

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.01.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.08.13 Bulletin 13/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

⑦② Inventeur(s) : HUGUET CHARLES, BAILLY SEVE-
RINE et BRIZE VIRGINIE.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤④ CREUSET POUR LA SOLIDIFICATION DE LINGOT DE SILICIUM.

⑤⑦ La présente invention concerne un creuset utile pour
la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fon-
du, caractérisé en ce qu'il est revêtu au moins partiellement
sur sa surface interne d'une couche externe se présentant
sous la forme d'un empilement de strates, chaque strate
possédant une épaisseur variant de 5 à 150 µm, et étant for-
mée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de
polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) et dans lequel sont
intégrées des particules inorganiques dont la taille varie de
50 nm à 200 µm.

Elle vise en outre un procédé de préparation de tels
creusets.



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.

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.

5 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.

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
10 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.

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.

15 Plus précisément, ce comportement anti-adhérent repose pour l'essentiel sur la présence de nitrure de silicium, Si_3N_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
20 différence de coefficients d'expansion thermique.

Toutefois, cette technique ne permet pas de prévenir une contamination du silicium par les impuretés présentes dans la poudre de nitrure de silicium [1]. 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
25 partie impropre à un usage en applications photovoltaïques.

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
30 outre, réutilisables.

Enfin, dans la perspective d'une production à échelle industrielle, il est souhaitable de proposer un procédé de fabrication de tels creusets par des techniques à bas-coût et ne nécessitant qu'un nombre d'étapes de préparation restreints.

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

Les inventeurs ont en effet découvert que les problèmes précités de contamination peuvent être résolus en formant en surface des parois internes d'un creuset conventionnel un revêtement sous forme d'empilement de strates formées à partir de
10 polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) et de particules inorganiques.

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'une couche externe se présentant sous la forme d'un empilement de strates, chaque strate
15 possédant une épaisseur variant de 5 à 150 μm , et étant formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) et dans lequel sont intégrées des particules inorganiques dont la taille varie de 50 nm à 200 μm .

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
20 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.

On entend désigner par couche « externe » le fait que la couche formée est en contact direct avec l'atmosphère environnante et/ou le contenant du creuset, c'est-à-dire qu'elle ne possède, elle-même, aucun revêtement sur sa surface opposée aux parois du
25 creuset.

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
30 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 ([2], [3]).

5 Le polysilazane contenant des poudres inorganiques 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 monocouche dérivant de la décomposition thermique par pyrolyse du polysilazane préalablement déposé ([4], [5]).

10 Quant aux polysiloxanes, ce sont des polymères organosiliciés dont le squelette principal consiste en un enchaînement d'atomes de silicium et d'oxygène.

Ces polymères sont très largement utilisés dans tous les domaines de la microélectronique comme résines photosensibles, comme masques pour la lithographie ou encore comme encapsulants [6]. De nombreux auteurs ont aussi divulgué des techniques d'obtention de matériaux à géométries contrôlées *via* des techniques d'émulsions à partir
15 de polysiloxanes [7].

Toutefois, à la connaissance des inventeurs, il n'a jamais été proposé un revêtement de creusets selon l'invention, formé d'un empilement de strates, chaque strate étant formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou
20 de polysiloxane(s) et dans lequel sont intégrées des particules inorganiques.

Ainsi, la couche externe selon l'invention 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.

A des fins de simplification, une couche conforme à l'invention pourra
25 également être indifféremment désignée dans le texte comme « un empilement de strates », « couche externe » ou « couche de revêtement ».

En particulier, la couche externe selon l'invention peut présenter une épaisseur allant de 10 à 500 μm , de préférence de 50 à 300 μm et plus particulièrement de 100 à 200 μm .

30

Selon un autre de ses aspects, la présente invention vise à proposer un procédé pour former un revêtement anti-adhérent de haute pureté sur la surface interne d'un creuset

utile pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fondu caractérisé en ce que ledit revêtement est obtenu *via* (a) la formation d'au moins une première strate par :

(i) mise en contact de la surface interne dudit creuset, avec une solution comprenant au moins un polysilazane et/ou un polysiloxane, et contenant en outre un matériau particulaire dont les particules possèdent une taille variant de 50 nm à 200 µm, dans des proportions matériau particulaire/polysilazane et/ou polysiloxane allant de 10 à 70 % en volume, de préférence de 40 à 50 % en volume ;

(ii) condensation-réticulation de ladite solution par traitement thermique ;

(iii) pyrolyse sous atmosphère et température contrôlées et, éventuellement ;

(iv) recuit d'oxydation ;

suivie de (b) la formation d'au moins une nouvelle strate, contiguë à la strate formée en étape (a), par reproduction des étapes (i) à (iii) et, éventuellement, (iv) ;

la pyrolyse de l'étape (iii) étant réalisée à une température d'au moins 500°C pendant au moins 1 heure.

