

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 321**

51 Int. Cl.:

C04B 35/573 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01)
C04B 41/00 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
C30B 11/00 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
C30B 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2009** **PCT/FR2009/051668**
87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010** **WO2010026344**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2009** **E 09741365 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016** **EP 2326607**

54 Título: **Material de arquitectura multicapa, dedicado a ser puesto en contacto con silicio líquido**

30 Prioridad:

05.09.2008 FR 0855972

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GARANDET, JEAN-PAUL;
CAMEL, DENIS;
DREVET, BÉATRICE;
EUSTATHOPOULOS, NICOLAS y
ISRAEL, RANA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 619 321 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de arquitectura multicapa, dedicado a ser puesto en contacto con silicio líquido

5 La presente invención tiene como objetivo proponer nuevos materiales utilizables en los procedimientos de fusión y de solidificación de silicio y en particular dedicados a aplicaciones fotovoltaicas. Tiene además como objetivo un procedimiento de preparación de estos materiales.

10 Las células fotovoltaicas se fabrican, esencialmente, a partir de silicio mono- o poli-cristalino, obtenido a partir de la solidificación de silicio líquido en crisoles. Son unas placas cortadas del lingote formado dentro del crisol que sirven como base para la fabricación de las células.

15 El crecimiento del lingote se realiza generalmente en unos crisoles de sílice, revestidos con una capa de nitruro de silicio para evitar la adherencia del lingote al crisol después de la solidificación. Desafortunadamente, este tipo de crisol de sílice no se puede reutilizar.

Este problema se supera parcialmente con la utilización de crisol de grafito.

20 Tales crisoles se utilizan, en particular, para la fusión del silicio en los procedimientos de purificación del silicio metalúrgico. Cuando el silicio líquido se pone en contacto con el grafito, se forma una capa de carburo de silicio por reacción en la interfase. La reacción se continúa hasta que una capa barrera estanca se intercala entre el material carbonado y el silicio líquido. Mientras tanto, el silicio se infiltra en la matriz carbonada, hasta una profundidad que depende principalmente de la porosidad de esta matriz. Por ejemplo, en materiales de tipo grafito extruido, se alcanzan frecuentemente unas profundidades centimétricas, mientras que son del orden del milímetro para grafitos de granos finos. Sin embargo, en el carbono vítreo, no se observa ninguna infiltración notable, sólo la capa barrera se forma por reacción en la interfase.

25 También es posible una siliciuración del grafito en fase gaseosa. Por ejemplo, la compañía Toyotanso comercializa bajo la marca PERMA KOTE® un grafito recubierto de SiC mediante la técnica CVD (3). Los grosores de SiC pueden ser relativamente elevados, del orden de 100 µm, pero la capa nunca es perfectamente densa y puede plantear problemas de estanqueidad. Así, la infiltración del silicio en las porosidades y el contacto con un grafito que no ha reaccionado pueden destruir la capa de carburo debido al cambio de volumen asociado a la reacción de siliciuración.

30 En realidad, sea cual sea la técnica elegida para formar la capa SiC en la superficie del crisol de grafito, la protección asegurada por la capa barrera de SiC no es duradera. Dos mecanismos contribuyen al consumo de esta capa. Para las partes en contacto con el silicio fundido, el sistema tiende a evolucionar hacia un estado de equilibrio en el que el líquido se satura en carbono por disolución de la capa de SiC. Para las partes en contacto con una atmósfera oxidante, la oxidación de SiC tendrá también por efecto una reducción del grosor de la capa.

35 En consecuencia, estos crisoles son, con respecto a los crisoles de sílice, ciertamente reutilizables, pero su tiempo de vida útil sigue siendo limitado.

40 El documento FR2068160A describe una pieza de grafito con una porosidad del 30% y de partículas de 1-100 micrones. Esta pieza se pone en contacto con silicio líquido al vacío a una temperatura comprendida entre 1500 y 1700°C. Después de 15 minutos, se impregna un grosor mínimo de 10 mm. Con la impregnación, la pieza se trata a 1500-1600°C durante 30 minutos para transformar o eliminar el silicio libre.

