

Винахід стосується тигеля для кристалізації кремнію і виготовлення та нанесення антиадгезійних покриттів для тигелів, які застосовують для обробки розплавлених матеріалів, які тверднуть у тигелі, а потім виймаються у вигляді заготовок, тобто, антиадгезійних покриттів для тигелів, які застосовують для затвердження полікристалічного кремнію.

Тигелі з кремнезему (з кварцового скла або кварцу) зазвичай застосовують для затвердження полікристалічного кремнію. Кремнезем вибирають, насамперед, завдяки його високій чистоті та доступності. Однак виникають проблеми з застосуванням кремнезему у тигелі для виробництва кремнію таким способом.

Кремній у його розплавленому стані реагує з кремнеземним тигелем, який перебуває у контакті з ним. Розплавлений кремній реагує з кремнеземом для утворення монооксиду кремнію та кисню. Кисень забруднює кремній. Монооксид кремнію є летким і реагує з графітними компонентами всередині печі. Монооксид кремнію реагує з графітом для утворення карбїду кремнію та чадного газу. Чадний газ після цього реагує з розплавленим кремнієм, утворюючи додатковий леткий монооксид кремнію та вуглець. Вуглець забруднює кремній. Кремній також може реагувати з різними забруднювачами, які містяться у кремнеземному тигелі (залізом, бором, алюмінієм і т.ін.).

Реакція між кремнеземом та кремнієм сприяє прилипанню кремнію до тигеля. Це прилипання, у поєднанні з різницею коефіцієнтів теплового розширення між двома матеріалами, створює напруження у кремнієвій заготовці, викликаючи її розтріскування при охолодженні. Серед спеціалістів у даній галузі відомо, що антиадгезійне покриття, нанесене на внутрішню частину тигеля у зоні контакту з заготовкою, може запобігати реакції між кремнієм та кремнеземом, яка призводить до забруднення та розтріскування заготовки. Для того, щоб бути ефективним, антиадгезійне покриття повинно бути достатньо товстим для запобігання реакції кремнію з кремнеземним тигелем і не повинно забруднювати кремній речовиною свого складу або домішками, яків ньому містяться.

В літературі описуються різні матеріали та способи, спрямовані на подолання проблеми реакції та прилипання тигеля, який контактує з розплавленим матеріалом. Наприклад, у Патенті США №5,431,869 описується багатоконпонентний антиадгезійний агент з нітриду кремнію та хлориду кальцію для обробки кремнію при застосуванні графітного тигеля. У цьому документі пропонується тигель для кристалізації кремнію, в якому внутрішня стінка тигеля є вкритою порошком нітриду кремнію для утворення першого шару, який має товщину від 150 до 300 мікрон. У цьому документі не вказується на утворення інших шарів для створення тигеля, як визначено у п.1 формули цього винаходу.

У Патенті США №4,741,925 описується покриття з нітриду кремнію для тигелів, яке наносять шляхом хімічного осадження з парової фази при 1250°C, а у патенті WO-A1-2004053207 описується покриття з нітриду кремнію, яке наносять шляхом плазмового напылення. У Патенті США №3,746,569 описується піролізне утворення покриття з нітриду кремнію на стінках кварцової труби. У Патенті США №4,218,418 описується спосіб утворення скляного шару всередині кремнеземного тигеля шляхом швидкого нагрівання для запобігання розтріскуванню кремнію під час обробки плавленням. У Патенті США №3,660,075 описується покриття з карбїду ніобію або оксиду ітрію на графітному тигелі для розплавлення сланцюватих матеріалів. Карбїд ніобію наносять шляхом хімічного осадження з парової фази, а оксид ітрію наносять як колоїдну суспензію у водному неорганічному розчині.

Джерела існуючого рівня техніки містять конкретні посилання на порошкові антиадгезійні агенти для форм, призначені для нанесення на тигелі у спрямованому затвердженні кремнію. Крім того, у зв'язку з нанесенням покриття на тигель згадується застосування хімічного осадження з парової фази, випарювання розчинником, обробки високотемпературним полум'ям та інших дорогих і складних засобів. Робляться посилання на конкретні зв'язувальні речовини та розчинники. Робляться посилання на змішування, напылення або нанесення щіткою суспензій або порошкоподібних покриттів.