Bien entendu, 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 formation d'une couche externe selon l'invention s'avère particulièrement avantageuse à plusieurs titres.

Tout d'abord, une telle couche sous la forme d'un empilement de strates présente avantageusement des propriétés anti-adhérentes à l'égard du silicium solide et permet de garantir un niveau de pureté accru au lingot de silicium correspondant.

Comme démontré dans les exemples qui suivent, 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. Un lingot de silicium formé au contact de cet empilement s'en détache pour l'essentiel, par rupture cohésive à l'intérieur dudit empilement. Les creusets selon l'invention peuvent ainsi 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.

5 Par ailleurs, les inventeurs ont constaté, de manière avantageuse, que l'ajout du matériau particulaire dont les particules présentent une taille allant de 50 nm à 200 µm à la solution de polysilazane(s) et/ou polysiloxane(s) permet, en limitant le retrait intrinsèque du matériau de la couche lors de son traitement thermique selon l'invention, d'accéder à des strates épaisses, plus particulièrement d'épaisseur variant de 5 à 150 µm.

10 Il est ainsi possible d'obtenir selon l'invention une couche présentant une épaisseur satisfaisante en formant un nombre limité de strates conformes à l'invention. En particulier, l'empilement de strates conforme à l'invention peut comprendre de 2 à 8 strates, lesdites strates étant superposées et contigües. Au sens de l'invention, le terme « contigu » signifie que les strates en question sont accolées et attenantes. L'épaisseur
15 importante des strates formées selon l'invention permet ainsi une réduction du nombre d'étapes nécessaires à l'élaboration du revêtement pour les creusets, ce qui est particulièrement déterminant au niveau de la mise en œuvre du procédé de préparation des creusets à l'échelle industrielle.

Egalement, le procédé de l'invention met en œuvre le dépôt du revêtement
20 anti-adhérent sous forme liquide, selon des techniques classiques et peu coûteuses, et permettant d'atteindre un très bon état de surface.

D'autres caractéristiques, avantages et modes d'application du creuset et du procédé selon l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif.

25 Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

REVETEMENT

Comme indiqué précédemment, les creusets selon l'invention sont revêtus au moins partiellement sur leur surface interne d'une couche externe formée d'un empilement de strates, chacune des strates étant formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) dans lequel sont intégrées des particules inorganiques.

Selon une première variante de réalisation de l'invention, le matériau formant une strate 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.

Selon une autre variante de réalisation de l'invention, le matériau formant une strate conforme à l'invention dérive de la décomposition thermique de polysiloxane(s).

Les polysiloxanes convenant à l'invention peuvent être représentés par la formule suivante $(\text{SiR}_1\text{R}_2-\text{O})_k-(\text{SiR}_3\text{R}_4-\text{O})_m$ dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent indépendamment les uns des autres H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅, CH₂=CH-, etc., k et m sont compris entre 1 et 1000.

De tels polysiloxanes sont par exemple décrits dans le document CA 1296468.

Le matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) est à base de Si et d'un ou plusieurs éléments choisis parmi C, N et O.

Plus particulièrement, le matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) peut être à base de carbure de silicium (SiC), de nitrure de silicium (Si₃N₄), de silice (SiO₂), d'oxycarbonitrure de silicium et/ou d'oxycarbure de silicium (SiOC).

Par oxycarbonitrure de silicium, on entend désigner les composés de formule générale $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z\text{C}_w$, tels que par exemple ceux décrits dans le document US 5,438,025, comme par exemple SiNCO_2 ou $\text{Si N}_{0,52} \text{O}_{1,45} \text{C}_{0,32}$.

5 Le matériau formant chaque strate conforme à l'invention dérive plus particulièrement d'un traitement thermique de type pyrolyse, de polysilazane(s) et/ou polysiloxane(s), comme développé plus particulièrement par la suite.

Particules inorganiques

10 Comme indiqué précédemment, le matériau formant les strates de la couche de revêtement du creuset selon l'invention comprend des particules inorganiques dont la taille varie de 50 nm à 200 μm .

De préférence, les dimensions desdites particules inorganiques varient de 500 nm à 50 μm , de préférence de 0,8 μm à 10 μm .