45 El documento EP0228166A describe un soporte a base de grafito, que se infiltra por silicio líquido. El revestimiento de SiC resultante contiene un 2% en peso de Si y tiene un grosor de 1,05 mm.

50 El documento FR2207883A describe un soporte a base de grafito, que se infiltra por silicio líquido. Las partículas de grafito tienen un diámetro medio de aproximadamente 5 micrones y una granulometría de menos de 25 micrones y el soporte formado tiene una porosidad del 18-25%. La capa de SiC que resulta de la infiltración de Si en el cuerpo de grafito tiene un grosor de 0,381 mm. Por encima de esta capa de SiC, se forma otra capa de SiC, con un grosor de 0,0127 mm y más.

55 El documento EP0409983A describe también un soporte a base de grafito, que se infiltra por silicio líquido. El soporte tiene una porosidad del 32%. La capa de SiC resultante de la infiltración de Si en el cuerpo del grafito tiene un grosor de 1,4 mm o 2,4 mm. La capa de SiC contiene muy poco Si sólido.

60 La presente invención tiene precisamente como objetivo proponer una nueva estructura de material compuesto de carburo de silicio/grafito que permite aumentar significativamente la duración de vida útil de los materiales destinados a ser llevados a temperaturas muy elevadas, al igual, en particular, que los crisoles destinados a recibir silicio en fusión.

65 Así, la presente invención tiene también como objetivo proponer un nuevo tipo de crisol apto para ser reutilizado.

La presente invención tiene en particular como objetivo proponer un nuevo tipo de crisol, particularmente ventajoso en términos de no adherencia frente al silicio.

- 5 La presente invención tiene además como objetivo proponer un procedimiento de preparación útil para la preparación de tales piezas.

Más precisamente, la presente invención se refiere, según uno de sus aspectos, a una pieza de material, en particular dedicada a ser puesta en contacto con silicio líquido, que posee una arquitectura multicapa formada de al menos una capa denominada "de soporte" a base de carbono, de una capa denominada "de superficie" de carburo de silicio, y de una capa denominada "intermedia" intercalada entre dichas capas de soporte y de superficie, caracterizada por que dicha capa intermedia está formada de una matriz de carburo de silicio que contiene al menos un nódulo de carbono.

- 15 Ventajosamente, las capas de superficie e intermedia poseen menos del 5%, en particular menos del 1% en volumen de silicio sólido, y en particular están totalmente libres de silicio sólido.

En lo que se refiere a la capa intermedia, ésta se caracteriza por una homogeneidad en términos de composición en todo su grosor.

- 20 La matriz de carburo de silicio que forma la capa intermedia comprende al menos un 30% en volumen de nódulo(s) de carbono, en particular al menos un 40% en volumen, ventajosamente repartidos uniformemente en el grosor de la capa intermedia.

- 25 Como se precisa a continuación, esta capa intermedia posee una fracción volúmica de SiC al menos 1,8 veces más elevada que la fracción volúmica de la porosidad grafito de la capa denominada de soporte a base de carbono, representativa de la composición de la superficie del origen del material antes del tratamiento según la invención.

- 30 Según un modo de realización ventajoso, la pieza de material conforme a la invención posee una capa de superficie de carburo de silicio que posee un grosor de al menos 5 μm , en particular de 15 μm a 20 μm .

Ventajosamente, la pieza de material conforme a la invención posee una capa intermedia que posee un grosor de al menos 300 μm , en particular superior a 400 μm , y en particular que varía de 500 a 2000 μm .

- 35 Según un modo preferido de la invención, la pieza de material es un crisol o un molde, destinado en particular a ser puesto en contacto con un material llevado a una temperatura muy elevada, tal como por ejemplo silicio líquido.

