



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111564 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099123574 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C30B11/00 (2006.01)** **C30B29/06 (2006.01)**
 C30B35/00 (2006.01) **C03C17/22 (2006.01)**
 C04B41/87 (2006.01) **C04B35/584 (2006.01)**

(30)優先權：2009/07/16 美國 61/226,172
 2009/07/16 美國 61/226,175
 2009/07/16 美國 61/226,176

(71)申請人：MEMC 新加坡有限公司 (美國) MEMC SINGAPORE PTE, LTD. (US)
 美國

(72)發明人：飛利浦 理查 J PHILLIPS, RICHARD J. (US)；金伯爾 史蒂芬 L KIMBEL,
 STEVEN L. (US)；迪斯潘德 雅迪特亞 J DESHPANDE, ADITYA J. (US)；施剛
 SHI, GANG (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：170 項 圖式數：5 共 59 頁

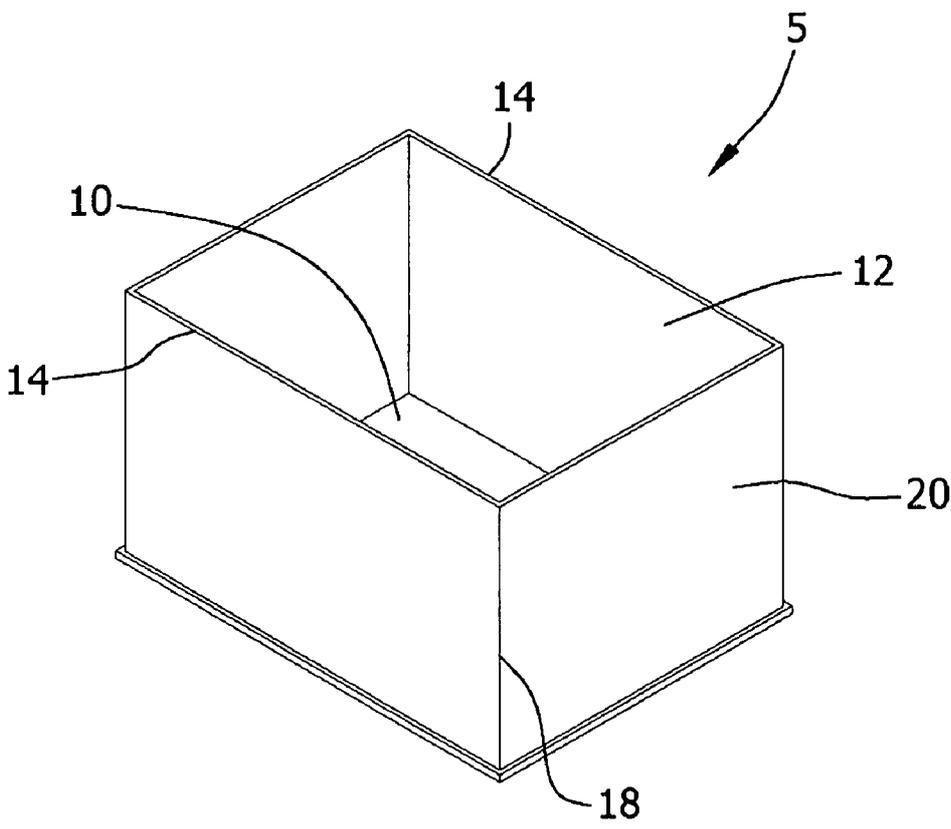
(54)名稱

表面塗層的坩鍋及其製備與使用方法

COATED CRUCIBLES AND METHODS FOR PREPARING AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明係關於氮化矽塗覆之坩鍋，其用於容納熔融半導體材料且用於藉由一方向性凝固過程製備多晶矽錠；塗覆坩鍋之方法；製備矽錠及晶圓之方法；用於塗覆坩鍋之組合物及具有一低氧含量之矽錠及晶圓。



- 5：坩堝本體
- 10：底部
- 12：內表面
- 14：側壁
- 18：拐角
- 20：外表面



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111564 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099123574 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C30B11/00 (2006.01)** **C30B29/06 (2006.01)**
 C30B35/00 (2006.01) **C03C17/22 (2006.01)**
 C04B41/87 (2006.01) **C04B35/584 (2006.01)**

(30)優先權：2009/07/16 美國 61/226,172
 2009/07/16 美國 61/226,175
 2009/07/16 美國 61/226,176

(71)申請人：MEMC 新加坡有限公司 (美國) MEMC SINGAPORE PTE, LTD. (US)
 美國

(72)發明人：飛利浦 理查 J PHILLIPS, RICHARD J. (US)；金伯爾 史蒂芬 L KIMBEL,
 STEVEN L. (US)；迪斯潘德 雅迪特亞 J DESHPANDE, ADITYA J. (US)；施剛
 SHI, GANG (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：170 項 圖式數：5 共 59 頁

(54)名稱

表面塗層的坩鍋及其製備與使用方法

COATED CRUCIBLES AND METHODS FOR PREPARING AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明係關於氮化矽塗覆之坩鍋，其用於容納熔融半導體材料且用於藉由一方向性凝固過程製備多晶矽錠；塗覆坩鍋之方法；製備矽錠及晶圓之方法；用於塗覆坩鍋之組合物及具有一低氧含量之矽錠及晶圓。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明領域係關於表面塗層的坩堝，其用於容納熔融半導體材料且特定而言用於藉由一方向性凝固過程製備多晶矽錠。其他態樣包含塗覆坩堝之方法、製備矽錠及晶圓之方法、用於塗覆坩堝之組合物及具有一低氧含量之矽錠及晶圓。

本申請案主張以下案件之權利：2009年7月16日提出申請之美國臨時申請案第61/226,175號、2009年7月16日提出申請之美國臨時申請案第61/226,176號及2009年7月16日提出申請之美國臨時申請案第61/226,172號，每一者之全部內容皆以引用方式併入本文中。

【先前技術】

用於產生太陽能之習用光伏打電池使用多晶矽。多晶矽通常係以一方向性凝固(DS)過程製得，其中矽在一坩堝中熔化且在一單獨坩堝或同一坩堝中進行方向性凝固。控制錠之凝固以使熔融矽在澆注之凝固前沿進行單向凝固。以此一方式製得之多晶矽係一晶粒團塊，其中該等晶粒彼此隨機定向，此乃因在坩堝壁處異相成核位點之密度較高。一旦形成多晶錠，則可將該錠切成塊並進一步切成晶圓。通常，多晶矽因其較低成本而替代單晶矽成為光伏打電池之較佳矽源，與典型單晶矽生產相比，該較低成本係由較高通量率、較低之勞動密集型作業及減小之供應成本而造成的。

在凝固期間及凝固之後，凝固之錠必須在不會導致錠破裂之情形下自坩堝釋放。習用坩堝係由所形成且燒結二氧化矽或熔融二氧化矽(與「石英」同義)、氮化矽或石墨構成。氮化矽坩堝可重新使用，但通常比其他坩堝昂貴。可使用各種塗覆材料來塗覆坩堝；然而，已發現該等製程及所得表面塗層的坩堝具有缺陷。

【發明內容】

在本發明一態樣中，用於容納熔融半導體材料之一坩堝包含一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁。該底部及側壁界定一用於容納半導體材料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。該坩堝在該側壁內表面之一第一區域中具有一第一塗層且在該側壁內表面之一第二區域中具有一第二塗層。該第二塗層包括該第一塗層中不存在之一添加劑。