15 Les particules inorganiques peuvent être plus particulièrement choisies parmi des particules de silicium (Si) éventuellement oxydées en surface, de nitrure de bore (BN), de nitrure de silicium (Si_3N_4), de carbure de silicium (SiC), d'oxycarbure de silicium (SiOC), de silice (SiO_2), d'oxycarbonitrure de silicium (SiNCO), de carbonitrure de silicium et de bore (SiBCN), et leurs mélanges.

20 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, lesdites particules inorganiques sont de même nature chimique que le matériau formant la strate ou les strates les contenant.

25 Selon un mode de réalisation particulier, lesdites particules inorganiques sont formées d'oxycarbure de silicium (SiOC).

Selon un autre mode de réalisation particulier, il s'agit de particules formées majoritairement de silice (SiO_2). Par « majoritairement », on entend signifier que les particules sont formées d'au moins 90 % en poids de silice, de préférence d'au moins 95 % en poids de silice.

30 Selon encore un autre mode de réalisation particulier, il peut s'agir de particules de silicium éventuellement oxydées en surface.

Les particules inorganiques mises en œuvre dans le procédé de préparation du revêtement selon l'invention, comme décrit plus particulièrement par la suite, peuvent se présenter sous la forme d'une poudre.

Selon une variante de réalisation, il peut s'agir de poudres disponibles commercialement. A titre d'exemple de telles poudres, on peut citer :

- le nitrure de silicium (Si_3N_4) commercialisé sous la référence SNE10[®] par la société UBE,
- le silicium commercialisé sous la forme de poudre de silicium cristallin/amorphe sous la référence 38715 par la société Alfa Aesar, et
- le carbure de silicium (SiC) commercialisé sous la forme de poudre de α -SiC sous la référence UF15SiC par la société H.C. Starck.

Selon une autre variante de réalisation, les particules inorganiques peuvent être préparées préalablement à la formation du revêtement selon l'invention. L'homme du métier est à même de mettre en œuvre les méthodes adaptées à la préparation des nanoparticules convenant à l'invention.

De manière avantageuse, les particules inorganiques selon l'invention peuvent être formées à partir de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s).

De manière surprenante, les inventeurs ont découvert que la mise en œuvre de telles particules formées à partir de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) au sein de la solution de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) pour former une strate selon l'invention, permettait d'atteindre des puretés améliorées de la couche de matériau déposée. La mise en œuvre au sein d'une phase liquide de particules issues du même matériau, comme décrit plus particulièrement par la suite pour le procédé de l'invention, pour accéder à une couche de revêtement n'était nullement évidente. En effet, on pouvait s'attendre à ce que l'incorporation de particules à base d'un matériau présentant intrinsèquement un retrait identique à celui du matériau de revêtement conduise à une fissuration trop importante de la couche lors de son traitement thermique.

Dans ce cas, une poudre de particules convenant à l'invention peut par exemple être formée *via* un procédé d'émulsion à base de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s), tel que décrit par Vakifahmetoglu *et al.* [7].

Les particules convenant à l'invention peuvent encore être formées *via* un procédé de broyage de polysilazane et/ou polysiloxane pyrolysé massif, avec un broyeur planétaire dont les éléments sont en agate ultra pure ou en Si_3N_4 . A titre de broyeur planétaire, on peut notamment citer celui commercialisé sous la référence PM100 par la société Retsch.

De manière avantageuse, le contrôle de la quantité des particules incorporées, obtenues par exemple, *via* un procédé d'émulsion mixte ou *via* un broyage (microfissuration) permet d'envisager un contrôle de la porosité du revêtement, et donc des propriétés mécaniques de la couche adhérente, et de la physique de détachement du lingot. En effet, autour des particules se développent des microfissures non traversantes, qui augmentent la porosité non débouchante du matériau, favorable au mécanisme de détachement lors du refroidissement.

Empilement des strates

Comme indiqué précédemment, la couche externe formant le revêtement du creuset selon l'invention est formée d'un empilement de strates.

De préférence, la couche externe comprend de 2 à 8 strates, en particulier de 4 à 6 strates.

La couche externe peut présenter une épaisseur allant de 10 à 500 μm , en particulier de 50 à 300 μm , de préférence de 100 à 200 μm .

Chacune des strates constituant la couche est formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s), en particulier tel que décrit précédemment, et dans lequel sont intégrées des particules inorganiques, de préférence telle que décrites précédemment.

Chacune des strates possède plus particulièrement une épaisseur variant de 5 à 150 μm , de préférence de 10 μm à 50 μm .

L'épaisseur des strates et de la couche externe peut être déterminée de façon conventionnelle par microscopie électronique à balayage (MEB).