Puede también tratarse de una parte de un molde o crisol que, por ensamblaje con una o más de otras piezas, permite precisamente formar dicho crisol o molde.

- 40 Los crisoles según la invención resultan ser mejor adecuados que sus homólogos de grafito por varias razones.

En primer lugar, son multiusos.

- 45 Además, para los procedimientos de fusión, su estructura de material compuesto le confiere una resistencia al silicio líquido y a la oxidación significativamente mejorada en la medida en la que el grosor de la capa intermedia es muy superior a las dimensiones habituales.

- 50 Por otro lado, la protección química del silicio frente a impurezas contenidas en el grafito se encuentra también mejorada.

Finalmente, para los procedimientos de solidificación, la resistencia de la capa anti-adherente Si_3N_4 es mejor sobre sustrato SiC que sobre sustrato grafito, ya que es posible realizar la recocción del depósito anti-adherente de nitruro a temperatura más alta.

- 55 Ventajosamente, las piezas de material según la invención son así compatibles con una utilización a temperatura que puede alcanzar hasta 1600°C.

Según otro de sus aspectos, la presente invención tiene como objetivo proponer un procedimiento de preparación de una pieza de material que posee una arquitectura multicapa compuesta de al menos una capa denominada "de soporte" a base de carbono, de una capa denominada "de superficie" de carburo de silicio y de una capa denominada "intermedia" intercalada entre las dos anteriores capas y formada de al menos una matriz de carburo de silicio que contiene al menos un nódulo de carbono, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas que consisten en:

- 65 (1) disponer de una pieza de material que comprende al menos una capa externa carbonada de porosidad volúmica

que varía del 25% al 40%, preferentemente del 30% al 35%, y que se extiende preferentemente sobre un grosor de al menos 1000 μm ,

(2) poner en contacto dicha pieza con silicio líquido,

(3) mantener el conjunto a una temperatura que varía de 1410 a 1500°C propicia para la infiltración de dicho silicio líquido en los poros de la capa carbonada y para la formación de una zona de material compuesto formada de una matriz de grafito que integra unos nódulos de SiC, y

(4) llevar la pieza obtenida al final de la etapa anterior hasta una temperatura comprendida entre 1500°C y 1700°C, preferentemente de 1500°C a 1600°C para formar dichas capas de superficie e intermedia esperadas y, en particular, tales como se han definido anteriormente, y consumir la parte esencial del silicio residual de la etapa anterior.

Según un modo preferido de la invención, la temperatura de la etapa (3) se puede ajustar ventajosamente entre la temperatura de fusión del silicio, a saber de aproximadamente 1410°C a aproximadamente 1450°C.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor a partir de la lectura de la descripción siguiente, dada a título ilustrativo y no limitativo en referencia a las figuras anexas, en las que:

- las figuras 1a y 1b son unas representaciones esquemáticas en sección transversal de un crisol antes y después del tratamiento según un procedimiento conforme a la invención,

- la figura 2 es una representación esquemática en sección transversal de un detalle de la parte interior de un crisol conforme a la invención y en la que se representan la capa de superficie SiC y la estructura de la zona de material compuesto que forma la capa intermedia,

- la figura 3 es una fotografía (microscopio óptico, aumento de $\times 10^3$) de la estructura de material compuesto intermedia obtenida durante la etapa 3 del procedimiento según la invención, después de 2 minutos de infiltración a 1460°C de silicio líquido en un grafito Carbone Lorraine 2020. La matriz grafito está en gris oscuro, el carburo de silicio en gris claro y el silicio no reaccionado aparece en blanco en los poros,

- la figura 4 es una fotografía al microscopio electrónico de barrido del material obtenido a partir de un material grafito POCO AX2-5Q al final de la etapa 4 de un procedimiento según la invención. Los nódulos de grafito aparecen en gris oscuro, la matriz SiC en gris claro. No hay silicio no reaccionado visible en los poros.