另一態樣係關於一改良一坩堝之一錠釋放特性之方法。該坩堝包含一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁。該底部及側壁界定了一用於容納半導體材料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。將一第一塗覆組合物施加至該側壁內表面之一第一區域中且將一第二塗覆組合物施加至該側壁內表面之一第二區域中。

在另一態樣中，用於容納熔融半導體材料之一坩堝包含一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁。該底部及側壁界定了一用於容納半導體材料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。該坩堝在該側壁內表面

之一部分上包含一塗層，該塗層包括氮化矽及一選自氧化鈮及二氧化矽之燒結劑。

本發明又一態樣係關於一改良一坩堝之一錠釋放特性之方法。該坩堝具有一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁。該底部及側壁界定一用於容納半導體材料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。將一組合物施加至該側壁內表面之一部分上。該組合物包括一介質、氮化矽及一選自氧化鈮及二氧化矽之燒結劑。

另一態樣係關於一改良一坩堝之一錠釋放特性之方法。該坩堝具有一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁。該底部及側壁界定一用於容納半導體材料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。將一組合物施加至該側壁內表面之一部分上。該組合物包括一介質、氮化矽、一分散劑及一用以增強塗層與該坩堝之黏著的黏合劑。

本發明一態樣係關於一用於塗覆一坩堝之內表面以改良該坩堝之一錠釋放特性之組合物。該組合物包含一介質、氮化矽、黏合劑及一燒結劑。

在另一態樣中，用於塗覆一坩堝內表面以改善該坩堝之一錠釋放特性的一種組合物包含一介質、氮化矽、分散劑及一用以增強塗層與該坩堝之黏著之黏合劑。

在本發明一態樣中，一用於製備一多晶矽錠之方法包含將多晶矽裝填至一表面塗層的坩堝中以形成一矽裝料。該坩堝具有一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延

伸之側壁。該底部及側壁界定了一用於容納該填料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。該坩堝在該側壁內表面之一第一區域中具有一第一塗層且在該側壁內表面之一第二區域中具有一第二塗層。該第二塗層包含該第一塗層中不存在之一添加劑。將該矽填料加熱至一高於約該填料之熔融溫度之溫度以形成一矽熔體。該矽熔體發生方向性凝固以形成一多晶矽錠。

在一另一態樣中，製備一多晶矽錠之一種方法包含將多晶矽裝填至一表面塗層的坩堝中以形成一矽填料。該坩堝具有一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁。該底部及側壁界定了一用於容納該填料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。該坩堝在該側壁內表面之一部分上具有一塗層。該塗層包括氮化矽及一選自氧化鈮及二氧化矽之燒結劑。將該矽填料加熱至一高於約該填料之熔融溫度之溫度以形成一矽熔體。該矽熔體發生方向性凝固以形成一多晶矽錠。

本發明一態樣係關於在一坩堝中製備一多晶矽錠之一種方法。該坩堝包含一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁。該底部及側壁界定了一用於容納一矽填料之空腔。該側壁具有一內表面及一外表面。將一組合物施加至該側壁內表面之一部分上。該組合物包括一介質、氮化矽、一分散劑及一用以增強塗層與該坩堝之黏著的黏合劑。自組合物蒸發掉介質以在該側壁內表面上產生氮化矽塗層。將多晶矽裝填至一表面塗層的坩堝中以形成

一矽填料。將該矽填料加熱至一高於約該填料之熔融溫度之溫度以形成一矽熔體。該矽熔體發生方向性凝固以形成一多晶矽錠。

在另一態樣中，一矽錠具有一底部、一頂部及一在該底部與頂部之間界定的高度 H_3 。該錠在一約20% H_3 之高度處之氧濃度小於約4.5 ppma。

在再一態樣中，一多晶矽晶圓具有一小於約2.5 ppma之氧濃度。

可對結合本發明之上述態樣所提及之特徵進行各種改進。本發明之上述態樣中亦可納入其他特徵。該等改進及額外特徵可單獨存在或以任一組合存在。舉例而言，可單獨或以任一組合將下文針對本發明任一所示實施例所述之各種特徵納入本發明任一上述態樣中。

【實施方式】

在該等圖式中，相應之參考符號表示相應之部件。

申請者已發現，藉由使用具有足夠厚度且含有最少氧源之一塗覆組合物塗覆一坩堝(例如，二氧化矽坩堝)，可製得具有一較低氧含量且光誘導分解相應減少之多晶錠及晶圓。另外，在施加至坩堝之各種塗覆組合物中可使用含氧燒結助劑。可使用一不含燒結助劑之塗覆組合物來塗覆坩堝本體之一第一區域，且使用一含有燒結助劑之組合物來塗覆一第二區域以將該坩堝中暴露於氧之表面積降至最低。

藉由控制塗覆組合物中之氧量，已發現與習用處理方法及塗層相比，所得錠之特徵在於一有益氧分佈。已發現，

在錠中可達成較低氧含量，此係(例如)摻雜硼之太陽能矽中所期望的。摻雜硼之太陽能矽中之高氧含量與隨時間流逝發生之光誘導分解有關。

坩堝本體起始材料

現參照圖1，用於本發明實施例中之一坩堝本體通常表示為編號5。坩堝本體5具有一底部10及一自基底或底部10延伸之側壁14。儘管顯示坩堝本體5具有所示之四個側壁14，但應理解，坩堝本體5可包含四個以下之側壁或可包含四個以上之側壁，此並不背離本發明範圍。同樣，側壁14間之拐角18可以適於形成坩堝本體之外殼的任一角度彼此連接，且可如圖1中所示呈銳角或可呈圓形。在一些實施例中，坩堝本體具有通常呈圓柱形之一側壁。坩堝本體5之側壁14具有一內表面12及一外表面20。坩堝本體5通常係開放本體，亦即，該本體不包含一頂部。然而，應注意，坩堝本體5可具有與底部10相對之一頂部(未圖示)，此並不背離本發明範圍。

在本發明之若干實施例中，坩堝本體5具有四個長度實質上相等之側壁14(例如，坩堝具有大致為正方形之基底10)。側壁14之長度可為至少約25 cm、至少約50 cm或甚至至少約75 cm。側壁14之高度可為至少約15 cm、至少約25 cm或甚至至少約35 cm。就此而言，該坩堝(在使用一正方形或矩形基底或坩堝係圓柱形或圓形之實施例中，或在使用另一形狀之實施例中)之體積可為至少約0.05 m³、至少約0.15 m³或至少約0.25 m³。另外，就此而言，應理

解，可使用除上述坩堝形狀及尺寸以外之形狀及尺寸，此並不背離本發明範圍。在本發明之一或多個特定實施例中，坩堝本體5具有四個各自長約87.7 cm且高40 cm之側壁14，且該坩堝具有一約0.31 m³之體積。

坩堝本體5可由適於使半導體材料凝固之任一材料構成。舉例而言，坩堝可自一選自二氧化矽、氮化矽、碳化矽、石墨、其混合物及其複合物之材料構成。複合物可包含(例如)一上面具有一塗層之基礎材料。複合材料包含(例如)經氮化矽塗覆之二氧化矽及經氮化鈣及/或氮化矽塗覆之石墨。應注意，一些坩堝本體材料可能本質上並非一氣污染源(例如，石墨)，然而，在設計一系統時可能需要考慮其他屬性(例如，成本、污染及諸如此類)。此外，材料較佳能夠承受該半導體材料熔化及凝固時之溫度。舉例而言，坩堝材料適於使半導體材料在以下條件下發生熔化及凝固：在至少約300°C、至少約1000°C或甚至至少約1580°C之溫度下持續至少約10小時或甚至長達100小時或更長。