Comme développé par la suite, le matériau formant chaque strate conforme à l'invention dérive d'un traitement thermique de type pyrolyse, de polysilazane(s) et/ou polysiloxane(s).

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
5 empilement de strates de nature chimique identique ou non et, d'autre part, de moduler l'organisation structurale de chacune des strates.

Selon une première variante de réalisation, l'ensemble des strates constituant la couche de revêtement peuvent être formées d'un même matériau.

Selon un autre mode de réalisation, au moins deux strates de ladite couche
10 peuvent être formées de matériaux différents. Dans ce second mode de réalisation, deux strates constituées des mêmes matériaux peuvent avoir des compositions différentes, au regard par exemple de conditions différentes retenues pour former chacune des strates correspondantes.

Selon un mode de réalisation particulier, une ou plusieurs des strates, voire l'ensemble des strates constituant la couche de revêtement selon l'invention est/sont formée(s) d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s), dans lequel sont intégrées des particules inorganiques, notamment choisies parmi des particules d'oxycarbure de silicium, de silice, de nitrure de silicium ou d'oxycarbonitrure de
20 silicium.

Le matériau dérivant de la décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) de la strate peut être, au moins en partie, sous forme amorphe.

Par « amorphe », au sens cristallographique, on entend un matériau dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance, ce qui le distingue des
25 matériaux cristallisés. La caractérisation s'effectue par analyse aux rayons X (DRX).

Les caractéristiques morphologiques des strates obtenues selon l'invention dépendront 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 thermique et en particulier de la température.

De manière générale, les strates formées selon l'invention se présentent sous la
30 forme de tuiles non jointives.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, une ou plusieurs des strates, voire l'ensemble des strates formant la couche externe se présentent sous la forme de tuiles non jointives.

5 L'espacement latéral des tuiles peut être compris entre 0,1 μm et 50 μm , plus précisément entre 0,1 μm et 20 μm , en particulier de 0,5 à 10 μm , et de préférence de 0,5 à 5 μm .

La dimension latérale des tuiles peut être comprise entre 10 μm et 800 μm , par exemple entre 100 μm et 500 μm . La dimension latérale des tuiles ainsi que l'espacement latéral entre deux tuiles peuvent être déterminés de façon conventionnelle par microscopie
10 électronique à balayage (MEB).

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

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

15 Du fait de la mise en œuvre d'un matériau particulière, la couche de revêtement selon l'invention possède, de manière générale, un aspect de surface inhomogène.

20 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.

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.

25 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.

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

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.

5 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.

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.

10 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.

15 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, par exemple inférieure ou égale à 100 MPa, par exemple inférieure ou égale à 5 MPa.

20

PROCEDE

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé pour former un revêtement anti-adhérent de haute pureté sur la surface interne d'un creuset utile pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fondu caractérisé en ce que

25 ledit revêtement est obtenu *via* (a) la formation d'au moins une première strate par :

- (i) mise en contact de la surface interne dudit creuset, avec une solution comprenant au moins un polysilazane et/ou un polysiloxane, et contenant en outre un matériau particulaire dont les particules possèdent une taille variant de 50 nm à 200 µm, dans des proportions matériau particulaire/polysilazane et/ou polysiloxane allant de 10 à
- 30 70 % en volume, de préférence de 40 à 50 % en volume ;
- (ii) condensation-réticulation de ladite solution par traitement thermique ;
- (iii) pyrolyse sous atmosphère et température contrôlées et, éventuellement ;

(iv) recuit d'oxydation ;

suivie de (b) la formation d'au moins une nouvelle strate, contiguë à la strate formée en étape (a), par reproduction des étapes (i) à (iii) et, éventuellement, (iv) ;

la pyrolyse de l'étape (iii) étant réalisée à une température d'au moins 500°C, en particulier d'au moins 1000°C, pendant au moins 1 heure.

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

Comme précisé précédemment, les étapes (i) à (iii) et, éventuellement, (iv) peuvent être répétées entre 2 et 8 fois, de manière à former un empilement de 2 à 8 strates.

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

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

La mise en contact de la solution de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) avec la surface interne dudit creuset en étape (i) peut être effectuée par toute technique conventionnelle connue de l'homme du métier. Par exemple, elle peut être déposée par trempage, par tournage, par pistoléage ou encore à l'aide d'un pinceau.

De préférence, elle est effectuée par pulvérisation de la solution sur la surface interne du creuset.

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 de l'étape (i) peut comprendre également un solvant, par exemple un solvant anhydre aprotique, et, le cas échéant, un initiateur de polymérisation, par exemple de type peroxyde organique.

