

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 mars 2012 (01.03.2012)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/025905 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C03B 11/00 (2006.01) C03B 29/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2011/053748

(22) Date de dépôt international :  
26 août 2011 (26.08.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1056804 27 août 2010 (27.08.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue  
Leblanc Bâtiment, Le Ponant D, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HUGUET,  
Charles [FR/FR]; 6 rue Manin, F-75019 Paris (FR).  
FLAHAUT, Emmanuel [FR/FR]; Arvey le Haut,  
F-73190 Puygros (FR). LIGNIER, Hélène [FR/FR]; 500  
Chemin de Perthuis, F-38380 Saint Laurent Du Pont  
(FR).

(74) Mandataire : LE COUPANEC, Pascale; Nony, 3 rue de  
Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : CRUCIBLE FOR SOLIDIFYING A SILICON INGOT

(54) Titre : CREUSET POUR LA SOLIDIFICATION DE LINGOT DE SILICIUM

(57) Abstract : The present invention relates to a crucible that can be used for solidifying a silicon ingot from molten silicon, characterized in that same is at least partially coated on the inner surface thereof with at least one layer consisting of a material produced by thermal decomposition of polysilazane(s), said layer having a shear strength greater than 1 Pa and no higher than 500 MPa, and being in the form of a stack of adjoining layers of non-contiguous tiles. The invention also relates to a method for preparing such crucibles.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un creuset utile pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fondu, caractérisé en ce qu'il est revêtu au moins partiellement sur sa surface interne d'au moins une couche formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s), ladite couche présentant une résistance au cisaillement supérieure à 1 Pa et inférieure ou égale à 500 MPa, et se présentant sous la forme d'un empilement de strates contiguës de tuiles non jointives. Elle vise en outre un procédé de préparation de tels creusets.



WO 2012/025905 A1

Creuset pour la solidification de lingot de silicium

La présente invention se rapporte à un creuset utile pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium à l'état fondu.

5 Elle concerne également un procédé de préparation d'un tel creuset ainsi que l'utilisation d'un tel creuset pour le traitement du silicium à l'état fondu.

Les creusets selon l'invention sont notamment utilisables dans des procédés de fusion et de solidification de silicium, à des fins par exemple d'obtention de silicium de haute pureté pour des applications dans la génération d'énergie photovoltaïque.

10

Les cellules photovoltaïques sont, pour l'essentiel, fabriquées à partir de silicium mono- ou poly-cristallin, obtenu à partir de la solidification de silicium liquide dans des creusets. Ce sont les plaquettes découpées dans le lingot formé au sein du creuset qui servent de base à la fabrication des cellules.

15

Les creusets considérés pour la croissance du lingot sont généralement des creusets en silice, revêtus d'une couche de nitrure de silicium oxydé pour éviter l'adhérence du lingot au creuset après solidification.

20

Plus précisément, ce comportement anti-adhérent repose pour l'essentiel sur la présence de nitrure de silicium,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , à l'état de poudres oxydées, en surface des parois internes des creusets auxquelles adhère le silicium au cours de son refroidissement. En refroidissant, le lingot de silicium se détache de ces parois par rupture cohésive au sein de la couche de nitrure de silicium, relaxant ainsi les contraintes mécaniques issues de la différence de coefficients d'expansion thermique.

25

Toutefois, cette technique ne permet pas de prévenir une contamination du silicium par les impuretés présentes dans la poudre de nitrure de silicium. Pour des raisons évidentes, cette contamination, susceptible d'exister au niveau des zones du lingot de silicium formées au contact direct ou avoisinant des parois du creuset, rend le lingot en partie impropre à un usage en applications photovoltaïques.

30

Il demeure donc à ce jour un besoin pour des creusets de solidification permettant de détacher facilement le lingot de silicium après son refroidissement, tout en limitant la contamination de ce lingot par le revêtement anti-adhérent.

Il demeure également un besoin de tels creusets de solidification qui soient, en outre, réutilisables.

La présente invention vise précisément à proposer de nouveaux creusets utiles pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fondu, satisfaisant à ces  
5 besoins.

Les inventeurs ont, en effet, découvert que ces problèmes peuvent être résolus en formant en surface des parois internes d'un creuset conventionnel un revêtement à base de polysilazane constitué d'un empilement de tuiles non jointives, présentant une résistance au cisaillement particulière.

10 Un lingot de silicium formé au contact de cet empilement s'en détache pour l'essentiel, par rupture cohésive à l'intérieur dudit empilement.

Le polysilazane a déjà été retenu comme matériau pour renforcer la résistance à l'oxydation de certains substrats carbonés. Toutefois, les procédés proposés pour sa mise en œuvre consistent en la formation, sur la surface du matériau à traiter, d'une  
15 monocouche dérivant de la décomposition thermique par pyrolyse du polysilazane préalablement déposé (EP 0 411 611 et Journal of the European Ceramic Society, 16 (1996), 1115-1120).

Toutefois, la structure spécifique obtenue dans le cadre de l'invention, à savoir une couche organisée sous la forme d'une superposition de plusieurs strates, chaque strate  
20 étant formée de tuiles non jointives et non superposées, n'y est pas réalisée.

Ainsi, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects, un creuset utile pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fondu, caractérisé en ce qu'il est revêtu au moins partiellement sur sa surface interne d'au moins une couche formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s),  
25 ladite couche présentant une résistance au cisaillement supérieure à 1 Pa et inférieure ou égale à 500 MPa et se présentant sous la forme d'un empilement de strates contigües de tuiles non jointives.

Plus particulièrement, ladite couche possède une structure stratifiée, chaque strate étant formée de tuiles non jointives et non superposées.

30 Ainsi, la couche dérivant de la décomposition thermique de polysilazane possède une architecture stratifiée, au regard du fait qu'elle est formée d'au moins deux,

voire de plusieurs strates superposées et disposées parallèlement à la surface interne traitée dudit creuset, chaque strate étant formée de tuiles non jointives.

C'est au regard de cette superposition de strates et de la structure particulière de chaque strate formée d'un assemblage de tuiles non jointives et non superposées, que la  
5 couche considérée selon l'invention présente l'aspect d'un empilement de tuiles.

A des fins de simplification, une couche conforme à l'invention pourra également être désignée dans le texte comme étant « un empilement de strates », chaque strate étant formée de tuiles non jointives, voire plus simplement « un empilement de tuiles », ou encore « un empilement ».

10 Selon un mode de réalisation, l'empilement conforme à l'invention peut comprendre de 2 à 100 strates de tuiles, lesdites strates étant superposées et contigües.

Au sens de l'invention, le terme « contigu » signifie que les strates en question sont accolées et attenantes.

Avantageusement, la présence de plus de trois strates de tuiles contigües au  
15 sein de l'empilement selon l'invention permet d'obtenir un creuset qui soit réutilisable tel quel, c'est-à-dire sans devoir mettre en œuvre des étapes de traitement préalables avant réutilisation.

Une telle structure stratifiée permet en outre de répartir de façon plus homogène la contrainte développée dans les multiples interfaces au cours notamment du  
20 refroidissement du lingot de silicium.

Les polysilazanes sont des polymères organosiliciés dont le squelette principal consiste en un enchaînement d'atomes de silicium et d'azote.

Ces polymères sont déjà proposés à titre de matériaux pro-céramiques au  
25 regard de leur aptitude à former par décomposition thermique un matériau céramique composé principalement d'atomes de silicium, de carbone et d'azote.