底部10及側壁14之厚度可端視諸多變量有所變化，包含(例如)處理溫度下之材料強度、坩堝之構造方法、所選半導體材料及熔爐與製程之設計。通常，坩堝厚度可為約5 mm至約50 mm、約10 mm至約40 mm或約15 mm至約25 mm。

塗覆組合物

可使用一塗覆組合物來塗覆上述坩堝本體5中側壁14之

內表面12的至少一部分，該塗覆組合物包含氮化矽及一或多種添加劑，且塗覆組合物之厚度足以減少隨後在該坩堝中形成之一錠中的氧量及/或足以增強該坩堝之一錠釋放特性。添加劑可為(例如)黏合劑、分散劑、燒結助劑及一介質、稀釋劑、溶劑或其組合中之一或多者。錠釋放特性包含錠在冷卻期間釋放錠的能力(亦即，坩堝不與錠黏著之能力)及在不導致錠破裂之情形下釋放錠的能力。錠黏著之證據包含(例如)(1)錠即使在室溫下亦不能自坩堝釋放，(2)在釋放後破裂錠的量，及/或(3)在釋放錠後是否存在黏著至坩堝之半導體材料及此類半導體材料的量。

組合物可包含至少約5重量%之氮化矽，且在其他實施例中，包含至少約15重量%或甚至至少約30重量%之氮化矽。在各實施例中，塗覆組合物可包含約5重量%至約50重量%之氮化矽、約15重量%至約50重量%、約10重量%至約40重量%或約30重量%至約40重量%之氮化矽。在一些實施例中，塗覆組合物包含約37.0至37.7重量%之氮化矽。出於本發明之目的，「塗覆組合物」或僅「組合物」中組份之包含百分比係指施加至坩堝本體的材料，且並非在額外處理步驟(例如，蒸發介質、加熱、或燒結等)後形成的塗層本身。「塗層」(在下文標題為「表面塗層的坩堝」的部分中進行闡述)中組份之包含百分比係指以下固體材料：在所有處理步驟後覆蓋坩堝本體之一部分且在製備一錠期間覆蓋坩堝本體者。除非另有所述，否則，所列示之百分比係以包含一或多種所述組份之整個組合物或整

個塗層之百分比的形式給出。

不受限於一特定理論，據信，在以顆粒形式使用時，氮化矽顆粒之尺寸可影響塗覆組合物之流變性並影響施加便利性。在一些實施例中，氮化矽顆粒之平均標稱直徑可小於約100 μm 。在其他實施例中，氮化矽之平均標稱直徑可小於約50 μm 、小於約25 μm 或甚至小於約10 μm 。使用較小粒徑通常可改善塗覆組合物之流動性。

組合物可包含氮化矽在其中保持實質上呈顆粒形式之一介質。通常，應理解，氮化矽及添加劑(例如一黏合劑、分散劑、燒結助劑及諸如此類)中之一或多者可不溶、部分溶解或完全溶解於介質中，且術語「介質」、「稀釋劑」及「溶劑」可互換使用且並不意欲將本發明實施例限制於一或多種組份溶解或不溶於介質中之組合物。

介質可包含一有機化合物或可為水溶液。然而，應注意，在一水溶液中存在水可導致在固化塗層中具有較多氧，此亦可導致其中生長之一半導體錠中之氧含量有所增加。因此，儘管可在不背離本發明之情形下使用水溶液，但在一些實施例中使用一非水性介質可能較佳。較佳地，介質在任一乾燥步驟期間可容易地發生汽化。

介質可包含一C1-C10醇且可為異丙醇或乙醇。在一些實施例中，在施加至坩堝前，整個組合物之至少約10重量%係介質。

在其他實施例中，組合物可包含至少約30重量%、至少約50重量%或甚至至少約70重量%之介質。在各個其他實

施例中，組合物包含約10重量%至約80重量%之介質、約30重量%至約70重量%、約40重量%至約60重量%或甚至約45重量%至約55重量%之介質。組合物可包含約47.9重量%至約50.6重量%之介質。組合物可包含一種以上之介質，其中介質在該組合物中之總重量份數如上所述。

組合物可包含一或多種黏合劑，該等黏合劑用於在施加後使塗層且更具體而言氮化矽顆粒與坩堝本體結合且彼此結合。通常，黏合劑可改變塗覆組合物之流變性且維持顆粒在整個施加及乾燥期間分佈於介質中。在一些實施例中，黏合劑溶於介質中。在一些實施例中，黏合劑係聚乙烯醇縮丁醛，例如購自Solutia公司(St. Louis, MO)之B-76。在一些實施例中，在施加至坩堝之前，至少約0.5重量%、至少約2重量%、至少約5重量%或至少約10重量%或甚至至少約15重量%之總體組合物係一或多種黏合劑。在各實施例中，組合物包含約0.5重量%至約20重量%之黏合劑、約0.5重量%至約10重量%、約0.5重量%至約8重量%之黏合劑或約2重量%至約8重量%之黏合劑。組合物可包含約5.4重量%至約6.8重量%之黏合劑。在一些實施例中，組合物不含一黏合劑。組合物可包含一種以上之黏合劑，其中黏合劑在該組合物中之總重量份數如上所述。

塗覆組合物可包含一分散劑。通常，分散劑用於防止在將塗覆組合物施加至坩堝本體之前氮化矽顆粒發生沉降。適宜分散劑通常不會在塗覆組合物中產生金屬雜質且在一熱循環期間可清潔燃燒及分解。可選擇增塑劑(如下所述)

及分散劑之組合，從而在不會破裂或將破裂降至最少之情形下乾燥塗層。在一些實施例中，分散劑係甲基環氧乙烷聚合物，例如 SOLSPERSE[®] 20000(Lubrizol 公司，Wickliffe，OH)。組合物可包含至少約 0.05 重量%之分散劑，且在其他實施例中，包含至少約 0.1 重量%、至少約 0.5 重量%、至少約 1 重量%或甚至至少約 5 重量%之分散劑。在各個其他實施例中，組合物包含約 0.05 重量%至約 10 重量%之分散劑、約 0.05 重量%至約 5 重量%或約 0.5 重量%至約 2.5 重量%之分散劑。組合物可包含約 1.6 重量%至約 2.1 重量%之分散劑。在一些實施例中，組合物不含一分散劑。組合物可包含一種以上之分散劑，其中分散劑在該組合物中之總量如上所述。

塗覆組合物可包含一增塑劑。適宜增塑劑通常不會在塗覆組合物中產生金屬雜質且在一熱循環期間可清潔燃燒及分解。可選擇增塑劑及分散劑從而在不會破裂或將破裂降至最少之情形下乾燥塗層。增塑劑可為(例如)聚乙二醇。聚乙二醇可以 CARBOWAX[®] 400(Dow Chemical 公司，Midland，MI)形式自市場購得。塗覆組合物可包含至少約 0.5 重量%、至少約 2 重量%、至少約 5 重量%、至少約 10 重量%或甚至至少約 15 重量%之增塑劑。在各實施例中，組合物包含約 0.5 重量%至約 20 重量%之增塑劑、約 0.5 重量%至約 10 重量%、約 0.5 重量%至約 8 重量%或約 2 重量%至約 8 重量%之增塑劑。組合物可包含約 5.4 重量%至約 6.8 重量%之增塑劑。在一些實施例中，組合物不含一增塑劑。組合