Це антиадгезійне покриття з нітриду кремнію саме може призводити до проблем. Товщина покриття з нітриду кремнію, необхідна для запобігання реакції кремнію з кремнеземним тигелем є досить важливою (приблизно 300мкм), що робить операцію вкривання дорогою й довготривалою. Крім того, це покриття з нітриду кремнію є механічно слабким і може відшаровуватися або відколюватися під час або навіть до застосування. Таким чином, рекомендується наносити це покриття в останній момент перед застосуванням, тобто, на об'єкті кінцевого користувача, і, таким чином, тягар нанесення цього товстого покриття покладається на кінцевого користувача.

У Міжнародній заявці WO-A1-2005106084, яка паралельно перебуває у стадії розгляду, заявник пропонує застосовувати тигель для кристалізації кремнію, який має основний корпус, який включає нижню поверхню та бокові стінки, які обмежують внутрішній об'єм; проміжний шар, який включає від 50 до 100мас.% кремнезему на поверхні бокових стінок, спрямований до внутрішнього об'єму; та поверхневий шар, який включає від 50 до 100мас.% нітриду кремнію, до 50мас.% діоксиду кремнію і до 20мас.% кремнію над проміжним шаром.

Хоча цей тигель вже представляє значний крок вперед відносно існуючого рівня техніки, все ж залишається певний простір для вдосконалення. Зокрема, якщо під час кристалізації кремнієвої заготовки ця кремнієва заготовка з будь-якої причини прилипає до поверхневого шару, на її поверхні утворюються тріщини, які поширюються крізь заготовку під час охолодження.

У Міжнародній заявці WO-P01-2005106084, яка паралельно перебуває у стадії розгляду, пропонується подолання цієї проблеми через обмеження прилипання проміжного шару до основного корпусу і для цього пропонується впливати на пористість проміжного шару. Даний винахід має на меті пропозицію альтернативного рішення, яке дозволяє досягти цього результату.

Було виявлено, що ця мета може бути досягнута через тигель для кристалізації кремнію, який включає а) основний корпус, який має нижню поверхню та бокові стінки, які обмежують внутрішній об'єм; б) шар підкладки, який включає від 80 до 100мас.% нітриду кремнію на поверхні бокових стінок, спрямований до внутрішнього об'єму; с) проміжний шар, який включає від 50 до 100мас.% кремнезему над шаром підкладки; і d) поверхневий шар, який включає від 50 до 100мас.% нітриду кремнію, до 50мас.% діоксиду кремнію і до 20мас.% кремнію над проміжним шаром.

Дійсно, шар підкладки, який включає від 80 до 100мас.% нітриду кремнію, може бути легко нанесений на поверхню бокових стінок і забезпечує відмінний антиадгезійний ефект, таким чином, що навіть якщо кремнієва заготовка прилипає до поверхневого шару, під час охолодження не утворюються тріщини, і заготовка дуже легко може бути вийнята без пошкодження заготовки або основний корпус тигеля. Такий шар підкладки не є необхідним, якщо основний корпус вже дозволяє досягти антиадгезійного ефекту такого самого рівня.

Проміжний шар, який включає від 50 до 100мас.% кремнезему над шаром підкладки, є надзвичайно міцним і легко виготовляється. Несподівано було виявлено, що цей проміжний шар не створює проблеми відшаровування або відколювання, і тому він може бути виготовлений до доставлення до кінцевого користувача, і кінцевий користувач лише має забезпечити тонкий поверхневий шар, нанесення якого є швидшим і дешевшим. Крім того, несподівано було виявлено, що цей проміжний шар надзвичайно підвищує прилипання поверхневого шару. Ще більш несподіваним виявилось те, що присутність шару підкладки не призводить до зниження зчеплення та міцності загального покриття.

Згідно з оптимальним варіантом втілення винаходу, прилипання проміжного шару до шару підкладки може бути спеціально обмежене таким чином, щоб прилипання проміжного шару до шару підкладки було нижчим за прилипання поверхневого шару до кремнієвої заготовки. Спеціаліст у даній галузі зможе легко визначити належну пропорцію  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (від 80 до 100мас.%), яка вимагається для досягнення найкращого ефекту.

В оптимальному варіанті шар підкладки має товщину від 20 до 300мкм, у ще кращому варіанті - від 50 до 150мкм (яка є оптимальною товщиною для досягнення ефективного розшарування між основним корпусом та покриттям).

Шар підкладки може включати зв'язувальну речовину (органічну, неорганічну або металоорганічну) у кількості від 1 до 20мас.%. В оптимальному варіанті органічну зв'язувальну речовину, наприклад, органічну смолу, таку, як поліетиленгліколь, полівініловий спирт, полікарбонат, епокси, карбоксиметилцелюлоза, застосовують у кількості від 1 до 5мас.%.