De tels composés sont notamment déjà mis en œuvre à des fins de formation en surface de substrats divers tels que par exemple en graphite ou en silice, d'un revêtement doté de propriétés anti-oxydantes et d'étanchéité.

30 Contre toute attente, les inventeurs ont constaté que ce type de polymères s'avère particulièrement avantageux pour accéder à une couche se présentant sous la forme d'un empilement de tuiles non jointives apte, d'une part, à manifester des propriétés

anti-adhérentes à l'égard du silicium solide et, d'autre part, à garantir un niveau de pureté accru au lingot de silicium correspondant.

Comme cela ressort des exemples de réalisation figurant ci-après, les creusets selon l'invention permettent un détachement aisé des lingots de silicium solidifiés, et ce en amoindrissant significativement leur pollution par le revêtement anti-adhésif.

Ils peuvent en outre être réutilisés un grand nombre de fois sans altérer leurs propriétés et s'avèrent, à ce titre, particulièrement avantageux au niveau industriel.

Les propriétés anti-adhésives des creusets selon l'invention sont notamment obtenues *via* la présence de la couche poreuse oxydée dont la cinétique de désoxydation est suffisamment lente pour éviter l'infiltration du silicium liquide dans la couche jusqu'au contact avec le substrat, et donc permettre son détachement du substrat.

La durée de vie des creusets selon l'invention dépendra en particulier du nombre de strates de tuiles contiguës présentes dans l'empilement, et sera d'autant plus élevée que ce nombre sera important.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention vise à proposer un procédé de préparation d'un creuset tel que défini précédemment, comprenant au moins la formation de ladite couche *via* (a) la formation d'une première strate de tuiles par (i) mise en contact de la surface interne dudit creuset, avec une solution comprenant au moins un polysilazane, (ii) condensation-réticulation dudit polysilazane, (iii) pyrolyse sous atmosphère et température contrôlées et, éventuellement, (iv) recuit d'oxydation, suivie de (b) la formation d'au moins une nouvelle strate de tuiles, contiguë à la strate formée en étape (a), par reproduction des étapes (i) à (iii) et, éventuellement, (iv), ledit procédé étant caractérisé en ce que la pyrolyse de l'étape (iii) dudit procédé est réalisée à un palier de température réalisé à une température d'au moins 1000 °C pendant au moins 1 heure.

Pour des raisons évidentes, le nombre total de strates dans l'empilement conforme à l'invention dépendra du nombre de répétition de l'étape (b) indiquée précédemment. Ce nombre de strates pourra ainsi être ajusté au regard de l'épaisseur de l'empilement recherchée et des propriétés souhaitées.

La présente invention concerne également, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'un creuset tel que défini précédemment, pour la solidification dirigée de silicium.

Comme indiqué précédemment, les creusets selon l'invention sont revêtus au moins partiellement sur leur surface interne d'au moins une couche formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s), avec ladite couche se présentant sous la forme d'un empilement de tuiles non jointives, et présentant une résistance au cisaillement particulière.

Au sens de l'invention, l'expression « surface interne » entend désigner la surface externe des parois définissant le volume intérieur du creuset. Le « volume intérieur du creuset » désigne, au sens de l'invention, le volume défini par la surface de fond et les parois latérales du corps de base du creuset.

Le matériau formant la couche conforme à l'invention dérive de la décomposition thermique de polysilazane(s).

Les polysilazanes convenant à l'invention peuvent être représentés par la formule suivante  $-(\text{SiR}'\text{R}''-\text{NR}''')_n-(\text{SiR}^*\text{R}^{**}-\text{NR}^{***})_p-$ , dans laquelle R', R'', R''', R\*, R\*\* et R\*\*\* représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, vinyle ou (trialkoxysilyl)alkyle substitué ou non-substitué, n et p ayant des valeurs telles que le polysilazane présente un poids moléculaire moyen allant de 150 à 150 000 g/mol.

De tels polysilazanes sont notamment décrits dans le document US 2009/0286086.

Le matériau formant la couche conforme à l'invention peut être à base de carbure de silicium SiC, de nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et/ou d'oxycarbonitrure de silicium.

Par oxycarbonitrure de silicium, on entend désigner les composés de formule générale Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>C<sub>w</sub>, tels que par exemple ceux décrits dans US 5,438,025, comme par exemple SiNCO<sub>2</sub> ou Si N<sub>0,52</sub> O<sub>1,45</sub> C<sub>0,32</sub>.

Plus particulièrement, le matériau formant la couche conforme à l'invention dérive d'un traitement thermique de type pyrolyse, d'un polysilazane.

Via l'ajustement des conditions de pyrolyse, en terme de palier de température, de vitesse et de maintien en température et/ou de nature de l'atmosphère considérée lors de la pyrolyse, par exemple argon ou azote, il s'avère possible d'une part d'accéder à des matériaux de composition particulière pour une strate donnée et donc de réaliser un empilement de strates de tuiles de nature chimique identique ou non et, d'autre part, de moduler l'organisation structurale de chacune des strates.

C'est précisément à travers cette modulation en termes de composition et/ou d'organisation structurale du matériau formant chaque strate de tuiles qu'il s'avère possible de parvenir aux propriétés requises, en terme de résistance au cisaillement de la couche conforme à l'invention.

5 Il est à noter que l'ajustement des conditions de pyrolyse en terme de vitesse en température, plus précisément en terme de vitesse de chauffe, n'influe pas sur la perte de masse et par conséquent sur le retrait de la couche et sur la formation des tuiles.

Les tuiles de l'empilement conforme à l'invention peuvent être en carbure de silicium SiC, en nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en un mélange de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, voire en  
10 oxycarbonitrure de silicium SiCNO.

Selon un mode de réalisation, les tuiles formant l'ensemble des strates constituant la dite couche peuvent être en un même matériau.

Selon un autre mode de réalisation, les tuiles formant l'ensemble des strates constituant la dite couche peuvent être constituées de deux matériaux différents. Dans ce  
15 second mode de réalisation, les tuiles peuvent avoir des compositions différentes d'une strate à une autre, au regard par exemple de conditions différentes retenues pour former chacune des strates correspondantes.

L'empilement des strates de tuiles non jointives peut être réalisé à partir de toute technique connue de l'homme du métier, et notamment par dépôt chimique en phase  
20 vapeur (CVD) ou par trempage, et plus particulièrement celles décrites dans la publication Bill *et al.* (J. of the European Ceramic Soc., vol. 16, 1996 : 1115).

Les caractéristiques morphologiques des tuiles obtenues selon l'invention dépendront également bien entendu des conditions de leur formation, et en particulier de la nature de la solution de dépôt ainsi que des paramètres retenus pour le traitement  
25 thermique et en particulier de la température.

De façon générale, l'épaisseur de chacune des strates de tuiles formant l'empilement conforme à l'invention peut être comprise entre 0,2 et 50 µm, en particulier entre 1 et 50 µm, par exemple entre 0,5 et 20 µm, par exemple entre 1 et 5 µm.

Quant à l'épaisseur de l'empilement conforme à l'invention, elle peut être  
30 comprise entre 10 et 500 µm, en particulier entre 20 et 500 µm, par exemple entre 30 et 400 µm, de préférence entre 50 et 200 µm.

L'espacement latéral entre deux tuiles peut être compris entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ , en particulier être de moins de 5  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

La dimension latérale des tuiles peut être comprise entre 4  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ , par exemple entre 10  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ .

5 L'épaisseur et la dimension latérale des tuiles ainsi que l'espacement latéral entre deux tuiles peuvent être déterminés de façon conventionnelle par microscopie électronique à balayage (MEB).

Une tuile est caractérisée par une dimension d'épaisseur inférieure à sa dimension latérale (longueur, largeur, diamètre).

10 Selon l'invention, le rapport dimension latérale/épaisseur des tuiles peut être compris entre 1,2 et 200.

La couche se présentant sous la forme d'un empilement de tuiles non jointives conforme à l'invention est également caractérisée par sa résistance au cisaillement, qui doit être supérieure à 1 Pa et inférieure ou égale à 500 MPa.

15 Au sens de l'invention, la « résistance au cisaillement » d'une couche entend désigner la résistance mécanique à une contrainte développée dans le plan de la couche.

Elle s'oppose à une résistance à une traction qui serait en revanche la résistance à une contrainte développée perpendiculairement au plan de la couche d'empilement.

20 Ce paramètre de résistance au cisaillement peut être déterminé par toute technique conventionnelle connue de l'homme du métier, et notamment par la mesure définie dans la norme ASTM D1002, par exemple grâce à la machine eXpert 2611 du fabricant ADMET.

25 La couche conforme à l'invention ne doit pas être sujette à un phénomène de désagrégation ni d'effritement lors de simples manipulations du creuset. De même, elle ne doit pas être altérée par les contraintes induites lors de la fusion de la charge de silicium, notamment celles induites par la convection naturelle.

Ainsi, la couche conforme à l'invention présente une résistance au cisaillement supérieure à 1 Pa, par exemple supérieure à 10 kPa, notamment supérieure à 50 kPa.

30 Par ailleurs, la couche conforme à l'invention doit également présenter une résistance au cisaillement inférieure à la contrainte induite par la différence de dilatation thermique entre le silicium en cours de solidification et le substrat du creuset.



De préférence, la couche conforme à l'invention présente une résistance au cisaillement inférieure à la contrainte critique en cisaillement du silicium, c'est-à-dire inférieure à la contrainte minimale qui favorise l'apparition des dislocations du silicium lorsque celui-ci est dans son domaine de plasticité.

5            Cela permet en effet de faciliter notamment le détachement du lingot de silicium au cours de son refroidissement au sein du creuset, et de limiter également l'apparition de défauts, en particulier de dislocations.

            En particulier, la couche conforme à l'invention peut présenter une résistance au cisaillement inférieure ou égale à 300 MPa, par exemple inférieure ou égale à 200 MPa,  
10            par exemple inférieure ou égale à 100 MPa, par exemple inférieure ou égale à 5 MPa.

            L'invention peut être avantageusement réalisée sur tout type de creuset conventionnel, et par exemple sur des creusets constitués d'un substrat céramique dense, par exemple en carbure de silicium SiC, en nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou en silice SiO<sub>2</sub>, ou  
15            d'un substrat poreux, par exemple en graphite.

            De préférence, on choisira un substrat en graphite, et notamment en graphite isostatique, pyrolytique, vitreux, fibreux, composite carbone-carbone ou flexible qui présentent avantageusement une bonne résistance à la température.

            Selon un mode de réalisation, notamment lorsque le substrat utilisé est poreux,  
20            le creuset peut comprendre en outre au moins partiellement sur sa surface interne une couche isolante intermédiaire.

            Cette couche isolante intermédiaire est alors localisée entre la surface interne du creuset et la couche de revêtement conforme à l'invention, c'est à dire formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s).

25            Une telle couche isolante intermédiaire est destinée à isoler ledit substrat de la couche du revêtement.

            Comme il ressort de ce qui suit, cette couche est généralement formée, au moins partiellement, en surface interne dudit creuset préalablement à la formation de la couche formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s)  
30            conforme à l'invention.

Cette couche isolante intermédiaire apposée en surface du matériau formant ledit creuset pourra notamment être une couche dense et continue de céramique apte à assurer un comportement barrière, voire antioxydant.

De telles couches isolantes sont bien connues de l'homme du métier.

5            Selon un mode de réalisation, cette couche isolante intermédiaire peut être formée d'au moins deux matériaux distincts, constituant alternativement cette couche isolante.

             En particulier, le premier type de l'un des matériaux peut être formé majoritairement, voire uniquement, de silice  $\text{SiO}_2$ , et l'autre matériau peut être formé  
10            majoritairement, voire uniquement, de carbure de silicium  $\text{SiC}$ .

             Comme indiqué précédemment, les creusets conformes à l'invention peuvent être notamment obtenus au moyen d'un procédé de préparation comprenant au moins la formation de ladite couche *via* (a) la formation d'une première strate de tuiles par (i) mise en contact de la surface interne dudit creuset, avec une solution comprenant au moins un  
15            polysilazane, (ii) condensation-réticulation dudit polysilazane, (iii) pyrolyse sous atmosphère et température contrôlées et, éventuellement, (iv) recuit d'oxydation, suivie de (b) la formation d'au moins une nouvelle strate de tuiles contigüe à la strate formée en étape (a), par reproduction des étapes (i) à (iii) et, éventuellement, (iv), ledit procédé étant caractérisé en ce que la pyrolyse de l'étape (iii) dudit procédé est réalisée à un palier de  
20            température réalisé à une température d'au moins 1000 °C pendant au moins 1 heure.

             Selon un mode de réalisation, un procédé conforme à l'invention peut comprendre une étape préalable de formation d'une couche isolante intermédiaire sur la surface interne dudit creuset.

25            Pour des raisons évidentes, le nombre de strates de tuiles dans la couche conforme à l'invention dépendra du nombre de répétitions des étapes (a) et (b).

             Selon un mode de réalisation, l'empilement conforme à l'invention peut comprendre de 2 à 100 strates formées de tuiles, ces strates étant superposées et contigües.

             Selon un mode de réalisation, l'une des étapes (a) ou (b) est réalisée sous atmosphère réactive à l'égard du matériau dérivant du polysilazane, par exemple sous  
30            azote ou sous air, et l'autre étape sous atmosphère inerte, par exemple sous argon.

             Il en découle la formation de deux matériaux distincts, par exemple tels que définis précédemment.

La solution de polysilazane peut être déposée par toute technique conventionnelle connue de l'homme du métier, et par exemple être déposée par trempage, par tournage, par pistoléage ou encore à l'aide d'un pinceau.

5 L'utilisation d'une phase liquide permet de réaliser un dépôt présentant un très bon état de surface.

Selon un mode de réalisation, la solution comprenant au moins un polysilazane peut comprendre également un solvant, par exemple un solvant anhydre aprotique, et un initiateur de polymérisation, par exemple de type peroxyde organique.

10 A titre de solvant anhydre aprotique, on peut notamment citer le toluène, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et le dibutyléther.

A titre d'initiateur de polymérisation, on peut notamment citer le peroxyde de dicumyle, le diperoxyester et le peroxycarbonate.

15 Les caractéristiques morphologiques des tuiles obtenues selon l'invention dépendent notamment de la viscosité de la solution de polysilazane déposée, et par conséquent notamment de la concentration volumique en polysilazane dans cette solution.

De préférence, la solution de polysilazane utilisée selon l'invention comprend de 5 à 90 % en volume, en particulier de 10 à 70 % en volume, par exemple de 10 à 50 % en volume, par exemple de 20 à 50 % en volume de polysilazane(s).