物可包含一種以上之增塑劑，其中增塑劑在該組合物中之總量如上所述。

組合物可包含一或多種燒結助劑，例如，氧化鈮、二氧化矽及/或氧化鋁。燒結助劑可呈顆粒形式及可懸浮於一或多種介質中。在施加至坩堝本體後，燒結助劑(且具體而言氧化鈮)可增強塗層且通常可改善氮化矽顆粒與坩堝本體之黏著及其彼此之黏著。塗覆組合物可包含至少約0.1重量%之燒結助劑(或在使用一種以上時包括若干種燒結助劑)、至少約0.5重量%、至少約1重量%、至少約5重量%或至少約7.5重量%之燒結助劑。

燒結劑與氮化矽之質量比率可為至少約1:20，且在其他實施例中，該比率為至少約1:10、至少約1:5、至少約2:5、至少約3:5、至少約4:5或甚至至少約1:1。在各個其他實施例中，燒結劑與氮化矽之比率為約1:20至約1:1或約1:5至約1:2。

在塗覆組合物包括氧化鈮之實施例中，塗覆組合物可含有至少約0.1重量%之氧化鈮，且在其他實施例中，可含有至少約0.5重量%之氧化鈮、至少約1重量%之氧化鈮、至少約5重量%之氧化鈮、至少約7.5重量%之氧化鈮、或甚至至少約12重量%之氧化鈮。在各個其他實施例中，塗覆組合物包含約0.1重量%至約40重量%之氧化鈮、約1重量%至約40重量%之氧化鈮或約1重量%至約20重量%之氧化鈮。

或者或除氧化鈮外，組合物可包含其他組份作為燒結助

劑，例如二氧化矽及/或氧化鋁。在一些實施例中，組合物包含至少約0.1重量%之二氧化矽，且其他實施例中，包含至少約0.5重量%、至少1重量%或至少約3重量%之二氧化矽。在各實施例中，組合物包含約0.1重量%至約10重量%之二氧化矽、0.1%至約5%之二氧化矽或約1%至約5%之二氧化矽。另一選擇為或此外，組合物可包含至少約0.1重量%之氧化鋁。在其他實施例中，組合物包含至少約0.5重量%之氧化鋁、至少約1重量%或至少約2重量%之氧化鋁。在各實施例中，組合物包含約0.1重量%至約10重量%之氧化鋁、0.1%至約4%之氧化鋁或約1%至約5%之氧化鋁。通常，使用氧化鈮、二氧化矽、氧化鋁或其他氧化物作為一燒結助劑來增加氮化矽塗層之強度及黏著性。

應注意，在含有相對較高量氧化物、且特定而言含有相對較高量二氧化矽及氧化鋁之組合物中，可增加介質量。具有相對較高量介質之組合物之特徵通常在於其流動性得以改善(參見實例1)。

塗覆一坩堝之方法

可藉由以下方式將本發明中所述之塗覆組合物施加至一坩堝本體之內表面的至少一部分上：化學蒸氣沈積、電漿噴霧、刷塗、氣溶膠噴霧、澆注或該等方式之任一組合。通常，在大氣壓及一低於塗覆組合物閃點之溫度下於一通風櫥中進行施加。可以一單次施加或多次施加方式來施加塗覆組合物以達成一期望厚度。一旦達成期望厚度，可加熱表面塗層的坩堝以使黏合劑、介質、分散劑及諸如此類

蒸發且留下氮化矽及任一氧化物添加劑(例如，氧化鈮、二氧化矽、氧化鋁及諸如此類)作為塗層。亦可將坩堝燒結以使塗層緻密化並增強塗層。應注意，在使用多次施加之實施例中，除最後一次施加外，可在一或多次中間施加之後將坩堝乾燥、加熱及/或燒結。

通常，可單獨或組合將本文所述之塗覆組合物施加至坩堝側壁之內表面的至少一部分上或坩堝側壁之整個內表面上。若該坩堝包含一個以上之側壁，則可將塗覆組合物施加至一或多個側壁之內表面的至少一部分上或一或多個側壁之整個表面上，且可施加至所有側壁之整個內表面上。

如圖2中所示，舉例而言，可自坩堝底部至一高度 H_1 施加塗層。坩堝底部至 H_1 之距離可為側壁高度之至少約50%。在其他實施例中，坩堝底部至 H_1 之距離為側壁高度之至少約70%或甚至為側壁高度之至少約85%。在一些實施例中， H_1 延伸至大約下文所述之一凝固線 S_1 (圖3)附近，且在其他實施例中，延伸至大約坩堝頂部。

通常，坩堝內半導體材料之體積及材料之相稱高度可隨半導體材料在坩堝中凝固而有所變化。舉例而言，矽體積隨著其凝固而增加。坩堝內表面之「凝固線」在一個側壁(或多個側壁，若該坩堝具有一個以上之側壁)之內表面外周上延伸，且對應於坩堝中毗鄰一凝固錠頂部之預期部分或錠頂部之預期高度。坩堝底部至凝固線之距離對應於坩堝底部至坩堝內一凝固錠頂部之距離，且在坩堝底部之尺寸不一致時(例如，一凹形底部坩堝)，對應於該坩堝底部

與側壁交匯之處至凝固錠頂部之距離。

底部 10、頂部 T、及凝固線 S_1 通常示於圖 3 中。通常，凝固線 S_1 至坩堝側壁頂部 T 之距離小於側壁高度之約 25% (亦即，側壁與坩堝底部交匯處至側壁頂部之距離的約 25%) 以使凝固錠之尺寸最大化。在其他實施例中，此距離小於側壁高度之約 15%、小於該高度之約 10% 或甚至小於約 5%。在一些實施例中，此距離為側壁高度之 0.5% 至約 25%。

可使用本發明實施例之塗覆組合物自坩堝底部至至少凝固線處且在其他實施例中至高於凝固線之一距離處來塗覆以下坩堝內表面：坩堝底部之內表面及側壁之內表面。高於所塗覆內側壁之凝固線之距離可為側壁高度之至少約 0.5%、側壁高度之至少約 1% 或甚至側壁高度之至少約 3%。

根據本發明之一些實施例，將一第一塗覆組合物施加至坩堝側壁內表面之一第一區域中，且將一第二塗覆組合物施加至該側壁內表面之一第二區域中。舉例而言，可將兩種塗覆組合物施加至坩堝側壁之不同部分上，其中將一種塗覆組合物施加至對錠相對而言更可能黏著的側壁部分上，且將其他塗覆組合物施加至側壁的其他區域中。第二塗覆組合物可含有第一塗覆組合物中不存在之一添加劑。根據一些實施例，第一塗層包含一介質、氮化矽、分散劑及一黏合劑。此外或另一選擇為，第二塗覆組合物可包含一介質、氮化矽，及一種氧化物添加劑 (例如氧化鋁、二氧化矽及氧化鈮及/或其他氧化物 (例如，鑰系氧化物))。

