удивительным, что кристаллизатор для обработки расплавленного кремния может быть изготовлен из материала, главным образом образованного из карбида кремния. В самом деле, до настоящего времени, специалисты избегали использовать карбид кремния, который считали источником проблем в любом процессе обработки расплавленного кремния.

Наоборот, заявитель показал, что кристаллизатор, имеющий основной корпус, главным образом состоящий из карбида кремния, не имеет недостатков, присущих

обычным кристаллизаторам. В частности, тот факт, что основным компонентом основного корпуса является карбид кремния, имеющий хорошо определенную кристаллографическую фазу, которая не подвергается фазовому превращению при температурах обработки расплавленного кремния, позволяет решить проблему

5 потери однородности передачи/отвода энергии, существующую в обычных кристаллизаторах.

Дополнительно, карбид кремния не имеет пластических фаз при этих температурах и, следовательно, не подвергается деформации.

10 Благодаря этим отличными характеристикам, такой кристаллизатор может быть повторно использован значительное число раз, в то время как обычные кристаллизаторы приходится заменять после каждого использования. Совершенно удивительно, что решение этой проблемы удалось получить за счет использования

15 Материал, образующий основной корпус кристаллизатора, дополнительно содержит от 12 до 30% по весу одного или двух компонентов, выбранных из группы, в которую входят диоксид кремния или нитрид кремния. Остальную часть материала, образующего основной корпус, могут составлять до 13% по весу одного или

20 нескольких других компонентов, таких как связующие материалы (химические, гидравлические или другие), агенты, регулирующие вязкость композиции до (ранее) формования и выдержки, и т.п.

Компоненты, выбранные из группы, в которую входят диоксид кремния и нитрид, могут быть введены как таковые в композицию, использованную для формования

25 основного корпуса, или могут быть введены в виде металлического кремния, который будет окислен или азотирован во время выдержки кристаллизатора. Условия выдержки (состав азотирующей или окисляющей газовой среды) следует выбирать в соответствии с желательной композицией. Было обнаружено, что диоксид кремния

30 также может оказывать влияние на текучесть композиции ранее формования и выдержки, а также связывающее действие, в частности, когда это соединение вводят в виде плавленого кварца. Совершенно очевидно, что в таком случае его учитывают только один раз (в содержании от 12 до 30% по весу одного или двух компонентов, выбранных из группы, в которую входят диоксид и нитрид кремния).

35 Другие регулирующие вязкость вещества также могут быть использованы для того, чтобы изменять характеристики кристаллизатора. Особенно предпочтительным является добавление мелких частиц химически активного оксида алюминия (с размерами, меньшими или равными 200 мкм), так как они позволяют изменять

40 текучесть при формовании, а также работают как связующее при выдержке.

В качестве примеров других связующих, которые могут быть использованы, можно привести, например, органические смолы (оставляющие углеродистый остаток после отверждения), а также алюминат и/или силикат магния и кальция. В соответствии с

45 предпочтительным вариантом, связующее образуют на месте нахождения (in situ) в виде связующего типа нитрида или диоксида кремния. Такое связующее легко может быть получено за счет регулирования параметров выдержки изделия, в частности, за счет регулирования газовой среды выдержки изделия.

Дополнительно было обнаружено, что целесообразно наносить на внутренние

50 стенки кристаллизатора покрытие типа нитрида кремния, как это описано, например, в публикации WO-A1-2004053207 или в европейском патенте 05447224.6, или типа диоксида кремния или в комбинации с ним, как это описано, например, в европейском патенте 05076520 или в публикации WO-A1-2005/106084. Обычно покрытие оксидного

типа используют для кристаллизации кремния в виде монокристалла, а покрытие нитридного типа используют для поликристаллической кристаллизации кремния. Следует иметь в виду, что покрытие может быть образовано в ходе выдержки сырого кристаллизатора, изготовленного из кремния (например, выдержка в азотирующей газовой среде позволяет получить поверхностное покрытие из нитрида кремния, в то время как выдержка в окисляющей газовой среде позволяет получить поверхностное покрытие из диоксида кремния).

В соответствии с настоящим изобретением основной корпус содержит связующее. Как уже было указано здесь выше, связующим может быть гидравлическое связующее (например, силикат или алюминат кальция), образующее композицию в виде цемента, химическое связующее (например, силикат магния) или не содержащее цемента связующее (например, гели, ортосиликаты и т.п.), а также химически-активное связующее (связывающее - углерод, действующее при азотирующей выдержке и т.п.).

Карбид кремния преимущественно используют при хорошо заданном гранулометрическом распределении. В частности, является предпочтительным образование фракции более крупных зерен из карбида кремния, так чтобы создать матрицу карбида кремния из крупных зерен, в которой могут находиться более мелкие зерна нитрида или диоксида кремния. Таким образом, большинство карбида кремния будет преимущественно образовано из зерен, имеющих размер больше чем 200 мкм, в то время как диоксид кремния, нитрид кремния и/или металлический кремний преимущественно вводят в виде зерен с размерами меньше чем 10 мкм.