20 Cette solution peut également comprendre en outre des poudres de carbure de silicium et/ou des poudres de nitrure de silicium et/ou des poudres de silicium.

L'ajout de telles poudres permet avantageusement d'ajuster la viscosité de la solution de polysilazane, et de mieux contrôler ainsi la morphologie des strates de tuiles de l'empilement conforme à l'invention.

25 L'étape de pyrolyse est réalisée sous atmosphère contrôlée, par exemple sous une atmosphère constituée d'argon, d'azote ou d'air, de préférence d'argon.

Une étape additionnelle de recuit d'oxydation sous air peut être également réalisée.

30 Cette étape de recuit présente un intérêt tout particulier lorsque l'étape de pyrolyse est réalisée sous une atmosphère constituée d'argon, d'azote ou d'ammoniaque. Le matériau obtenu est en effet alors soit du SiC, soit du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, soit un matériau de

composition intermédiaire et il est peut être avantageux de l'oxyder pour accroître sa résistance au cisaillement.

Cette étape de recuit s'avère en outre avantageuse pour renforcer la résistance au cisaillement d'un empilement de couches de tuiles obtenues par pyrolyse réalisée sous une atmosphère constituée d'argon et/ou d'azote.

Toutefois, il est à noter que même en l'absence d'une étape de recuit d'oxydation, la résistance au cisaillement d'un tel empilement de couches de tuiles, est déjà supérieure à 1 Pa et inférieure ou égale à 500 MPa.

Lorsque l'étape de pyrolyse est réalisée sous une atmosphère constituée d'air, l'étape de recuit possède un intérêt moindre puisque le matériau obtenu est déjà oxydé à l'issue de la pyrolyse.

Le procédé selon l'invention permet de limiter, voire d'éviter, la contamination du lingot de silicium, et d'obtenir ainsi des lingots de silicium de plus grande pureté par rapport à ceux obtenus jusqu'à ce jour, et ce tout en mettant en œuvre des techniques de dépôts conventionnelles et peu coûteuses.

Ainsi, la pureté moyenne des revêtements obtenus à partir de solutions de polysilazane est supérieure à 99,5 % en poids, voire à 99,996 % en poids, soit bien supérieure à celle des revêtements obtenus à partir de poudres, par exemple de poudres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui présentent des puretés de l'ordre de 98 %, voire de 99,96 % ou même inférieures à 98 %, voire à 99,96 %.

L'invention pourra être mieux comprise à l'examen du dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 représente de façon schématique une vue de côté d'un creuset selon l'invention, et

- la figure 2 représente de façon schématique une vue de dessus d'un creuset selon l'invention.

Comme cela ressort de ces Figures, le creuset (1) est revêtu sur sa surface interne (2) d'une couche (3) formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s).

Cette couche (3) se présente sous la forme d'un empilement de tuiles non jointives (4), ce qui lui donne un aspect craquelé sur sa surface supérieure représenté en Figure 2.

Plus précisément, cet empilement comprend plusieurs strates de tuiles  
5 contiguës (4a) et (4b), chaque strate étant formée de tuiles non jointives et non superposées.

La rupture de l'empilement se produit par cisaillement au sein du matériau (5) qui assure la liaison entre les tuiles (4) dans la couche (3).

10 EXEMPLES :

Les exemples qui suivent sont réalisés avec différents types de creuset.

Au cours des différentes étapes du procédé de revêtement, le creuset à traiter est plongé dans les différentes solutions décrites ci-après à l'aide d'une nacelle et de  
pincettes.

15

Exemple 1 :

Le creuset utilisé est un creuset en graphite 2020PT<sup>TM</sup> de la société CARBONE LORRAINE ayant un diamètre externe de 50 mm, un diamètre intérieur de 30 mm et une hauteur de 50 mm, qui est préalablement nettoyé à l'acétone avant d'être  
20 mis en œuvre et recouvert, au cours de la fusion du silicium, par un couvercle en silice.

La surface du creuset à traiter selon l'invention est, en outre, au préalable revêtue d'une couche continue dense isolante en SiC d'environ 6 µm d'épaisseur, selon le protocole décrit dans la publication Bill *et al.* (J. of the European Ceramic Soc., vol. 16, 1996 : 1115) citée ci-dessus. Le graphite du creuset est ainsi infiltré sur une profondeur  
25 d'environ 50 µm.

Une couche multi-strates selon l'invention ou encore un empilement de tuiles non jointives selon l'invention a été formé sur ce creuset, selon le protocole suivant.

Chaque strate de tuiles est formée par trempage à partir d'une solution contenant 30 % en volume de polysilazane (Ceraset PSZ20<sup>TM</sup> de la société CLARIANT)  
30 dans du toluène, cette solution comprenant en outre 0,1 % en poids de peroxyde de dicumyl (Luperox DC) à titre d'initiateur de polymérisation.

Pour se faire, le creuset est plongé dans cette solution en suivant trois cycles de trempages de 5 minutes, chaque cycle de trempage étant suivi d'un recuit de polymérisation à 200°C pendant 2h, puis d'une pyrolyse pendant deux heures à 1400 °C, le tout sous azote, puis d'un recuit d'oxydation sous air pendant deux heures à 1000 °C.

- 5                    On obtient ainsi un empilement de tuiles non jointives d'épaisseur comprise entre 180 à 200  $\mu\text{m}$  qui est constitué de strates de tuiles d'épaisseur variable, comprise entre 13 et 28  $\mu\text{m}$ .

Le creuset selon l'invention ainsi formé est testé comme suit :

- 10                    70 g de silicium solide sont ensuite placés manuellement et très délicatement dans le creuset résultant, puis fondus selon le cycle suivant : montée en température à une vitesse de 200 °C par heure jusqu'à 1000 °C sous vide primaire, suivi d'un palier d'une durée d'une heure avec introduction d'une atmosphère d'argon statique, puis montée en température à une vitesse de 150 °C par heure jusqu'à 1500 °C et maintien à cette  
15 température pendant 4 heures, et enfin descente à une vitesse de 50 °C par heure jusqu'à 1200 °C, puis maintien à cette température pendant 1 heure.

Le refroidissement s'effectue ensuite librement jusqu'à température ambiante.

Après refroidissement, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention par rupture cohésive à l'intérieur du revêtement.

- 20                    La pureté du revêtement utilisé dans le creuset va se retrouver dans le lingot de silicium. On obtient du silicium pur à plus de 99,6 %, voire à plus de 99,996 %.

La pureté a été appréciée par la technologie GDMS (Glow-Discharge Mass Spectrometry).

- 25                    Exemple 2 :

Le creuset utilisé est identique au creuset décrit dans l'exemple 1.

- Toutefois, la surface du creuset à traiter selon l'invention est au préalable revêtue d'une couche continue dense isolante en SiC d'environ 45 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, recouverte d'une couche isolante de SiO<sub>2</sub> d'environ 4 $\mu\text{m}$ , obtenue par infiltration réactive  
30 selon le protocole décrit dans la publication Israel *et al.* (J. of the European Ceramic Soc., vol 31, (2011), 2167-2174).

Un empilement de tuiles non jointives selon l'invention a été formé en surface de la couche intermédiaire de SiO<sub>2</sub> selon le protocole décrit dans l'exemple 1.

Le creuset selon l'invention ainsi formé, et testé selon le protocole décrit dans l'exemple 1, s'avère apte à former des lingots de silicium de pureté supérieure à 99,996 %.