氮化矽及/或氧化物添加劑可懸浮於介質中。

在各實施例中且如圖4中所示，可將第一組合物施加至側壁內表面上自坩堝5之底部10至一高度 H_1 ，且可將第二塗覆組合物施加至坩堝內表面上約自 H_1 至一高度 H_2 。坩堝底部至 H_1 之距離可為側壁高度之至少約50%，且在其他實施例中，為側壁高度之至少約70%或甚至至少約85%。坩堝底部至可施加第二塗覆組合物之高度 H_2 的距離可為側壁高度之至少約60%(例如在 H_1 小於側壁高度之約60%時)、側壁高度之至少約75%(例如在 H_1 小於側壁高度之約75%時)或甚至至少約90%(例如在 H_1 小於側壁高度之約90%時)。在其他實施例中， H_2 延伸至高於凝固線 S_1 或甚至延伸至大約坩堝頂部T(圖3)。

在一些實施例中，可將第一塗覆組合物及第二塗覆組合物施加至坩堝側壁之重疊部分上。舉例而言，可將第一塗層施加至坩堝5之底部10至一高度 H_1 ，且可將第二塗覆組合物施加至一低於 H_1 之高度至一高度 H_2 ，其中坩堝底部至 H_1 及 H_2 之距離如上所述。在該等實施例中，在坩堝中， H_1 可甚至延伸至凝固線 S_1 或高於凝固線 S_1 ，或甚至延伸至大約頂部T。

在第二塗覆組合物含有氧化鈮或其他氧化物且第一塗覆組合物不含該等添加劑之實施例中，藉由限制施加第二組合物之矽潤濕表面區域的量，可降低塗層之總氧含量且相應地降低凝固錠中之氧量。通常，可將在一些實施例中不含氧化物添加劑(例如，氧化鈮、二氧化矽及/或氧化鋁及

諸如此類)之第一組合物施加至坩堝底部。

將一塗覆組合物施加至坩堝內表面之一部分上後，可乾燥該組合物以使蒸發介質。通常，可在包含(例如)環境空氣、氮氣、氫或其混合物之任一氣氛下乾燥坩堝。通常，在使用環境空氣時，介質之一實質部分(若非全部)在約20分鐘後發生汽化，且在其他實施例中，在約30分鐘後或甚至在40分鐘後發生汽化。藉由增加通風(例如，藉由使用循環空氣)，乾燥時間可相應減少。通常，將塗層進行乾燥至人的手指與塗層材料接觸時塗層不黏著或轉移至人手指時。

可施加並乾燥塗覆組合物若干次以增加塗層厚度。每次施加後可風乾以去除介質，隨後施加另一塗層。另一選擇為或此外，可使用加熱，如下文更詳細所述。在一些實施例中，施加並乾燥塗覆組合物至少約2次，且在其他實施例中，實施至少約4次或甚至約8次。在各實施例中，施加塗覆組合物直至達成一至少約50 μm 之厚度，且在其他實施例中，厚度為至少約100 μm 、至少約250 μm 、至少約500 μm 或甚至至少約750 μm 。在若干實施例中，施加塗覆組合物直至達成一以下厚度：約50 μm 至約1000 μm 、約100 μm 至約750 μm 或約250 μm 至約750 μm 。通常，增加塗層厚度可降低所得錠中之氧含量，特定而言，在塗覆組合物本身含有最少量氧時。

達成一期望厚度(或多個厚度，若期望在坩堝內表面上具有一個以上之厚度)後，可將坩堝加熱至一溫度以足以

去除任一黏合劑、分散劑、增塑劑及諸如此類。通常，可藉由以下方式來達成加熱：加熱施加塗覆組合物之坩堝直至達成期望溫度。可去除黏合劑、分散劑及/或增塑劑直至塗層含有小於5重量%之殘餘碳或小於約3重量%或小於約1重量%之殘餘碳。在一些實施例中，將坩堝加熱至至少約150°C、至少約200°C、至少約300°C、至少約400°C或甚至至少約750°C以去除任一黏合劑、增塑劑及分散劑化合物。在各個其他實施例中，可將坩堝加熱至約100°C至750°C或400°C至750°C。可將坩堝加熱至少約1小時，且在其他實施例中，加熱至少約2小時、至少約3小時或約1小時至約5小時。在一些實施例中，將坩堝加熱至至少約300°C並保持至少約2小時。加熱氣氛可為一約60托(0.08 atm)至約1個大氣壓或約150托(0.20 atm)至約1個大氣壓之壓力(真空)。在其他實施例中，使用高於大氣壓之壓力，例如，壓力為至少1個大氣壓、至少2個大氣壓、或甚至至少5個大氣壓。

可在諸如氮氣、氬或氫等一惰性氣體存在下加熱坩堝。在加熱期間亦可使用環境空氣作為氣氛，但此係次佳選擇，此乃因其可將氧引入塗層中。另外，可控制熔爐之構造材料以及氣流來避免塗層之氧化，如彼等熟習此項技術者所瞭解。

除加熱坩堝外或另一選擇為，亦可燒結坩堝以使塗層緻密化。在加熱坩堝以去除如上所述之任一殘餘介質及黏合劑及增塑劑之實施例中，可在去除任一殘餘介質、溶劑、

黏合劑及/或增塑劑之後實施燒結，或可另外使用燒結來去除該等組份中之一或多者。在某些實施例中，在一矽填料熔化期間實施燒結以將處理時間降至最少。為達成燒結，可將坩堝加熱至一至少約1000°C且在另一實施例中至少約1100°C之溫度。可將坩堝燒結至少約1小時，且在其他實施例中，燒結至少約2小時、至少約3小時或約1小時至約5小時。在一些實施例中，在一至少約1100°C之溫度下將坩堝燒結至少約3小時。可在諸如氮氣、氬或氫等一惰性氣體存在下將坩堝燒結。燒結氣氛可為一約60托(0.08 atm)至約1大氣壓或約150托(0.20 atm)至約1大氣壓之壓力(真空)。在其他實施例中，使用高於大氣壓之壓力，例如，壓力為至少1個大氣壓、至少2個大氣壓、或甚至至少5個大氣壓。在下文實例6中測試在不同加熱及/或燒結處理後坩堝上留下之殘餘碳含量。

在將一或多種塗覆組合物施加至坩堝側壁之內表面上時，可將可包含氧化物添加劑(氧化鈮、二氧化矽、氧化鋁及諸如此類)之第二組合物施加至坩堝之第二區域中並乾燥。可重複此過程直至達成期望厚度。然後可將不含添加劑之第一組合物施加至坩堝之第一區域中並乾燥。可重複施加並乾燥第一組合物以達成期望厚度。在施加及/或乾燥後，第一塗層及第二塗層可在坩堝內表面之一部分上彼此重疊，此並不背離本發明範圍。

表面塗層的坩堝

如上所述，使用一或多次施加將塗覆組合物施加至一部

分或所有內表面上且可以各種方法乾燥塗覆組合物，此端視所施加塗層之類型及數量及所得塗層之期望組成而定。通常，藉由在環境溫度下乾燥坩堝，介質發生汽化而留下氮化矽及一部分黏合劑、增塑劑、分散劑及/或氧化物添加劑(氧化鈮、二氧化矽、氧化鋁及諸如此類)。藉由加熱坩堝，可蒸發殘餘黏合劑、增塑劑及/或分散劑，從而留下氮化矽、任一氧化物添加劑及殘餘碳。如實例6中所示，藉由將坩堝加熱至400°C並保持至少2小時，可將塗層中之殘餘碳濃度降至小於塗層之1重量%。