Інша перевага цього покриття полягає в тому, що воно може бути нанесене на різні матеріали тигеля, і, таким чином, кінцевий користувач, який отримує тигель з проміжним шаром, який містить кремнезем, не має потреби у розробці інших конкретних процедур для нанесення різних матеріалів. Шар підкладки може наноситися на тигелі з кварцу, кварцового скла,  $\text{SiAlON}$ , карбиду кремнію, глинозему або навіть графіту.

В оптимальному варіанті шар підкладки має товщину від 20 до 300мкм (яка є оптимальною товщиною для досягнення ефективного розшарування між основним корпусом та покриттям).

В оптимальному варіанті проміжний шар має товщину від 50 до 500мкм, у ще кращому варіанті - від 200 до 500мкм, для забезпечення більшості товщини, необхідної для запобігання реакції кремнію з тигелем та забруднення кремнію домішками, які в ньому містяться.

Крім кремнезему, проміжний шар може включати будь-який матеріал, який після випалу є стійким і не реагує з кремнієм. Особливо придатними є глинозем або кремнієво-глиноземні матеріали. Вуглецеві матеріали, які піролізується під час випалу, також можуть застосовуватися у певних випадках.

Проміжний шар може включати неорганічну (наприклад, колоїдний кремнезем) та/або органічну (наприклад, органічну смолу, таку, як поліетиленгліколь, полівініловий спирт, полікарбонат, епокси, карбоксиметилцелюлозу) зв'язувальну речовину. Кількість органічної та неорганічної зв'язувальної речовини, включеної до складу, залежить від вимог застосування (міцність невинпаленого покриття і т.ін.). Як правило, покриття включає від 5 до 20мас.% неорганічної зв'язувальної речовини і до 5мас.% органічної зв'язувальної речовини. Зазвичай проміжний шар наносять у воді або у розчиннику шляхом напилення або нанесення щіткою. В оптимальному варіанті це здійснюють шляхом напилення у системі на водній основі, яка містить відповідну кількість води, яка дозволяє утворювати суспензію повної композиції.

Згідно з конкретним варіантом втілення винаходу, тигель має ще один шар (другий проміжний шар) над проміжним шаром. Цей додатковий шар включає до 50% за масою нітриду кремнію, а решту здебільшого складає діоксид кремнію. Цей додатковий шар поліпшує сумісність між поверхневим шаром та першим проміжним шаром і значною мірою поліпшує його прилипання. У разі наявності цей додатковий шар має товщину до 200мкм, в оптимальному варіанті - від 50 до 100мкм.

Залежно від застосування, поверхневий шар має товщину від 50мкм до 500мкм, у ще кращому варіанті - від 200 до 500мкм. Для уникнення будь-якого забруднення важливо, щоб поверхневий шар мав високий ступінь очищення з наднизьким вмістом вуглецю. Як правило, поверхневий шар включає від 50 до 100мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , до 50мас.%  $\text{SiO}_2$  і до 20мас.% кремнію. Зазвичай поверхневий шар наносять шляхом напилення, нанесення щіткою або будь-яким відомим способом нанесення тонкого шару високого ступеня очищення, в оптимальному варіанті - шляхом напилення. В оптимальному варіанті втілення способу згідно з винаходом після етапу нанесення покриття здійснюють етап нагрівання при температурі і протягом часу, які є достатніми для кальцинування органічних сполук, присутніх у покритті. Слід зазначити, що при застосуванні проміжного шару згідно з винаходом товщина поверхневого шару може бути значною мірою зменшена без шкоди для властивостей покриття (властивостей прилипання).

Далі винахід описується з посиланням на супровідні фігури, які служать лише для пояснення винаходу і не обмежують його обсягу. Обидві фігури, 1 та 2, є розрізами тигелів згідно з винаходом.

На цих фігурах тигель позначено номером 1. Він має основний корпус 2, який включає нижню поверхню 21 та бокові стінки 22, які обмежують внутрішній об'єм для кристалізації кремнію. Тигель включає шар підкладки 25 на поверхні бокових стінок 22, спрямований до внутрішнього об'єму, включаючи від 80 до 100мас.% нітриду кремнію. Тигель також включає проміжний шар 3, який включає до 100мас.% кремнезему над шаром підкладки 25.