5

Exemple 3 :

Le creuset utilisé est un creuset en silice vitreuse fabriqué par la société MondiaQuartz ayant un diamètre externe de 50 mm, un diamètre intérieur de 30 mm et une hauteur de 50 mm, il est préalablement nettoyé à l'acétone avant d'être mis en œuvre.

10 Un empilement de tuiles non jointives selon l'invention a été formé selon le protocole décrit dans l'exemple 1.

Le creuset selon l'invention ainsi formé, et testé selon le protocole décrit dans l'exemple 1, s'avère également propice à former des lingots de silicium très purs.

15 Exemple 4 :

Le creuset utilisé est un creuset en graphite 2020PT<sup>TM</sup> de la société CARBONE LORRAINE ayant un diamètre externe de 50 mm, un diamètre intérieur de 30 mm et une hauteur de 50 mm, il est préalablement nettoyé à l'acétone puis dégazé sous vide primaire à 50°C pendant 30 minutes, avant d'être mis en œuvre.

20 Sa surface est préalablement revêtue d'une couche continue dense isolante en SiC d'environ 14 µm d'épaisseur, selon le protocole décrit dans la publication Bill et *al.* (J. of the European Ceramic Soc., vol 16, 1996 : 1115) citée ci-dessus. Le graphite du creuset est ainsi infiltré sur une profondeur d'environ 450 µm.

25 Un empilement de strates minces selon l'invention a été formé sur ce creuset, selon le protocole suivant.

La couche selon l'invention est réalisée à partir d'une solution contenant 30 % en volume de polysilazane (Ceraset PSZ20<sup>TM</sup> de la société CLARIANT) dans du toluène, cette solution comprenant en outre 0,1 % en poids de peroxyde de dicumyl (Luperox DC) à titre d'initiateur de polymérisation.

30 Plus précisément, le creuset est plongé à l'aide d'une nacelle et de pinces dans cette solution puis il est sorti du bain lentement, et le liquide en excès est évacué par

gravité. Le trempage est suivi d'une étape de polymérisation sous argon pendant une heure à 150°C puis d'une pyrolyse sous argon pendant deux heures à 1000°C.

Cette séquence d'étapes, trempage/polymérisation/pyrolyse sous argon, est répétée à huit reprises, puis le creuset ainsi revêtu subit un recuit d'oxydation sous air pendant deux heures à 1000°C.

On obtient ainsi une couche d'épaisseur comprise entre 60 et 95 µm, qui est constituée d'un empilement de strates, chaque strate étant formée de tuiles d'épaisseur variable, comprise entre 3 et 12 µm.

10 Le creuset selon l'invention ainsi formé est testé comme suit :

70 g de silicium de qualité électronique sont ensuite déposés manuellement très délicatement dans le creuset résultant. Le silicium est ensuite fondu en suivant le cycle suivant : montée en température à une vitesse de 200 °C par heure jusqu'à 1000 °C sous vide primaire, suivi d'un palier d'une durée d'une heure avec introduction d'une atmosphère d'argon statique, puis montée en température à une vitesse de 150 °C par heure jusqu'à 1500 °C et maintien à cette température pendant 4 heures, et enfin descente à une vitesse de 50 °C par heure jusqu'à 1200 °C.

Le refroidissement s'effectue ensuite librement jusqu'à température ambiante.

Après refroidissement, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention après quelques chocs sur son pourtour majoritairement par rupture cohésive à l'intérieur du revêtement.

#### Exemple 5 :

Le creuset utilisé est un creuset en silice vitreuse fabriqué par la société MondiaQuartz ayant un diamètre externe de 50 mm, un diamètre intérieur de 45 mm et une hauteur de 50 mm, il est préalablement nettoyé à l'acétone avant d'être mis en œuvre.

Un empilement de couches minces selon l'invention a été formé sur ce creuset, à partir d'une solution contenant 50 % en volume de polysilazane (Ceraset PSZ20<sup>TM</sup> de la société CLARIANT) dans du dibutyl-éther anhydre (Sigma Aldrich).

Plus précisément, le creuset est plongé à l'aide d'une nacelle et de pinces dans cette solution puis il est sorti du bain lentement, et le liquide en excès est évacué par



gravité. Le trempage est suivi d'une étape de polymérisation sous argon pendant deux heures à 200°C puis d'une pyrolyse sous argon pendant deux heures à 1000°C.

Cette séquence d'étapes, trempage/polymérisation/pyrolyse sous argon, est répétée à douze reprises, puis le creuset ainsi revêtu subit un recuit d'oxydation sous air pendant deux heures à 1000°C.

On obtient ainsi une couche d'épaisseur comprise entre 65 et 110 µm, qui est constituée d'un empilement de strates, chaque strate étant formée de tuiles d'épaisseur variable, comprise entre 1 et 10 µm.

10 Le creuset selon l'invention ainsi formé est testé comme suit :

72 g de silicium de qualité électronique sont ensuite déposés manuellement très délicatement dans le creuset résultant. Le silicium est ensuite fondu en suivant le cycle suivant : montée en température à une vitesse de 200 °C par heure jusqu'à 1000 °C sous vide primaire, suivi d'un palier d'une durée d'une heure avec introduction d'une atmosphère d'argon statique, puis montée en température à une vitesse de 150 °C par heure jusqu'à 1500 °C et maintien à cette température pendant 4 heures, et enfin descente à une vitesse de 50 °C par heure jusqu'à 1200 °C.

Le refroidissement s'effectue ensuite librement jusqu'à température ambiante.

Après refroidissement, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention après quelques chocs sur son pourtour majoritairement par rupture cohésive à l'intérieur du revêtement.

#### Exemple 6 :

Le creuset utilisé est un creuset en graphite R6510<sup>TM</sup> fabriqué par la société SGL-Carbon ayant un diamètre externe de 50 mm, un diamètre intérieur de 40 mm et une hauteur de 50 mm.

Sa surface est revêtue d'une couche continue dense isolante en SiC d'environ 70 µm d'épaisseur, obtenue par réaction chimique en phase vapeur (CVD). La couche de SiC est préalablement oxydée par un recuit à 1200°C sous air pendant 5h.

30 Un empilement de couches minces selon l'invention a été formé sur ce creuset, à partir d'une solution contenant 50 % en volume de polysilazane (Ceraset PSZ20<sup>TM</sup> de la société CLARIANT) dans du dibutyl-éther anhydre (Sigma Aldrich).

Plus précisément, le creuset est plongé à l'aide d'une nacelle et de pinces dans cette solution puis il est sorti du bain lentement, et le liquide en excès est évacué par gravité. Le trempage est suivi d'une étape de polymérisation sous air pendant deux heures à 200°C puis d'une pyrolyse sous air pendant deux heures à 1000°C.

5 Cette séquence d'étapes, trempage/polymérisation/pyrolyse sous air, est répétée à dix reprises.

On obtient ainsi une couche d'épaisseur comprise entre 60 et 90  $\mu\text{m}$ , qui est constituée d'un empilement de strates, chaque strate étant formée de tuiles d'épaisseur variable, comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

10

Le creuset selon l'invention ainsi formé est testé comme suit :

72 g de silicium de qualité électronique sont ensuite déposés manuellement très délicatement dans le creuset résultant. Le silicium est ensuite fondu en suivant le cycle suivant : montée en température à une vitesse de 200 °C par heure jusqu'à 1000 °C sous  
15 vide primaire, suivi d'un palier d'une durée d'une heure avec introduction d'une atmosphère d'argon statique, puis montée en température à une vitesse de 150 °C par heure jusqu'à 1500 °C et maintien à cette température pendant 4 heures, et enfin descente à une vitesse de 50 °C par heure jusqu'à 1200 °C.