Приведенные далее примеры поясняют различные варианты изобретения. В приведенной далее таблице приведены различные примеры материалов в соответствии с настоящим изобретением, образующих основной корпус кристаллизаторов для обработки расплавленного диоксида кремния. В этой таблице, в первой колонке указана природа компонентов, а в колонках от 2 до 13 указано весовое процентное содержание различных компонентов. Примеры A1, A2, C1, C2, E1 и E2 показывают различные варианты гидравлических связующих. Примеры A-F показывают различные варианты химических или химически активных связующих.

Кристаллизаторы были изготовлены из указанных материалов, а затем на их внутренние стенки было нанесено покрытие из нитрида или оксида кремния.

Кристаллизация кремния одинакового качества была проведена в каждом из этих кристаллизаторов. Было обнаружено, что ни один из этих кристаллизаторов не получил повреждения в ходе кристаллизации кремния, так что их можно немедленно использовать повторно в другой операции кристаллизации, без какой-либо операции ремонта.

	A1	A2	A	B	C1	C2	C	D	E1	E2	E	F
Карбид кремния 1-3 мм	25	25	25	25	20	20	20	20	25	25	25	22
0,2-1 мм	20	20	20	20	30	30	30	25	25	25	25	25
<0,25 мм	30	30	30	30	30	30	30	30	20	20	20	20
Всего карбида кремния	75	75	75	75	80	80	80	75	70	70	70	67
Нитрид кремния	17	15	17	10	15	8	18		25	10	25	17
Диоксид кремния	5	8	5	5		4		12		6		10
Всего нитрида и оксида	22	23	22	15	15	12	18	12	25	16	25	27
Оксид алюминия	1		2	8		3		9	2	11	3	2
Алuminат кальция	2	2			5	5			3	3		
Оксид магния			1				2				2	1
Углерод				2				4				3
Всего других компонентов	3	2	3	10	5	8	2	13	5	14	5	6
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Формула изобретения

5 1. Кристаллизатор для обработки расплавленного кремния, который содержит
основной корпус с поверхностью основания и боковыми стенками, образующими
внутренний объем, причем основной корпус содержит, по меньшей мере, 65% по весу
карбида кремния, от 12 до 30% по весу компонента, выбранного из группы, в которую
10 входят диоксид кремния или нитрид, при этом основной корпус имеет, по меньшей
мере, одно покрытие из диоксида и/или нитрида кремния, по меньшей мере, на
поверхностях, образующих внутренний объем кристаллизатора.

15 2. Кристаллизатор по п.1, в котором основной корпус дополнительно содержит
до 13% по весу одного или нескольких компонентов, выбранных из группы, в
которую входят углерод, оксид магния, оксид алюминия, силикат и/или алюминат
кальция.

3. Кристаллизатор по п.1 или 2, в котором слой диоксида кремния находится между
поверхностным покрытием и стенками поверхностей, образующих внутренний объем
кристаллизатора.

20 4. Кристаллизатор по п.1, в котором слой диоксида кремния находится у
поверхности стенок основного корпуса на стороне, противоположной стороне,
образующей внутренний объем.

5. Кристаллизатор по п.1, в котором, по меньшей мере, 50% по весу частиц карбида
кремния имеют размер больше чем 200 мкм.

25 6. Кристаллизатор по п.1, в котором частицы диоксида или нитрида кремния имеют
размер меньше чем 10 мкм.

7. Способ изготовления кристаллизатора для обработки расплавленного кремния,
имеющего основной корпус с поверхностью основания и боковыми стенками,
30 образующими внутренний объем, причем основной корпус содержит, по меньшей
мере, 65% по весу карбида кремния, от 12 до 30% по весу компонента, выбранного из
группы, в которую входят диоксид или нитрид кремния, и имеет, по меньшей мере,
одно покрытие из диоксида и/или нитрида кремния, по меньшей мере, на
поверхностях, образующих внутренний объем кристаллизатора, причем указанный
35 способ включает в себя следующие операции:

а) формование основного корпуса с поверхностью основания и боковыми
стенками, образующими внутренний объем,

б) сушка основного корпуса,

40 в) выдержка основного корпуса и

д) формирование покрытия из диоксида и/или нитрида кремния, по меньшей мере,
на поверхностях, образующих внутренний объем кристаллизатора.

8. Способ по п.7, в котором операции в) и д) проводят одновременно путем
выдержки основного корпуса в окисляющей или азотирующей газовой среде.

45 9. Способ по п.7, в котором операция д) предусматривает нанесение покрытия ранее
операции выдержки основного корпуса.

50