在包含用於塗覆坩堝之一部分之塗覆組合物不含氧化物添加劑之實施例的一些實施例中，坩堝塗層可包含至少約90重量%之氮化矽。在其他實施例中，塗層包含至少約95重量%之氮化矽或甚至至少約97.5重量%之氮化矽。塗層可包含小於約1重量%之碳。應注意，標題為「表面塗層的坩堝」之此部分中所述之塗覆組合物係指經過以下過程後之塗層組合物：一加熱步驟(例如，加熱至至少約300°C)及視需要一燒結步驟，如上文在標題為「塗覆一坩堝之方法」部分中所述。

在各實施例中，塗層在一坩堝側壁(且在一些實施例中多個側壁)之整個內表面上或側壁內表面之一部分上延伸。如針對可施加塗覆組合物之區域所述且如圖2中所示，塗層可自坩堝底部至一高度 H_1 在坩堝底部之內表面及側壁內表面上延伸。

在一些實施例中，覆蓋坩堝側壁之一第一區域的塗層可

包含氮化矽及一定量之一燒結劑(例如，一種氧化物添加劑，例如氧化鈮、二氧化矽或氧化鋁)。在該等實施例中，除燒結劑外，塗層可包含至少約40重量%之氮化矽、至少約60重量%之氮化矽或甚至至少約80重量%之氮化矽。

塗層可包含至少約0.5重量%之氧化鈮。在其他實施例中，塗層可包含至少約1重量%之氧化鈮、至少約5重量%、至少約10重量%、至少約15重量%或甚至至少約20重量%之氧化鈮。在各實施例中，塗層包含約0.5重量%至約25重量%之氧化鈮、約0.5重量%至約20重量%、約0.5重量%至約10重量%或約1重量%至約20重量%之氧化鈮。塗層中之氧化鈮與氮化矽之質量比率可為至少約1:20，且在其他實施例中，為至少約1:10、至少約2:5或甚至至少約4:5。

另一選擇為或此外，塗層中可存在除氧化鈮外之氧化物添加劑，例如二氧化矽及/或氧化鋁。其他適宜氧化物添加劑可包含鑰系氧化物。在一些實施例中，塗層包括至少約0.5重量%之二氧化矽。在其他實施例中，塗層可包含至少約1重量%之二氧化矽、至少約5重量%、至少約10重量%、至少約15重量%、或甚至至少約20重量%之二氧化矽。在各個其他實施例中，塗層包括約0.5重量%至約25重量%之二氧化矽、約0.5重量%至約20重量%、約0.5重量%至約10重量%或約1重量%至約20重量%之二氧化矽。

坩堝塗層可包含一定量之氧化鋁，且在一些實施例中，

含有至少約0.5重量%之氧化鋁。在其他實施例中，塗層包含至少約1重量%之氧化鋁、至少約5重量%或甚至至少約10重量%之氧化鋁。在各個其他實施例中，塗層包括約0.5重量%至約25重量%之氧化鋁、約0.5重量%至約20重量%、約0.5重量%至約10重量%或約1重量%至約20重量%之氧化鋁。

在特定實施例中，坩堝側壁之內表面上之塗層可基本上由氮化矽、燒結劑(例如，氧化鈮、二氧化矽或氧化鋁)及碳組成。塗層中之碳量可為小於約1重量%之碳。

本發明之表面塗層的坩堝可包含一種以上施加至坩堝側壁內表面上之塗層。坩堝可包含位於側壁內表面之一第一區域中的一第一塗層及位於側壁內表面之一第二區域中的一第二塗層。在一些實施例中，第二塗層包括第一塗層中不存在之一添加劑，例如，氧化鈮。另一選擇為或此外，第一塗層可包含第二塗層中不存在之一添加劑。

可將含有燒結劑(例如，氧化鈮、二氧化矽或氧化鋁)之塗層施加至坩堝側壁之整個內表面上，或可施加至側壁之一部分上(例如 H_1 與 H_2 之間，如圖4中所示)。該等塗層可改善錠釋放特性，故可能期望將塗層施加至期望改善錠釋放特性之坩堝部分上，該部分通常鄰近向上方向性凝固應用中之側壁頂部。然而，亦應注意，該等塗層可將氧引入錠中。因此，亦可期望最小程度地使用該等塗層。可根據期望釋放特性及錠之氧含量來確定該塗層之量及位置。

如上文針對施加第一及第二塗覆組合物及參照圖4所

述，第一塗層可自坩堝底部延伸至一高度 H_1 且第二塗層可自約 H_1 延伸至一高度 H_2 。在表面塗層的坩堝含有兩個塗層時，第一塗層可包含氮化矽且可包含自任一黏合劑、增塑劑、分散劑及諸如此類留下的殘餘碳。第一塗層可包含小於約1重量%之碳。第一塗層可甚至基本上由氮化矽及碳組成。

第二塗層可包含氮化矽及燒結劑(例如，氧化鈮、二氧化矽或氧化鋁)。第二塗層可包含至少約40重量%之氮化矽、至少約60重量%或至少約80重量%之氮化矽。第二塗層中之燒結劑與氮化矽之質量比率可為至少約1:20、至少約1:10、至少約2:5、或甚至至少約4:5。第二塗層可包含至少約0.5重量%之氧化鈮或至少約1重量%、至少約5重量%、至少約10重量%、至少約15重量%或甚至至少約20重量%之氧化鈮。在一些實施例中，第二塗層包含約0.5重量%至約25重量%之氧化鈮。

第二塗層可包含一定量之二氧化矽，且在一些實施例中，包含至少約0.5重量%之二氧化矽、至少約1重量%、至少約5重量%、至少約10重量%、至少約15重量%、至少約20重量%或約0.5重量%至約25重量%之二氧化矽。第二塗層亦可包含一定量之氧化鋁，且在一些實施例中，包含至少約0.5重量%之氧化鋁、至少約1重量%、至少約5重量%、至少約10重量%或約0.5重量%至約25重量%之氧化鋁。

第二塗層可包含氮化矽及燒結劑之任一組合(例如，氧

化鈮、二氧化矽與氧化鋁之任一組合)。第二塗層可基本上由氮化矽、燒結劑及碳組成。

在僅將一個塗層施加至坩堝側壁內表面或甚至施加多個塗層之實施例中，任一塗層或甚至所有塗層(若多於一個)之厚度可對應於上述厚度。

製備一錠之方法

本發明之一態樣係關於製備矽錠且特定而言製備矽錠。在期望藉由一方向性凝固製程製備多晶矽錠之實施例中，可將多晶矽裝填至一表面塗層的坩堝中以形成一矽填料。可施加多晶矽之表面塗層的坩堝通常如上所述。結晶方法由K. Fujiwara等人概述於Directional Growth Medium to Obtain High Quality Polycrystalline Silicon from its Melt, Journal of Crystal Growth 292, 第282-285頁(2006)中，出於所有相關及一致目的，其以引用方式併入本文中。

裝填至本發明之表面塗層的坩堝中後，可將矽填料加熱至一高於約填料之熔融溫度的溫度以形成一矽熔體。可將矽填料加熱至至少約1410°C以形成矽熔體，且在另一實施例中，加熱至至少約1450°C以形成矽熔體。製得矽熔體後，可以(例如)一方向性凝固製程使該熔體凝固。然後可將錠切成一或多個尺寸與一期望太陽能電池之若干尺寸相匹配之部件。可藉由(例如)使用一線鋸切割該等部件以製得經切割之晶圓來製備晶圓。