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, le peroxycarbonate ou l'acétylacétate de zirconium.

Les caractéristiques morphologiques des strates obtenues selon l'invention dépendent notamment de la viscosité de la solution de polysilazane et/ou de polysiloxane déposée, et par conséquent notamment de la concentration en polysilazane et/ou polysiloxane dans cette solution.

5 De préférence, la solution de polysilazane et/ou polysiloxane utilisée selon l'invention comprend de 10 à 90 % en poids de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) par rapport au poids total de ladite solution, en particulier de 20 à 80 % en poids, et plus particulièrement de 40 à 60 % en poids.

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

Typiquement, ce traitement comporte au moins un palier d'au moins 1 heure à au moins 1000°C, éventuellement précédé d'un recuit à basse température, par exemple d'une à deux heures, entre 100°C et 200°C.

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

Cette étape de recuit présente un intérêt tout particulier lorsque la solution utilisée est une solution de polysilazane(s) et que l'étape de pyrolyse est réalisée sous une atmosphère constituée d'argon, d'azote ou d'ammoniaque. Le matériau obtenu est en effet
20 alors soit du SiC, soit du Si₃N₄, soit un matériau de composition intermédiaire de type oxycarbonitride. Il peut être avantageux d'oxyder ce matériau pour lui conférer sa propriété non mouillante vis-à-vis du silicium liquide.

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
25 l'issue de la pyrolyse.

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 (Si₃N₄) ou en silice
30 (SiO₂), ou d'un substrat poreux, par exemple en graphite, éventuellement recouvert d'une couche imperméabilisante (en carbure de silicium par exemple).

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

5 Selon un mode de réalisation, en particulier dans le cas de la mise en œuvre d'un creuset constitué d'un substrat poreux, en particulier en graphite, 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 externe de revêtement conforme à l'invention.

10 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 externe selon l'invention.

15 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.

20 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 (SiO_2), et l'autre matériau peut être formé majoritairement, voire uniquement, de carbure de silicium (SiC).

25 Selon une variante de réalisation, le procédé de l'invention peut ainsi comprendre, dans le cadre de la mise en œuvre d'un creuset constitué d'un substrat poreux, en particulier en graphite, préalablement aux étapes (a) et (b) précitées, une étape de formation d'une couche isolante intermédiaire sur la surface interne dudit creuset telle que décrite précédemment.

30 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 à base de polysilazane(s) et/ou polysiloxane(s) selon l'invention est supérieure à 99,99 % en poids, en particulier
5 supérieure à 99,996 % en poids, soit bien supérieure à celle des revêtements conventionnels obtenus à partir de poudres, par exemple de poudres de Si_3N_4 qui présentent des puretés inférieures à 99,96 %, voire de l'ordre de 98 %.

L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples suivants
10 donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

EXEMPLES

EXEMPLE 1

15 Le creuset utilisé est un creuset en silice frittée (Zyrock™) de la société Vésuvius, de diamètre interne 150 mm et de hauteur interne 150 mm.

Préparation du matériau particulaire

Le matériau particulaire est obtenu à partir d'un procédé d'émulsion par goutte
20 à goutte selon le protocole suivant. Un mélange de 5 g de polysiloxane et de 7 mL de toluène, contenant 0,16 g d'acétylacétate de zirconium en tant que catalyseur de polymérisation en phase liquide est additionné goutte à goutte dans 80 mL d'eau contenant du polyéthylène glycol sorbitan monooléate (Tween 80) et un surfactant, sous agitation (pendant 15 minutes).

25 La polymérisation du polysiloxane a lieu en phase liquide sous forte agitation.

Après séchage de la suspension ainsi obtenue (pendant 12 h sur plaque chauffante à 140°C), une étape de pyrolyse à 1200 °C pendant 4 heures sous atmosphère d'azote a lieu afin de fixer la structure du matériau.

Un matériau de composition SiOC amorphe sous forme de microbilles de taille
30 inférieure à la dizaine de microns est alors obtenu. Le traitement à température limitée a permis de ne pas initier le processus de frittage des poudres. Ainsi, lors du mélange de la

poudre compacte en solution, une simple agitation magnétique permet de recréer une suspension de particules homogène.

Formation du revêtement du creuset

5 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.

La poudre précédemment formée est dispersée dans une solution (dans un rapport volumique poudre/solution de 50/50) contenant 80 % en poids de polysilazane (Ceraset PSZ20TM de la société CLARIANT) dans du dibutyléther sous agitation
10 vigoureuse.