Conviene señalar que, por razones de claridad, las diferentes capas de material de las estructuras visibles en las figuras son representadas en escala libre; estando las dimensiones de algunas partes exageradas en gran medida.

Descripción detallada de una pieza de material conforme a la invención

Como se ha precisado anteriormente, la pieza de material según la invención posee al menos una capa de soporte carbonada, una capa denominada de superficie formada esencialmente de carburo de silicio y una capa denominada intermedia, intercalada entre las dos capas anteriores y formada de una zona de material compuesto que posee una estructura SiC que contiene al menos uno y preferentemente varios nódulos de grafito.

La fracción volúmica de la estructura SiC puede variar del 45 al 70%. De manera general, la fracción volúmica de SiC en la zona de material compuesto es igual a la fracción volúmica de la porosidad grafito que forma la pieza de material de origen, es decir antes del tratamiento según la invención, multiplicada por al menos 1,2, preferentemente por al menos 1,5 y más preferiblemente por 1,8.

El grosor de la capa "de superficie" y de la capa "intermedia" unidas es ventajosamente superior a 300 μm , y preferiblemente de 500 a 2000 μm .

En lo que se refiere a la capa de soporte, ésta es preferiblemente carbonada. En el sentido de la presente invención, una capa a base de un material carbonado está representada por un material formado, esencialmente, de átomos de carbono.

Más precisamente, un material carbonado es, en el sentido de la invención, un material cuyo contenido en átomos de carbono es superior al 95%, en particular superior al 99% en peso con respecto a su peso total.

Se trata de grafito.

Este material carbonado posee una porosidad abierta.

La porosidad volúmica abierta varía del 25% al 40%, preferiblemente del 30% al 35%. Esta porosidad puede estar

caracterizada por el método de porosimetría de mercurio.

La estructura está, por otro lado, constituida de granos de grafito de dimensiones micrométricas que varían de 1 a 10 μm , ventajosamente de 1 a 5 μm y preferentemente distantes de algunos micrómetros, en particular de 1 a 10 μm , ventajosamente de 1 a 5 μm .

Descripción detallada del procedimiento según la invención

Ventajosamente, la pieza de material a tratar según la invención posee en superficie una capa carbonada que posee un tamaño de granos compatible con una siliciuración sobre una profundidad milimétrica y con un porcentaje de reacción suficiente para que la estructura final esté compuesta de nódulos de grafito dispersados en una matriz de carburo de silicio.

Su estructura carbonada posee una porosidad abierta conforme a la definida anteriormente.

Es posible utilizar unos grafitos de porosidad volúmica abierta más reducida que un 25%, que se somete a un tratamiento de oxidación para aumentar esta porosidad sobre una profundidad milimétrica. En este caso, es necesario partir de una estructura de grafito de granos suficientemente finos para asegurar una buena resistencia mecánica al final del tratamiento. Se puede también revestir un grafito demasiado denso con una capa de grafito de porosidad deseada para realizar el proceso de infiltración y obtener la estructura deseada de nódulos de grafito en una matriz de carburo de silicio.

Por el contrario, unos grafitos de granos bastos no resultan como satisfactorios en el ámbito de la presente invención, debido a la presencia, al final del tratamiento, de siliciuración, de silicio no reaccionado en los poros.

La pieza de material utilizada en la etapa (2) del procedimiento según la invención se pone en contacto con silicio líquido, por ejemplo por inmersión en un baño de silicio fundido.

Su grosor es superior, en particular, a 1 mm.

Como ya se ha precisado anteriormente, al final del procedimiento según la invención, un resultado volúmico que tiene en cuenta el cambio de volumen asociado a la reacción $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ muestra que la fracción volúmica de SiC en el material compuesto es igual a la fracción volúmica de la porosidad inicial del grafito multiplicada por 1,8.

El procedimiento según la invención comprende, por lo tanto, al menos las etapas que consisten en disponer una pieza de material, que comprende al menos en la superficie una capa carbonada, en poner dicha pieza en contacto con silicio líquido, y en llevarla a un primer nivel de temperatura propicio para la infiltración del silicio fundido en el grafito hasta el taponado de los poros.