Le refroidissement s'effectue ensuite librement jusqu'à température ambiante.

20 Après refroidissement, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention après quelques chocs sur son pourtour majoritairement par rupture cohésive à l'intérieur du revêtement.

#### Exemple 7 :

25 Le creuset utilisé est un creuset en silice vitreuse fabriqué par la société MondiaQuartz ayant un diamètre externe de 50 mm, un diamètre intérieur de 45 mm et une hauteur de 50 mm, il est préalablement nettoyé à l'acétone avant d'être mis en œuvre.

Un empilement de couches minces selon l'invention a été formé sur ce creuset, à partir d'une solution contenant 80 % en volume de polysilazane (Ceraset PSZ20<sup>TM</sup> de la  
30 société CLARIANT) dans du dibutyl-éther anhydre (Sigma Aldrich).

Dans le cas de ce mode de réalisation, les solutions de polysilazanes sont appliquées sur le creuset par pulvérisation par pistolétage. Le pistolétage est suivi d'une

étape de polymérisation sous air pendant trente minutes à 500°C sur une plaque chauffante.

Cette séquence pistolétage/polymérisation à 500°C est répétée à six reprises, puis le creuset ainsi revêtu subit une étape de pyrolyse à 1000°C pendant une heure sous azote.

Cette séquence d'étapes est répétée à quatre reprises.

Le creuset selon l'invention ainsi formé est testé comme suit :

72 g de silicium de qualité électronique sont ensuite déposés manuellement très délicatement dans le creuset résultant. Le silicium est ensuite fondu en suivant le cycle suivant : montée en température à une vitesse de 200 °C par heure jusqu'à 1000 °C sous vide primaire, suivi d'un palier d'une durée d'une heure avec introduction d'une atmosphère d'argon statique, puis montée en température à une vitesse de 150 °C par heure jusqu'à 1500 °C et maintien à cette température pendant 4 heures, et enfin descente à une vitesse de 50 °C par heure jusqu'à 1200 °C.

Le refroidissement s'effectue ensuite librement jusqu'à température ambiante.

Après refroidissement, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention après quelques chocs sur son pourtour, majoritairement par rupture cohésive à l'intérieur du revêtement.

Exemple 8 : Comparaison d'un creuset traité selon l'invention avec un creuset standard

Les creusets utilisés sont des creusets en silice vitreuse fabriqués par la société MondiaQuartz ayant un diamètre externe de 145 mm, un diamètre intérieur de 140 mm et une hauteur de 150 mm, ils sont préalablement nettoyés à l'acétone et à l'éthanol avant d'être mis en œuvre.

La surface interne du creuset témoin est revêtue sur sa totalité d'un revêtement anti-adhérent standard fait de poudre de nitrure de silicium (SNE10, UBE) en suspension dans un mélange d'eau et de PVA. Cette suspension est projetée par pulvérisation en 4 couches successives sur la surface interne du creuset, avec séchage à l'air pendant 5 minutes entre chaque couche, puis elle est oxydée à 900°C pendant 2h sous air en position

sur son substrat. Cette succession d'étape, pulvérisation en 4 couches/séchage/oxydation, est répétée 2 fois.

Les parois verticales du creuset selon l'invention sont revêtues sur sa surface interne du même revêtement que ci-dessus.

5 En revanche, la surface interne formant le fond du creuset selon l'invention est revêtue d'un empilement de couches minces conforme à l'invention, formé à partir d'une solution contenant 50 % en volume de polysilazane (Ceraset PSZ20<sup>TM</sup> de la société CLARIANT) dans du dibutyl-éther anhydre (Sigma Aldrich).

10 Plus précisément, il est déposé dans le fond du creuset 1 ml de solution. Le creuset est ensuite mis en rotation sur un plateau tournant jusqu'à étalement total de la couche, et le liquide en excès est évacué par gravité (ruissellement le long des parois verticales nues). Le dépôt par tournage est suivi d'une étape de polymérisation sous air pendant deux heures à 200°C puis d'une pyrolyse sous air pendant deux heures à 1000°C.

15 Cette séquence d'étapes dépôt/rotation/polymérisation/pyrolyse est répétée à trente reprises, puis le fond du creuset ainsi revêtu subit un recuit d'oxydation en exposant le creuset sous air pendant deux heures à 1000°C.

On obtient ainsi au fond du creuset une couche d'épaisseur comprise entre 50 et 120 µm, qui est constituée d'un empilement de strates, chaque strate étant formée de tuiles d'épaisseur variable, comprise entre 1 et 10 µm.

20

Les creusets ainsi formés sont testés comme suit :

2.3 kg de silicium de qualité électronique sont ensuite déposés manuellement très délicatement dans chacun des creusets résultants. Le silicium est ensuite fondu en suivant le cycle suivant : montée en température à une vitesse de 200 °C par heure jusqu'à 1000 °C sous vide primaire, suivi de l'introduction d'une atmosphère d'argon circulant à un débit de 0,5 l/min, puis montée en température à une vitesse de 150 °C par heure jusqu'à 1550 °C et maintien à cette température pendant 5 heures, et enfin descente à une vitesse de 50 °C par heure jusqu'à 1200 °C. Le refroidissement s'effectue ensuite à une vitesse de 200°C par heure jusqu'à température ambiante.

30 Après refroidissement, le lingot de silicium formé dans le creuset témoin se détache du creuset spontanément. Le lingot formé dans le creuset selon l'invention, c'est-

à-dire dont le fond est conforme à l'invention, se détache après quelques chocs sur son pourtour majoritairement par rupture cohésive à l'intérieur du revêtement.

Les lingots ainsi obtenus sont découpés en tranches verticales de 20 mm d'épaisseur, et des analyses de durée de vie des porteurs minoritaires dans ces tranches sont réalisées.

Le principe de cette mesure est le suivant : une excitation laser pulsée de la surface (jusqu'à 1 mm de profondeur) permet de générer des paires électron-trou dans le matériau semi-conducteur qui vont se recombiner après un temps caractéristique (durée de vie) qui est fortement dépendant de la quantité d'impuretés présentes, issues des matériaux du creuset. La cartographie des durées de vie dans les tranches des lingots est réalisée par une mesure de la décroissance de photoconductivité, induite par la génération de ces porteurs de charge, et elle est réalisée sur un appareil WT200 de chez Semilab.

Ces analyses prouvent que le silicium en contact avec les zones du creuset conforme à l'invention (fond du lingot dit selon l'invention) présente des durées de vie, et donc une pureté bien meilleures que le silicium au contact du revêtement dit standard (fond du lingot dit témoin). L'épaisseur de la zone polluée est estimée à 6 mm environ dans le lingot dit témoin tandis qu'elle est comprise entre 2 et 3 mm dans le lingot dit selon l'invention.

## **REVENDICATIONS**

1. Creuset utile pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fondu, caractérisé en ce qu'il est revêtu au moins partiellement sur sa surface interne d'au moins une couche formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique  
5 de polysilazane(s), ladite couche présentant une résistance au cisaillement supérieure à 1 Pa et inférieure ou égale à 500 MPa, et se présentant sous la forme d'un empilement de strates contigües de tuiles non jointives.