La suspension obtenue est ensuite projetée par pulvérisation sur la surface interne du creuset, puis une pyrolyse sous air pendant 2 heures à 1000 °C est réalisée, précédée d'un recuit à basse température (150 °C pendant 2 heures).

Cette succession d'étapes (pulvérisation/pyrolyse) est répétée 4 fois afin
15 d'obtenir la couche finale. La couche déposée présente une épaisseur d'environ 100 µm estimée par microscopie optique.

Formation d'un lingot de silicium dans le creuset disposant du revêtement

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

20 800 g de silicium de qualité électronique sont déposés manuellement et 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 circulant (débit 0,7 l/min), puis montée en température à une vitesse
25 de 150 °C par heure jusqu'à 1500 °C et maintien à cette température pendant 6 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 complet, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention sans efforts et sans présenter aucune fissure.

30

EXEMPLE 2

Le creuset utilisé est le même que dans l'exemple précédent.

Préparation du matériau particulaire

Le matériau particulaire est obtenu à partir de poudre de silicium micronique (référence 38715 de la société Alfa Aesar), de taille (indiquée par le fournisseur) inférieure à 5 μm . La poudre est oxydée sous air zéro (Air Product) dans un four résistif en silice, à
5 1000°C pendant 30 minutes. L'épaisseur d'oxyde en surface des grains est estimée par microscopie électronique en transmission (MET) à une centaine de nanomètres.

Formation du revêtement du creuset

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

La poudre précédemment formée est dispersée dans une solution (dans un rapport volumique poudre/solution de 50/50) contenant 80 % en poids de polysilazane (Ceraset PSZ20TM de la société CLARIANT) dans du dibutyléther sous agitation vigoureuse.

15 La suspension obtenue est ensuite projetée par pulvérisation sur la surface interne du creuset, puis une pyrolyse sous air pendant 2 heures à 1000°C est réalisée.

Cette succession d'étapes (pulvérisation/pyrolyse) est répétée 4 fois afin d'obtenir la couche finale. La couche déposée présente une épaisseur d'environ 125 μm estimée par microscopie optique.

20

Formation d'un lingot de silicium dans le creuset disposant du revêtement

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

800 g de silicium solide de qualité électronique sont ensuite placés manuellement et très délicatement dans le creuset résultant, puis fondus selon le cycle
25 suivant : montée en température à une vitesse de 250 °C par heure jusqu'à 800 °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 6 heures, et enfin descente à une vitesse de 50 °C par heure jusqu'à 1200 °C. Le refroidissement s'effectue ensuite
30 librement jusqu'à température ambiante.

Après refroidissement complet, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention sans efforts et sans présenter aucune fissure.

EXEMPLE 3

Le creuset est le même que précédemment.

Préparation du matériau particulaire

- 5 Le matériau particulaire est obtenu à partir du broyage d'un massif de polysilazanes (Ceraset PSZ20TM de la société CLARIANT) polymérisés sous argon à 200°C pendant 2 heures puis pyrolysés sous argon pendant une heure à 1000°C, par un broyeur planétaire (PM100 de la société Retsch) dont les éléments sont en agate ultra pure.

La poudre obtenue est constituée de grains amorphes de composition SiNCO.

- 10 La technique MEB (microscope électronique à balayage) a mis en évidence que moins d'un quart de la population totale présente des dimensions supérieures à 10 µm.

Formation du revêtement du creuset

- 15 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.

- La poudre précédemment formée est dispersée dans une solution (dans un rapport volumique poudre/solution de 50/50) contenant 50 % en poids de polysilazane (Ceraset PSZ20TM de la société CLARIANT) dans du dibutyléther sous agitation vigoureuse. La suspension obtenue est ensuite projetée par pulvérisation sur la surface
20 interne du creuset, puis une pyrolyse sous air pendant 2 heures à 1000°C est réalisée.

Cette succession d'étapes (pulvérisation/pyrolyse) est répétée 2 fois afin d'obtenir la couche finale. La couche déposée présente une épaisseur d'environ 65 µm estimée par microscopie optique.

- 25 **Formation d'un lingot de silicium dans le creuset disposant du revêtement**

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

- 800 g de silicium solide de qualité électronique 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
30 vide primaire, suivi d'un palier d'une durée d'une heure avec introduction d'une atmosphère d'argon circulant (débit 0,7 l/min), puis montée en température à une vitesse de 100 °C par heure jusqu'à 1470 °C et maintien à cette température pendant 5 heures, et

enfin descente à une vitesse de 100 °C par heure jusqu'à 1000 °C. Le refroidissement s'effectue ensuite librement jusqu'à température ambiante.