Esta temperatura es al menos igual a la temperatura de fusión del silicio.

Este nivel se puede realizar a temperaturas que varían entre la temperatura de fusión del silicio, a saber aproximadamente 1410°C, hasta aproximadamente 1500°C, ventajosamente de aproximadamente 1410°C hasta aproximadamente 1450°C.

En función de la temperatura seleccionada, la duración de este primer nivel puede variar entre 10 minutos y una hora, ventajosamente entre 20 minutos y 40 minutos.

Al final de esta tercera etapa, la pieza de material cuya superficie externa está formada en una cierta profundidad, superior a 300 μm , de una matriz de grafito que contiene unos nódulos de SiC y silicio se somete a un segundo nivel de temperatura.

La temperatura de este segundo nivel permite homogeneizar la microestructura de la capa externa y en particular terminar el consumo del silicio infiltrado. Este nivel se puede realizar a temperaturas que varían entre 1500°C y 1700°C, ventajosamente entre 1500°C y 1600°C.

En función de la temperatura seleccionada, la duración de este segundo nivel puede variar entre una hora y ocho horas, ventajosamente entre tres horas y seis horas. En todos los casos, esta duración es suficiente para permitir la continuación de la transformación del grafito en una estructura de carburo de silicio que incorpora unos nódulos de grafito y la eliminación sustancialmente total del silicio residual.

La tercera y la cuarta etapa del procedimiento se pueden realizar a presión variable, generalmente a presión atmosférica o presión inferior. Sin embargo, se constata que una realización al vacío permite ventajosamente por pre-siliciuración en fase gaseosa de los granos de grafito, una mejor penetración del silicio líquido durante la segunda etapa. La infiltración puede entonces realizarse en un grosor del 15% al 20% más elevado que el grosor obtenido a presión atmosférica.

Estas etapas son generalmente realizadas bajo atmósfera inerte o bajo vacío.

5 La invención se describirá ahora mediante el ejemplo siguiente dado, por supuesto, a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

Ejemplo 1

10 El matiz ensayado es una placa de material gráfico POCO AXZ-5Q (longitud 10 cm, ancho 10 cm, grosor 1 cm), de porosidad volúmica del 32% y de tamaño de granos del orden de 1 μm .

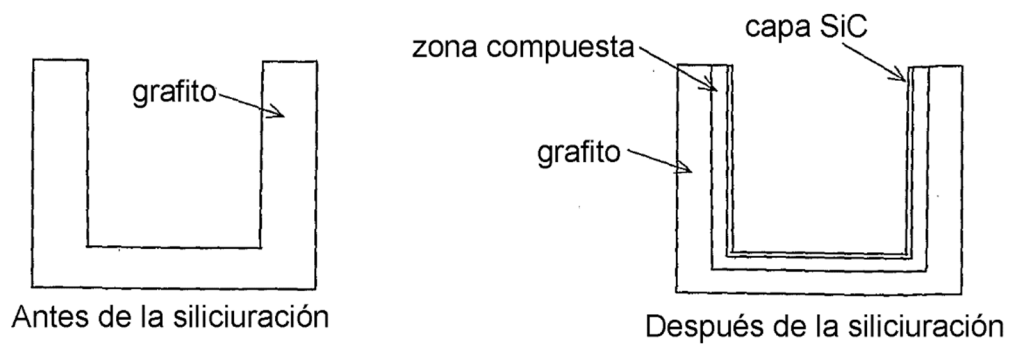
El material se calienta bajo atmósfera de gas neutro (argón) en un horno de inducción. La temperatura de infiltración seleccionada es $T = 1430^{\circ}\text{C}$, ligeramente superior a la temperatura de fusión del silicio.