2. Creuset selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'épaisseur de chacune des strates de tuiles formant ledit empilement est comprise entre  
10 0,2 et 50  $\mu\text{m}$ , en particulier entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ , par exemple entre 0,5 et 20  $\mu\text{m}$ , par exemple entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ .

3. Creuset selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'épaisseur dudit empilement est comprise entre 10 et 500  $\mu\text{m}$ , en particulier entre 20 et 500  $\mu\text{m}$ , par exemple entre 30 et 400  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ .

15 4. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit empilement comprend de 2 à 100 strates de tuiles, les dites strates étant superposées et contiguës.

5. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche présente une résistance au cisaillement inférieure ou  
20 égale à 300 MPa, par exemple inférieure ou égale à 200 MPa, par exemple inférieure ou égale à 100 MPa, par exemple inférieure ou égale à 5 MPa.

6. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit matériau formant la couche est à base de carbure de silicium SiC, de nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et/ou d'oxycarbonitrure de silicium.

25 7. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites tuiles sont en carbure de silicium SiC, en nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en un mélange de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, voire en oxycarbonitrure de silicium SiCNO.

8. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites tuiles formant l'ensemble des strates constituant ladite couche, sont en  
30 un même matériau.

9. Creuset selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que lesdites tuiles formant l'ensemble des strates constituant ladite couche, sont constituées de deux matériaux différents.

5 10. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites tuiles sont espacées latéralement de 0,1  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ , en particulier de moins de 5  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

10 11. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins partiellement sur sa surface interne une couche isolante intermédiaire située entre sa surface interne et ladite couche formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s).

12. Creuset selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ladite couche isolante intermédiaire est formée d'au moins deux matériaux distincts, constituant alternativement cette couche isolante.

15 13. Creuset selon la revendication précédente, dans lequel le premier type de l'un des matériaux est formé majoritairement, voire uniquement, de silice  $\text{SiO}_2$ , et l'autre matériau est formé majoritairement, voire uniquement, de carbure de silicium  $\text{SiC}$ .

20 14. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un substrat céramique dense, par exemple en carbure de silicium  $\text{SiC}$ , en nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou en silice  $\text{SiO}_2$  ou d'un substrat poreux, par exemple en graphite.

25 15. Procédé de préparation d'un creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins la formation de ladite couche via (a) la formation d'une première strate de tuiles par (i) mise en contact de la surface interne dudit creuset, avec une solution comprenant au moins un polysilazane, (ii) condensation-réticulation dudit polysilazane, (iii) pyrolyse sous atmosphère et température contrôlées et, éventuellement, (iv) recuit d'oxydation, suivie de (b) la formation d'au moins une nouvelle strate de tuiles, contiguë à la strate formée en étape (a), par reproduction des étapes (i) à (iii) et, éventuellement, (iv),

ledit procédé étant caractérisé en ce que la pyrolyse de l'étape (iii) dudit procédé est réalisée à un palier de température réalisé à une température d'au moins 1000 °C pendant au moins 1 heure.

- 5 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'une des étapes (a) ou (b) est réalisée sous atmosphère réactive à l'égard du matériau dérivant du polysilazane, par exemple sous azote ou sous air, et l'autre étape sous atmosphère inerte, par exemple sous argon.

- 10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable de formation d'une couche isolante intermédiaire sur la surface interne dudit creuset.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la solution comprenant au moins un polysilazane comprend également un solvant, par exemple un solvant anhydre aprotique, et un initiateur de polymérisation, par exemple de type peroxyde organique.

- 15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la solution comprenant au moins un polysilazane comprend en outre des poudres de carbure de silicium et/ou des poudres de nitrure de silicium et/ou des poudres de silicium.

- 20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que ladite solution comprend de 5 à 90 % en volume, en particulier de 10 à 70 % en volume, par exemple de 10 à 50 % en volume, par exemple de 20 à 50 % en volume de polysilazane(s).

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que ledit solvant anhydre aprotique est choisi parmi le toluène, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, et le dibutyléther.

- 25 22. Utilisation d'un creuset tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour la solidification dirigée de silicium.



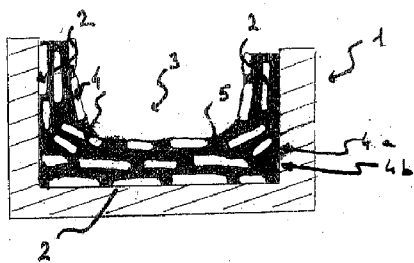


FIGURE 1

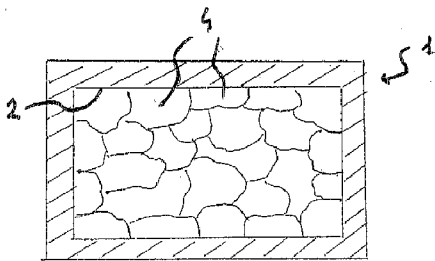


FIGURE 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/053748

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C30B11/00 C30B29/06  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>BILL J ET AL: "Polymer-Derived Ceramic Coatings on C/C-SiC Composites", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 16, no. 10, 1 January 1996 (1996-01-01), pages 1115-1120, XP004047417, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/0955-2219(96)00025-8 cited in the application page 1117, column 2, paragraphs 1,3; figure 3 page 1115, paragraph 2.1 - page 1116, paragraph 2.2 page 1117, column 1, paragraph 4 page 1119</p> <p>----- -/--</p>	15,19-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2011

Date of mailing of the international search report

01/12/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lemoisson, Fabienne

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/053748

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 411 611 A1 (NIPPON KOKAN KK [JP]) 6 February 1991 (1991-02-06) column 1, lines 24-26 column 3, lines 28-40 column 5, lines 25-35	3,15, 19-22
A	----- COBLENZ W S ET AL: "FORMATION OF CERAMIC COMPOSITES AND COATINGS UTILIZING POLYMER PYROLYSIS", EMERGENT PROCESS METHODS FOR HIGH-TECHNOLOGY CERAMICS : [PROCEEDINGS OF THE CONFERENCE ON EMERGENT PROCESS METHODS FOR HIGH-TECHNOLOGY CERAMICS, vol. 7, 1 January 1984 (1984-01-01), pages 271-285, XP008129155, NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY, RALEIGH, NORTH CAROLINA ISBN: 978-0-306-41677-4	1
A	----- KROKE E: "Silazane derived ceramics and related materials", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R: REPORTS, vol. 26, no. 4-6, 1 April 2000 (2000-04-01), pages 97-199, XP004198439, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH ISSN: 0927-796X, DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00008-5 pages 168-169 page 116 pages 133-135	1,18,21
A	----- US 2009/119882 A1 (UIBEL KRISHNA [DE]) 14 May 2009 (2009-05-14)	1
A	----- WO 2007/039310 A1 (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; RANCOULE GILBERT [FR]) 12 April 2007 (2007-04-12) paragraphs [0010], [0021]	1
A	----- Anonymous: "Ceraset Polysilazane 20", 31 December 2008 (2008-12-31), XP002610439, Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.kioncorp.com/datasheets/Ceraset%20Polysilazane%20%20Product%20Bulletin.pdf">http://www.kioncorp.com/datasheets/Ceraset%20Polysilazane%20%20Product%20Bulletin.pdf</a> [retrieved on 2010-11-18] ----- -/--	1,18,21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/053748