Après refroidissement complet, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention sans efforts et sans présenter aucune fissure.

5

EXEMPLE 4

Le creuset utilisé est un creuset en graphite grade 2320PT revêtu SiC (épaisseur 100 à 150 µm) fabriqué par la société Mersen, de même dimensions que précédemment.

10

Préparation du matériau particulaire

Le matériau particulaire mis en œuvre est la poudre de Si₃N₄ commercialisée sous la référence SNE10[®] par la société UBE.

Formation du revêtement du creuset

15

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.

La poudre citée précédemment est dispersée dans une solution (dans un rapport volumique poudre/solution de 50/50) contenant 50 % en poids de polysilazane (Ceraset PSZ20TM de la société CLARIANT) dans du dibutyléther sous agitation vigoureuse. La suspension obtenue est ensuite projetée par pulvérisation sur la surface interne du creuset, puis une pyrolyse sous air pendant 2 heures à 1000°C est réalisée.

20

Cette succession d'étapes (pulvérisation/pyrolyse) est répétée 2 fois afin d'obtenir la couche finale. La couche déposée présente une épaisseur d'environ 125 µm estimée par microscopie optique.

25

Formation d'un lingot de silicium dans le creuset disposant du revêtement

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

800 g de silicium solide de qualité électronique sont ensuite placés manuellement et très délicatement dans le creuset résultant, puis fondus selon le cycle suivant : montée en température à une vitesse de 250 °C par heure jusqu'à 800 °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

30

heure jusqu'à 1500 °C et maintien à cette température pendant 6 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.

- 5 Après refroidissement complet, le lingot de silicium ainsi formé se détache du creuset conforme à l'invention sans efforts et sans présenter aucune fissure.

EXEMPLE 5

Analyse de la pureté des lingots obtenus

- 10 A titre comparatif, un lingot témoin est moulé dans un creuset en silice fritté revêtu d'un revêtement standard à base de Si_3N_4 .

Les lingots obtenus en exemples 1 à 4 et le lingot témoin 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.

- 15 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
20 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.

- 25 Ces analyses prouvent que le silicium formé avec les creusets des exemples 1 à 4 conformes à l'invention présente des durées de vie, et donc une pureté bien meilleure que le silicium (témoin) formé dans un creuset présentant le revêtement anti-adhérent standard. L'épaisseur de la zone polluée est estimée à environ 20 mm dans le lingot témoin tandis qu'elle est comprise entre 2 et 10 mm dans les lingots moulés dans des creusets revêtus selon l'invention.

Références

- 30 [1] Buonassisi *et al.*, "Transition metals in PV-grade ingot-cast multicrystalline silicon: Assessing the role of impurities in Si_3N_4 crucible lining material", *J. Crystal Growth* 287 (2006) 402-407.

- [2] T. Ohishi, "Gas barrier characteristics of a polysilazane film formed on an ITO-coated PET substrate", *J. Non-Crystalline Solids* 330 (2003) 248-251.
- [3] Kojima *et al.*, "Characteristics of polysilazane compound and its application as coating for carbon material", *J. Materials Science Letters* 21 (2002) 757-760.
- 5 [4] EP 0 411 611
- [5] Bill J. *et al.*, "Polymer-derived ceramic coatings on C/C-SiC composites", *J. European Ceramic Society*, 16 (1996) 1115-1120.
- [6] T.-H. Ho *et al.*, "Modification of epoxy resins with polysiloxane thermoplastic polyurethane for electronic encapsulation", *Polymer*, 37 (1996) 2733-2742.
- 10 [7] C. Vakifahmetoglu *et al.*, "Ceramic foams and micro-beads from emulsions of a preceramic polymer", *J. European Ceramic Society* 31 (2011) 1481-1490.

REVENDEICATIONS

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'une couche externe se présentant sous la forme d'un empilement de strates, chaque strate possédant une épaisseur variant de 5 à 150 μm , et étant formée d'un matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) et dans lequel sont intégrées des particules inorganiques dont la taille varie de 50 nm à 200 μm .
2. Creuset selon la revendication 1, caractérisé en ce que les dimensions desdites particules inorganiques varient de 500 nm à 50 μm et de préférence de 0,8 μm à 10 μm .
3. Creuset selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdites particules inorganiques sont choisies parmi des particules de silicium, éventuellement oxydées en surface, de nitrure de bore, de nitrure de silicium, de carbure de silicium, d'oxycarbure de silicium, de silice, d'oxycarbonitrure de silicium, de carbonitrure de silicium et de bore, et leurs mélanges.
4. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites particules inorganiques sont de même nature chimique que le matériau formant la strate ou les strates les contenant.
5. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche externe comprend de 2 à 8 strates, en particulier de 4 à 6 strates, lesdites strates étant superposées et contiguës.
6. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur d'une strate varie de 10 μm à 50 μm .
7. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau obtenu par décomposition thermique de polysilazane(s) et/ou de polysiloxane(s) est à base de carbure de silicium, de nitrure de silicium, de silice, d'oxycarbonitrure de silicium et/ou d'oxycarbure de silicium.
8. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une ou plusieurs des strates, voire l'ensemble des strates constituant ladite couche, est/sont formée(s) d'un matériau obtenu par décomposition thermique de