藉由方向性凝固製得之多晶矽係一晶粒團塊，其中該等晶粒彼此隨機定向，此乃因在坩堝壁處異相成核位點之密

度較高。所得多晶矽錠可具有一約1 mm至約15 mm之平均標稱晶體粒徑，且在其他實施例中，平均標稱晶體粒徑為約5 mm至約25 mm或約5 mm至約15 mm。

可藉由使用(例如)一線鋸切割錠來製備矽晶圓。所得矽晶圓具有如上文針對多晶錠所述之平均標稱晶體粒徑。

具有低氧含量之錠

通常，已發現，藉由以下過程可使所得多晶錠及晶圓之特徵在於氧含量較低且光誘導分解相應減少：使用具有一含有最小量氧源(亦即，氧化鈮、二氧化矽、氧化鋁及諸如此類)之足夠厚塗層的一坩堝，及在塗覆組合物中使用C1-C10醇介質而非水，且視需要在一惰性氣氛中燒結該等塗層。

現參照圖5，根據本發明製得(亦即使用氮化矽塗層在一具有一黏合劑及分散劑之醇介質中製得)之錠之所有錠部分(亦即，自頂部至底部)中皆含有較少氧。

本發明實施例之矽錠可具有一底部、一頂部及一高度 H_3 ，其中 H_3 對應於錠之底部與頂部間的平均距離。如圖5中所示，如此生長之錠中之氧濃度通常可自錠底部至錠頂部逐漸降低，其中錠之頂部及底部對應於在坩堝中如此生長之頂部及底部。應注意，就此而言，本文所述之氧濃度曲線係指如此生長之多晶錠之濃度曲線。就此而言，錠可不含已由一線鋸或其他設備切割之錠所顯示的切割痕跡。本文所述錠之底部及頂部對應於凝固後錠之底部及頂部。此使得錠之特徵在於沿經凝固錠高度的一氧濃度。

可藉由一如上所述之方向性凝固製程來製備矽錠。該錠可含有平均標稱晶體粒徑為約1 mm至約15 mm之多晶矽。在其他實施例中，平均標稱晶體粒徑為約5 mm至約25 mm或約5 mm至約15 mm。

在一些實施例中，在一約20% H_3 之高度處錠之氧濃度小於約4.5 ppma。在其他實施例中，在一約20% H_3 之高度處錠之氧濃度小於約4.0 ppma、3.0 ppma或甚至2.0 ppma。在一約20% H_3 高度至一約80% H_3 高度之間錠的氧濃度可小於約3.0 ppma，且在其他實施例中小於約2.0 ppma。在一特定實施例中，在底部與頂部之間錠之氧濃度小於約2.5 ppma，且在另一實施例中小於約2.0 ppma。

通常，可使用傅立葉變換紅外光譜(FTIR)來量測氧含量。舉例而言，可藉由自錠之目標高度切割2 mm厚矽塊並藉由FTIR量測氧含量來量測氧濃度。

通常，錠形狀對應於其進行凝固處之坩堝形狀，且在一些實施例中，錠為矩形或甚至正方形。

具有低氧含量之晶圓

如圖5所示，在本發明錠之整個高度上的氧濃度小於習用錠所示之最低氧濃度。因此，沿整個錠高度製得之晶圓所顯示之氧含量低於自習用錠製得的所有晶圓。在本發明一些實施例中，一矽晶圓具有一小於約2.5 ppma之氧濃度。在其他實施例中，矽晶圓之氧濃度小於約2.25 ppma、小於約2 ppma、小於約1.75 ppma、小於約1.5 ppma或甚至小於約1.25 ppma。在各個其他實施例中，晶圓之

氧含量為約 0.1 ppma 至約 3 ppma、約 0.5 ppma 至約 3 ppma、約 0.75 ppma 至約 3 ppma、約 1 ppma 至約 3 ppma、約 0.75 ppma 至約 2.5 ppma、約 0.75 ppma 至約 2.25 ppma、約 0.75 ppma 至約 2 ppma 或約 0.75 ppma 至約 1.75 ppma。

晶圓可含有多晶矽。平均標稱晶體粒徑可為約 1 mm 至約 15 mm、約 5 mm 至約 25 mm 或約 5 mm 至約 15 mm。在一些實施例中，晶圓為矩形(包含正方形晶圓)。晶圓之特徵在於可具有任一形狀，此並不背離本發明範圍。

實例

實例 1：使用氮化矽塗覆組合物塗覆一坩堝

藉由稱取一定量異丙醇在一足夠大燒杯中製備下表 1 之塗覆組合物。分別稱取一定量之分散劑(SOLSPERSE[®] 20000)、黏合劑(PVB (B-76))、增塑劑(PEG (CARBOWAX[®] 400))及氮化矽粉末。將該燒杯及介質置於一熱板上。將一高剪切葉輪型混合器置於流體中。蓋上燒杯以將蒸發損失降至最低。在攪拌的同時將介質升溫至一介於 60°C 至 80°C 間之溫度。添加 PVB 並攪拌直至黏合劑分離且流體變成一黏性流體。混合(約 15 分鐘)後，流體顏色達到一較澄清狀態。

在攪拌的同時將分散劑及 PEG 添加至經攪拌流體中。關斷熱板且將混合物攪拌 5 分鐘。在溫熱下將內容物傾倒至一聚乙烯容器中。將氮化矽研磨球(直徑為 10 mm)添加至容器中以用於研磨。將一聚乙烯蓋擰於容器開口端上以將混合物洩漏或介質蒸發降至最低。

打開研磨容器且添加預先稱量之氮化矽粉末。關閉容器並置於一在-60 rpm速度下轉動之研磨裝置上。將混合物研磨6小時以確保充分混合。

然後使用組合物塗覆二氧化矽坩堝之內表面(68 cm×68 cm×42 cm)。使用一塗料應用常用之發泡體塗覆器將漿料(slip)刷塗於表面上。首先將組合物施加於拐角中，且然後施加至垂直壁上，且然後施加至坩堝底部。將任何坑(puddling)或滴落物刷平，然後蒸發掉大量的介質並在滴料表面形成表皮。將組合物在一通風區域中在室溫下於空氣中乾燥約30至45分鐘。將組合物施加三次以上(在此期間進行乾燥)以構建一四遍塗層。

藉由加熱至一介於300°C至400°C間之溫度並保持2小時來去除黏合劑、分散劑及增塑劑。然後將坩堝加熱至一1100°C之溫度並保持3小時以將塗層燒結。塗層厚度在燒結之前為400 μm且在燒結之後為290 μm至325 μm。將270 kg之一矽填料添加至表面塗層的坩堝中並實施方向性凝固。凝固錠可自坩堝充分釋放。

組份	包含百分比(wt%)
氮化矽	37.5
分散劑(SOLSPERSE [®] 20000)	1.8
介質(異丙醇)	49.5
黏合劑(PVB (B-76))	5.6
增塑劑(PEG (CARBOWAX [®] 400))	5.6

表 1：實例 1 塗覆組合物中各組份之包含百分比(以重量計)

實例 2：使用一含有氧化鈮之氮化矽塗覆組合物來塗覆一

坩堝

使用增加量之氧化鈮來製備表2中所示之組合物1-3。考慮期望之氮化矽與添加劑之質量比，稱取期望混合物之各部分。混合氮化矽與氧化鈮且添加介質，隨後添加分散劑、PVB及PEG。以機械方式將混合物混合5分鐘。