Як показано на Фіг.2, тигель включає додатковий проміжний шар 31, який включає до 50мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а решту здебільшого складає  $\text{SiO}_2$ . Таке додаткове проміжне покриття не показано на Фіг.1. На обох фігурах тигель 1 також включає поверхневий шар 4, який містить  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Далі винахід пояснюється на прикладах варіантів винаходу та порівняльних прикладах. У представлених нижче таблицях прилипання різних покриттів визначається згідно з ASTM D4541 з застосуванням тестера

POSITEST PULL-OFF ADHESION TESTER (виробництва фірми DEFELSKO Corp.). Цей тестер визначає ступінь прилипання покриття через визначення найбільшого розтягувального зусилля, яке воно може витримувати до від'єднання. Тобто, сила, яка вимагається для знімання певного діаметра зразка покриття з підкладки при застосуванні гідравлічного тиску. Зусилля виражається через тиск (кПа).

Приклади шарів підкладки:

Таблиця I

Шар підкладки

	TA	TB	TC	TD
Колоїдний кремнезем**				5
Зерна кремнезему (10-20мкм)**			5	
Деіонізована вода**	+55			
Деіонізована вода + зв'язувальна речовина** (PVA 5мас.%)		+70	+65	
Порошок нітриду кремнію**	100	100	80	85
Si**			15	10
Товщина шару (мкм)	100	200	200	300
Шершавість (мкм)	5	5	≈5	5

\*\* (мас.%)

Оптимальними композиціями є TA та TB, найкращою композицією є TB.

Приклади проміжних шарів:

Таблиця II

Проміжний шар

	A	B	C	D	E	F	G
Колоїдний кремнезем**				25	30	30	15
Леткий кремнезем (~1мкм)**		20	20	10		10	20
Зерна кремнезему (10-20мкм)**	100	40	40		6	10	65
Зерна кремнезему (20-44мкм)**			20	65	60	60	
Зерна кремнезему (45-100мкм)**		40	20		4		
Деіонізована вода**		+50		+50			
Деіонізована вода + зв'язувальна речовина** (PVA 10мас.%)	+70		+66		+50	+45	+60
Товщина шару (мкм)	300	500	500	150	500	250	200
Шершавість (мкм)	5	8	12	≈5	≈15	≈10	5
Прилипання (кПа)	1103	345	827	827	1241	1379	1103

\*\* (мас.%)

Оптимальними прикладами є композиції C та G, G є найкращим.

Приклади додаткового проміжного шару:

Таблиця III

Додатковий проміжний шар

	IA	IB	IC
Леткий кремнезем (≈1мкм)**			20
Зерна кремнезему (10-20мкм)**		60	40
Зерна кремнезему (20-44мкм)**	60		
Деіонізована вода**	+60		
Деіонізована вода + зв'язувальна речовина** (PVA 10мас.%)		+70	+80
Порошок нітриду кремнію**	40	40	40
Товщина шару (мкм)	50	75	100
Шершавість (мкм)	10	8	5

\*\* (мас.%)

Оптимальною композицією є композиція за прикладом IB.

Приклади поверхневого шару:

Таблиця IV

## Поверхневий шар

	SA	SB	SC	SD
Колоїдний кремнезем**				5
Зерна кремнезему (10-20мкм)**			5	
Деіонізована вода**	+55			
Деіонізована вода + зв'язувальна речовина** (PVA 10мас.%)		+70	+65	
Порошок нітриду кремнію**	100	100	80	85
Si**			15	10
Товщина шару (мкм)	100	200	200	300
Шершавість (мкм)	5	5		5
Прилипання*** (кПа)	241	827	965	827

\*\* (мас.%)

\*\*\* з підкладкою, яка відповідає проміжному шарові G

Оптимальними композиціями є SA та SB, найкращою композицією є SB.

Приклади тигеля:

Таблиця V

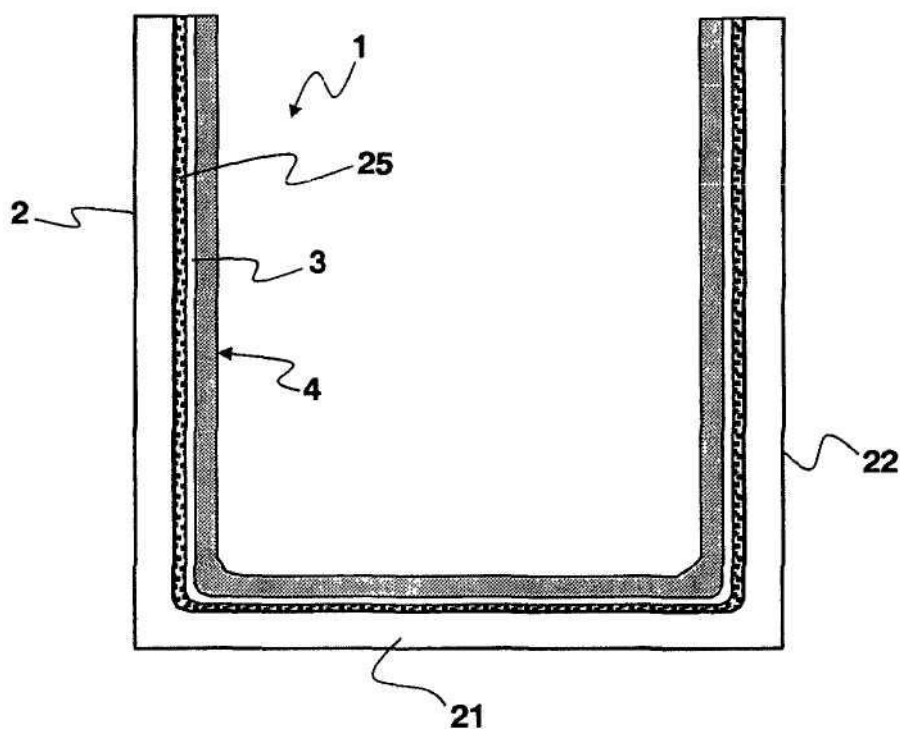
## Тигель

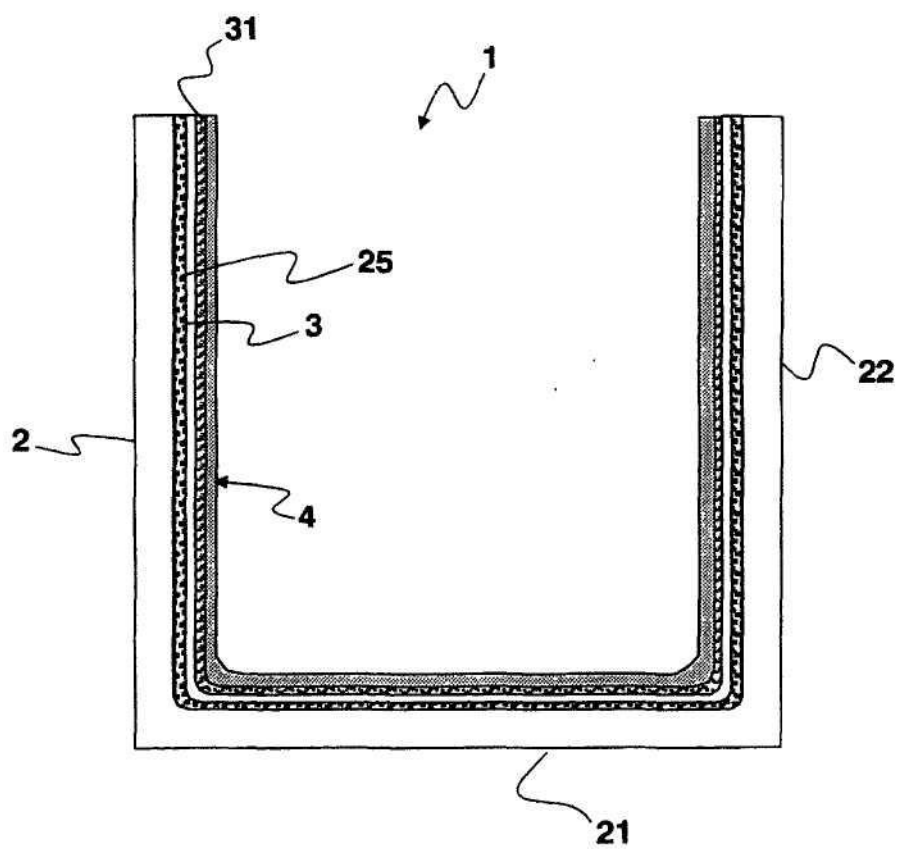
	1	2	3	4*	5*	6*
Шар підкладки	TA	TB	TB	-	-	-
Проміжний шар	A	B	C	D	-	-
Додатковий проміжний шар	IA	-	IC	-	-	-
Поверхнєве покриття	SA	SB	SC	SD	SB	SD
Прилипання поверхневого покриття	Добре	Відмінне	Відмінне	Добре	Погане	Погане
Наявність тріщин у заготовці	Ні	Ні	Ні	Кілька	Так	Так

\* Порівняльний приклад

Слід зазначити, що товщину поверхневих шарів SB та SD було збільшено удвічі у Прикладах 5 та 6.

ФІГ. 1





ФИГ. 2