15 Después de un periodo de 30 minutos a $T = 1430^{\circ}\text{C}$, el material se somete a una temperatura de 1500°C durante 6 horas para homogeneizar la microestructura de la capa externa de 15-20 micrones, y terminar el consumo del silicio infiltrado.

20 El conjunto se enfría hasta temperatura ambiente a la velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. hasta 900°C después por enfriamiento natural después de la detención del calentamiento.

REIVINDICACIONES

1. Pieza de material, en particular dedicada a ser puesta en contacto con silicio líquido, que posee una arquitectura multicapa formada de al menos una capa denominada "de soporte" a base de carbono constituida de granos de grafito de dimensión micrométrica, que varía de 1 a 10 μm y que posee una porosidad abierta que varía del 25% al 40%, de una capa denominada "de superficie" de carburo de silicio, y de una capa denominada "intermedia" intercalada entre dichas capas de soporte y de superficie, caracterizada por que dicha capa intermedia está formada de una matriz de carburo de silicio que contiene al menos un 30% en volumen de nódulo(s) de carbono con la fracción volúmica del carburo de silicio que forma dicha capa intermedia, que varía del 45% al 70% y siendo igual a la fracción volúmica de la porosidad inicial del grafito que forma la capa de soporte a base de carbono, multiplicada por al menos 1,2.
2. Pieza de material según la reivindicación 1, en la que las capas de superficie e intermedia poseen menos del 5%, en particular menos del 1% en volumen de silicio sólido y en particular están totalmente libres de silicio sólido.
3. Pieza de material según la reivindicación 1 o 2, en la que la matriz de carburo de silicio que forma la capa intermedia comprende al menos un 40% en volumen de nódulo(s) de carbono.
4. Pieza de material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que posee una capa intermedia de grosor de menos de 300 μm , en particular superior a 400 μm , y particularmente que varía de 500 μm a 2000 μm .
5. Procedimiento útil para la preparación de una pieza de material que posee una arquitectura multicapa compuesta de al menos una capa denominada de soporte" a base de carbono, constituida de granos de grafito de dimensión micrométrica que varía de 1 a 10 μm y que posee una porosidad abierta que varía del 25% al 40%, de una capa denominada "de superficie" de carburo de silicio y de una capa denominada "intermedia" intercalada entre las dos capas anteriores, formada de al menos una matriz de carburo de silicio que contiene al menos un 30% en volumen de nódulo(s) de carbono con la fracción volúmica del carburo de silicio que forma dicha capa intermedia que varía del 45% al 70% y siendo igual a la fracción volúmica de la porosidad del grafito de la capa de soporte a base de carbono, multiplicada por 1,8, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas que consisten en:
 - (1) disponer de una pieza de material que comprende al menos una capa externa carbonada de porosidad volúmica que varía del 25% al 40%, preferentemente del 30% al 35%, y que se extiende preferentemente sobre un grosor de al menos 1000 μm ,
 - (2) poner en contacto dicha pieza con silicio líquido,
 - (3) mantener el conjunto a una temperatura que varía de 1410 a 1500°C y propicia para la infiltración de dicho silicio líquido en los poros de la capa carbonada y para la formación de una zona de material compuesto formada de una matriz de grafito que integra unos nódulos de SiC, y
 - (4) llevar la pieza obtenida al final de la etapa anterior a una temperatura comprendida entre 1500°C y 1700°C, preferentemente de 1500°C a 1600°C para formar dichas capas de superficie e intermedia esperadas y consumir la parte esencial del silicio residual de la etapa anterior.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en la que el grosor de la capa de superficie y la capa intermedia unidas es superior a 300 μm , preferiblemente de 500 a 2000 μm .
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que la capa carbonada está constituida de granos de grafito de dimensión micrométrica, que varía de 1 a 5 μm .
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la etapa (3) se realiza a una temperatura que varía de 1410 a 1450°C.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que dicha pieza se mantiene en el nivel de temperatura de la etapa (3) durante de 10 minutos a 1 hora, preferiblemente de 20 minutos a 40 minutos.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que la etapa (4) se realiza a una temperatura que varía de 1500°C a 1700°C, ventajosamente de 1500°C a 1600°C.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en el que dicha pieza se mantiene en el nivel de la etapa (4) durante de 1 h a 8 horas, preferiblemente de 3 a 6 horas.