polysilazane(s), ledit matériau étant en particulier, au moins en partie, sous forme amorphe, dans lequel sont intégrées des particules inorganiques.

9. Creuset selon la revendication précédente, caractérisé en ce que lesdites particules inorganiques sont des particules d'oxycarbure de silicium.

5 10. Creuset selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites particules inorganiques sont des particules formées majoritairement de silice.

11. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ensemble des strates constituant ladite couche sont formées d'un même matériau.

10 12. Creuset selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'au moins deux strates de ladite couche sont formées de matériaux différents.

13. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une ou plusieurs des strates, voire l'ensemble des strates formant la couche externe, se présentent sous la forme de tuiles non jointives.

15 14. Creuset selon la revendication précédente, caractérisé en ce que lesdites tuiles d'une strate sont espacées latéralement de 0,1 à 50 μm , en particulier de 0,1 à 20 μm , plus particulièrement de 0,5 à 10 μm , et de préférence de 0,5 à 5 μm .

15 15. Creuset selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche externe présente une épaisseur allant de 10 à 500 μm , en particulier de 50 à 300 μm , de préférence de 100 à 200 μm .

25 16. 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, en nitrure de silicium ou en silice ou d'un substrat poreux, par exemple en graphite, éventuellement recouvert d'une couche imperméabilisante (en carbure de silicium par exemple).

17. Procédé pour former un revêtement anti-adhérent de haute pureté sur la surface interne d'un creuset utile pour la solidification d'un lingot de silicium à partir de silicium fondu, caractérisé en ce que ledit revêtement est obtenu *via* (a) la formation d'au moins une première strate par :

30 (i) mise en contact de la surface interne dudit creuset, avec une solution comprenant au moins un polysilazane et/ou un polysiloxane, et contenant en outre un matériau particulaire dont les particules possèdent une taille variant de 50 nm à 200 μm , dans

des proportions matériau particulaire/polysilazane et/ou polysiloxane allant de 10 à 70 % en volume, de préférence de 40 à 50 % en volume ;

(ii) condensation-réticulation de ladite solution par traitement thermique ;

(iii) pyrolyse sous atmosphère et température contrôlées et, éventuellement ;

5 (iv) recuit d'oxydation ;

suivie de (b) la formation d'au moins une nouvelle strate, contiguë à la strate formée en étape (a), par reproduction des étapes (i) à (iii) et, éventuellement, (iv) ;

la pyrolyse de l'étape (iii) étant réalisée à une température d'au moins 500°C pendant au moins 1 heure.

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

15 19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que la solution comprenant au moins un polysilazane et/ou un polysiloxane comprend également un solvant, en particulier un solvant anhydre aprotique, et, le cas échéant, un initiateur de polymérisation, par exemple de type peroxyde organique.

20 20. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit solvant anhydre aprotique est choisi parmi le toluène, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et le dibutyléther

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que ladite solution de polysilazane et/ou polysiloxane comprend de 10 à 90 % en poids de polysilazane(s) et/ou polysiloxane(s), par rapport à son poids total, en particulier de 20 à 80 % en poids, et plus particulièrement de 40 à 60 % en poids.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 762209
FR 1250903

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	WO 2012/025905 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; HUGUET CHARLES [FR]; FLAHAUT EMMAN) 1 mars 2012 (2012-03-01) * le document en entier *	1-21	C04B41/45 C30B35/00 C30B11/00D C30B29/06
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 32-35 *	1-21	
Y,D	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 * page 1116, colonne 1, alinéa 2 *	1-21	
Y	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 *	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C30B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mai 2012		Brisson, Olivier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1250903 FA 762209

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-05-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012025905 A1	01-03-2012	FR 2964117 A1	02-03-2012
		WO 2012025905 A1	01-03-2012

EP 0411611 A1	06-02-1991	EP 0411611 A1	06-02-1991
		US 5114749 A	19-05-1992