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 032790 A1 (SOLAR AG DEUTSCHE [DE]) 7 December 2006 (2006-12-07)	1,4-8, 11,12, 14,22
Y	abstract paragraphs [0011], [0017], [0018] -----	3
A	US 2009/098300 A1 (BRAND STEFAN [JP] ET AL) 16 April 2009 (2009-04-16) paragraphs [0023] - [0026] -----	1
A	JP 2010 053008 A (KYOCERA CORP) 11 March 2010 (2010-03-11) -----	15
A	S.M. HU: "stress-related problems in silicon technology", J. APPL. PHYS., vol. 70, 15 September 1991 (1991-09-15), pages R53-R80, XP002664023, DOI: 10.1063/1.349282 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2011/053748

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0411611	A1	06-02-1991	EP 0411611 A1	06-02-1991
			US 5114749 A	19-05-1992
-----				
US 2009119882	A1	14-05-2009	CA 2702380 A1	14-05-2009
			CN 101429051 A	13-05-2009
			DE 102007053284 A1	20-05-2009
			EP 2058289 A1	13-05-2009
			JP 2011507981 A	10-03-2011
			KR 20100074256 A	01-07-2010
			TW 200920797 A	16-05-2009
			US 2009119882 A1	14-05-2009
			WO 2009059756 A1	14-05-2009
-----				
WO 2007039310	A1	12-04-2007	AT 439461 T	15-08-2009
			AU 2006298957 A1	12-04-2007
			CA 2624887 A1	12-04-2007
			CN 101278078 A	01-10-2008
			EP 1954856 A1	13-08-2008
			ES 2327570 T3	30-10-2009
			JP 2009510387 A	12-03-2009
			KR 20080051144 A	10-06-2008
			US 2008260608 A1	23-10-2008
			WO 2007039310 A1	12-04-2007
			ZA 200803754 A	30-09-2009
-----				
DE 102005032790	A1	07-12-2006	NONE	
-----				
US 2009098300	A1	16-04-2009	AU 2007218312 A1	30-08-2007
			BR PI0708167 A2	17-05-2011
			CA 2643377 A1	30-08-2007
			CN 101389721 A	18-03-2009
			DE 102006008308 A1	30-08-2007
			EP 1989270 A1	12-11-2008
			JP 2009527604 A	30-07-2009
			KR 20080099332 A	12-11-2008
			US 2009098300 A1	16-04-2009
			WO 2007096070 A1	30-08-2007
			ZA 200806857 A	26-08-2009
-----				
JP 2010053008	A	11-03-2010	NONE	
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/053748

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C30B11/00 C30B29/06  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>BILL J ET AL: "Polymer-Derived Ceramic Coatings on C/C-SiC Composites", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 16, no. 10, 1 janvier 1996 (1996-01-01), pages 1115-1120, XP004047417, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/0955-2219(96)00025-8 cité dans la demande page 1117, colonne 2, alinéas 1,3; figure 3 page 1115, alinéa 2.1 - page 1116, alinéa 2.2 page 1117, colonne 1, alinéa 4 page 1119</p> <p>----- -/-</p>	15,19-22



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 novembre 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/12/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lemoisson, Fabienne

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 411 611 A1 (NIPPON KOKAN KK [JP]) 6 février 1991 (1991-02-06) colonne 1, ligne 24-26 colonne 3, ligne 28-40 colonne 5, ligne 25-35	3,15, 19-22
A	----- COBLENZ W S ET AL: "FORMATION OF CERAMIC COMPOSITES AND COATINGS UTILIZING POLYMER PYROLYSIS", EMERGENT PROCESS METHODS FOR HIGH-TECHNOLOGY CERAMICS : [PROCEEDINGS OF THE CONFERENCE ON EMERGENT PROCESS METHODS FOR HIGH-TECHNOLOGY CERAMICS, vol. 7, 1 janvier 1984 (1984-01-01), pages 271-285, XP008129155, NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY, RALEIGH, NORTH CAROLINA ISBN: 978-0-306-41677-4	1
A	----- KROKE E: "Silazane derived ceramics and related materials", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R: REPORTS, vol. 26, no. 4-6, 1 avril 2000 (2000-04-01), pages 97-199, XP004198439, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH ISSN: 0927-796X, DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00008-5 pages 168-169 page 116 pages 133-135	1,18,21
A	----- US 2009/119882 A1 (UIBEL KRISHNA [DE]) 14 mai 2009 (2009-05-14)	1
A	----- WO 2007/039310 A1 (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; RANCOULE GILBERT [FR]) 12 avril 2007 (2007-04-12) alinéas [0010], [0021]	1
A	----- Anonymous: "Ceraset Polysilazane 20", 31 décembre 2008 (2008-12-31), XP002610439, Extrait de l'Internet: URL: <a href="http://www.kioncorp.com/datasheets/Ceraset%20Polysilazane%20%20Product%20Bulletin.pdf">http://www.kioncorp.com/datasheets/Ceraset%20Polysilazane%20%20Product%20Bulletin.pdf</a> [extrait le 2010-11-18] ----- -/--	1,18,21

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/053748

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 10 2005 032790 A1 (SOLAR AG DEUTSCHE [DE]) 7 décembre 2006 (2006-12-07)	1,4-8, 11,12, 14,22
Y	abrégé alinéas [0011], [0017], [0018] -----	3
A	US 2009/098300 A1 (BRAND STEFAN [JP] ET AL) 16 avril 2009 (2009-04-16) alinéas [0023] - [0026] -----	1
A	JP 2010 053008 A (KYOCERA CORP) 11 mars 2010 (2010-03-11) -----	15
A	S.M. HU: "stress-related problems in silicon technology", J. APPL. PHYS., vol. 70, 15 septembre 1991 (1991-09-15), pages R53-R80, XP002664023, DOI: 10.1063/1.349282 -----	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2011/053748

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0411611 A1	06-02-1991	EP 0411611 A1	06-02-1991
		US 5114749 A	19-05-1992
US 2009119882 A1	14-05-2009	CA 2702380 A1	14-05-2009
		CN 101429051 A	13-05-2009
		DE 102007053284 A1	20-05-2009
		EP 2058289 A1	13-05-2009
		JP 2011507981 A	10-03-2011
		KR 20100074256 A	01-07-2010
		TW 200920797 A	16-05-2009
		US 2009119882 A1	14-05-2009
		WO 2009059756 A1	14-05-2009
WO 2007039310 A1	12-04-2007	AT 439461 T	15-08-2009
		AU 2006298957 A1	12-04-2007
		CA 2624887 A1	12-04-2007
		CN 101278078 A	01-10-2008
		EP 1954856 A1	13-08-2008
		ES 2327570 T3	30-10-2009
		JP 2009510387 A	12-03-2009
		KR 20080051144 A	10-06-2008
		US 2008260608 A1	23-10-2008
		WO 2007039310 A1	12-04-2007
		ZA 200803754 A	30-09-2009
DE 102005032790 A1	07-12-2006	AUCUN	
US 2009098300 A1	16-04-2009	AU 2007218312 A1	30-08-2007
		BR PI0708167 A2	17-05-2011
		CA 2643377 A1	30-08-2007
		CN 101389721 A	18-03-2009
		DE 102006008308 A1	30-08-2007
		EP 1989270 A1	12-11-2008
		JP 2009527604 A	30-07-2009
		KR 20080099332 A	12-11-2008
		US 2009098300 A1	16-04-2009
		WO 2007096070 A1	30-08-2007
		ZA 200806857 A	26-08-2009
JP 2010053008 A	11-03-2010	AUCUN	