Figuras 1a y 1b

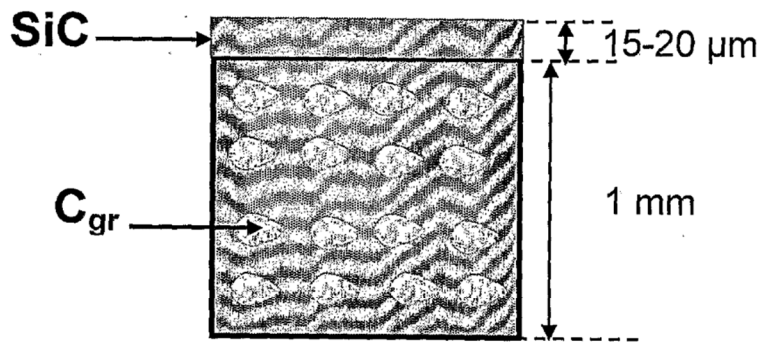


Figura 2



Figura 3

10 μm
1 cm

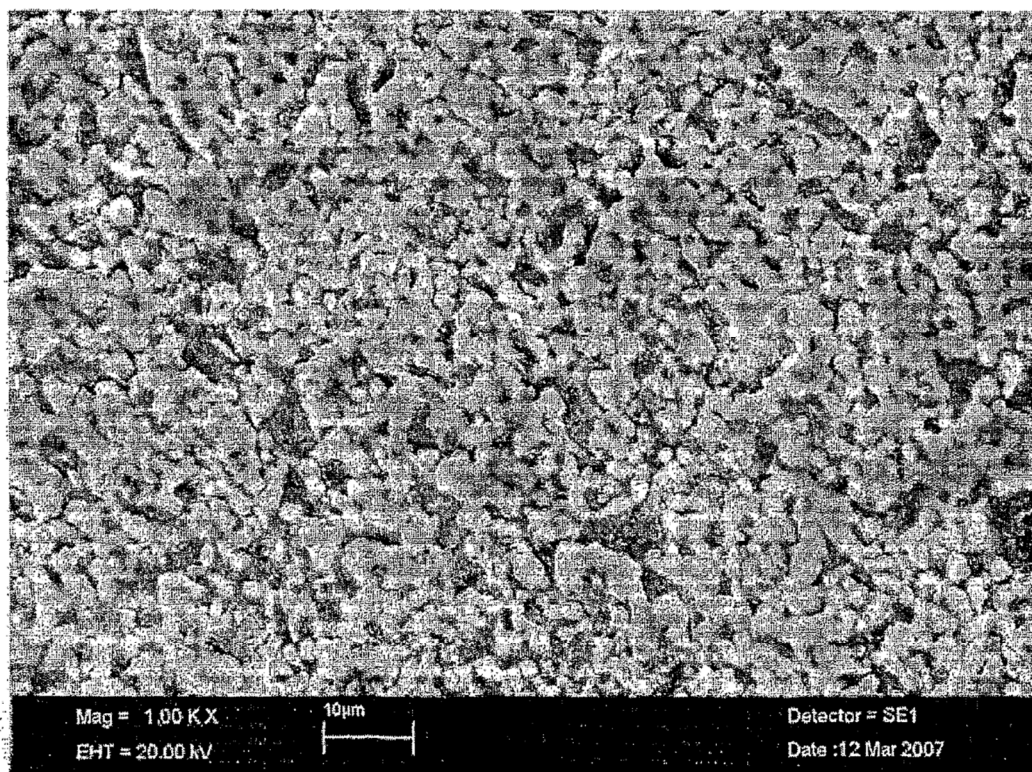


Figura 4