組份	組合物1 (wt%)	組合物2 (wt%)	組合物3 (wt%)
氮化矽	36.14	34.88	32.61
分散劑(SOLSPERSE® 20000)	1.73	1.67	1.57
介質(異丙醇)	47.71	46.05	43.04
黏合劑(PVB (B-76))	5.40	5.21	4.87
增塑劑(PEG (CARBOWAX® 400))	5.40	5.21	4.87
氧化鈮	3.61	6.98	13.04

表2：實例2塗覆組合物中各組份之包含百分比(以重量計)

然後使用組合物塗覆若干坩堝之內表面。將各組合物刷塗於二氧化矽坩堝上以達到一400 μm之厚度。將表面塗層的坩堝加熱至400°C保持3小時且然後加熱至1100°C保持4小時。在加熱期間使用一60托之氬氣體氣氛。不考慮殘餘碳，塗層含有表3中所示量之氮化矽及氧化鈮。

組份	組合物1 (wt. %)	組合物2 (wt. %)	組合物3 (wt. %)
氮化矽	90.9	83.3	71.4
氧化鈮	9.1	16.7	28.6

表3：實例2塗層中各組份之包含百分比(以重量計)

增加氧化鈮濃度可改善塗層與坩堝之結合。發現自組合物3製得之塗層與坩堝之黏著性最佳。

實例3：調節介質量以維持流動性

使用增加量之二氧化矽、氧化鋁及氧化鈮製備表4中所示之組合物A-D。製備組合物且施加至如實例2中所述之一坩堝中。增加各組合物中之分散劑量直至組合物之特徵在於具有足夠流動性。

組份	組合物 A (%)	組合物 B (%)	組合物 C (%)	組合物 D (%)
氮化矽	34.04	22.42	18.01	14.53
分散劑(SOLSPERSE [®] 20000)	1.63	1.08	0.86	0.70
介質(異丙醇)	50.30	59.63	63.49	67.25
黏合劑(PVB (B-76))	5.08	3.35	2.69	2.17
增塑劑(PEG (CARBOWAX [®] 400))	5.08	3.35	2.69	2.17
二氧化矽	1.37	3.61	4.35	4.68
氧化鋁	0.77	2.04	2.46	2.65
氧化鈮	1.72	4.52	5.45	5.86

表4：實例3塗覆組合物中各組份之包含百分比(以重量計)

然後使用組合物塗覆若干二氧化矽坩堝之內表面之一部分直至厚度為100 μm。將表面塗層的坩堝加熱至400°C保持3小時且然後加熱至1100°C保持4小時。在加熱期間使用一60托之氬氣體氣氛。不考慮殘餘碳，塗層含有表5中所示重量百分比之氮化矽、氧化鈮、二氧化矽及氧化鋁。

組份	組合物A (wt%)	組合物B (wt%)	組合物C (wt%)	組合物D (wt%)
氮化矽	89.8	68.8	59.5	52.4
二氧化矽	3.6	11.1	14.4	16.9
氧化鋁	2.0	6.3	8.1	9.6
氧化鈮	4.5	13.9	18.0	21.1

表5：實例3塗層中各組份之包含百分比(以重量計)

僅在坩堝頂部10%內表面上用含氧化鈮之組合物塗覆。
使用表1之塗覆組合物塗覆各坩堝內表面之剩餘部分。

增加塗層中氧化鈮、二氧化矽及氧化鋁之量可改善塗層與坩堝之結合。發現自組合物D製得之塗層與坩堝之黏著性最佳。

實例4：製備一不含氧化物添加劑之塗覆組合物及一含有氧化物添加劑(二氧化矽)之塗覆組合物

使用表6中所示之組合物作為起始組合物，可調節該等組合物來提供適當流動性以避免在塗層中產生缺陷(例如，確保坩堝上塗層之連續性且避免針孔)。第一塗覆組合物不含任何氧化物添加劑且適用於坩堝之下部。第二塗覆組合物含有二氧化矽作為一添加劑且適用於坩堝上部。

組份	第一組合物(%)	第二組合物(%)
氮化矽	21.8	20.9
分散劑(SOLSPERSE [®] 20000)	4.3	4.1
介質(異丙醇)	64.2	61.6
黏合劑(PVB (Butvar [®]))	3.3	3.1
增塑劑(PEG (CARBOWAX [®] 400))	6.4	6.2
二氧化矽	-	4.2

表6：實例4塗覆組合物中各組份之包含百分比(以重量計)

實例5：市售錠及使用本發明表面塗層的坩堝製得之錠中之氧含量對比

對一習用多晶錠與藉由以下方式製得之多晶錠的氧含量進行比較：在使用表1組合物塗覆之二氧化矽坩堝中凝固，且根據表7(下文)中第三列至最後一列在一氬氣氛中乾

燥並燒結。塗層厚度為400 μm。在錠之各凝固部分(高度)自磚塊水平切割2 mm厚之材料試樣。在圖式中藉由直線插入數據點以在坩堝高度上之各個點處生成氧濃度，如圖5中所示。

實例6：在乾燥期間測定塗層之碳含量

將表1之塗覆組合物施加至若干二氧化矽坩堝中且實施不同熱處理。結果示於下表7中。經一2小時斜坡達到熱處理溫度(用以去除增塑劑、黏合劑、分散劑及諸如此類)。經一2小時斜坡自熔化溫度(burn-off temperature)達到燒結溫度。

風乾?	熱處理?	熱處理溫度(°C)	燒結?	燒結溫度(°C)	殘餘碳(wt%)
是	否	-	否	-	14.00
是	是	180	否	-	12.30
是	是	210	否	-	11.00
是	是	400	否	-	0.57
是	是	210	是	1100	0.16
是	是	300	是	1100	0.20
是	是	400	是	1100	0.24

表7：在不同熱處理後一坩堝塗層內之殘餘碳

如表7所示，400°C下之一熱處理通常足以自坩堝塗層去除大部分碳。

在引入本發明要素或其較佳實施例時，冠詞「一(a、an)」、「該(the)」及「該(said)」欲意指具有一或多個要素。術語「包括」、「包含」及「具有」意欲具有包含性且意指除所列示要素外亦具有其他要素。

因在不背離本發明範圍之情形下可對上文裝置及方法作

出各種改動，故上文說明書所含有及附圖中所示之所有內容皆意欲理解為具有闡釋性而非具有限制意義。

【圖式簡單說明】

圖1係一本發明一實施例之一坩堝本體之透視圖；

圖2係一具有所示高度 H_1 之一實施例之一坩堝的透視圖；

圖3係一具有所示凝固線 S_1 、及頂部T之一實施例之一坩堝本體的透視圖；

圖4係一具有所示高度 H_1 及 H_2 之一實施例之一坩堝的透視圖；且

圖5係一比較以下兩種坩堝之高度方向上之氧濃度的圖解說明：一以習用方式製得之坩堝與一藉由本發明一實施例之方法製得之坩堝。

【主要元件符號說明】

5	坩堝本體
10	底部
12	內表面
14	側壁
18	拐角
20	外表面

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99123574

C30B 1/00 (2006.01)

※申請日： 99. 7. 16

※IPC 分類：

C30B 29/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C30B 35/00 (2006.01)

表面塗層的坩鍋及其製備與使用方法

C30C 17/22 (2006.01)

COATED CRUCIBLES AND METHODS FOR PREPARING AND USE
THEREOF

C04B 41/07 (2006.01)

二、中文發明摘要：

C04B 37/04 (2006.01)

本發明係關於氮化矽塗覆之坩鍋，其用於容納熔融半導體材料且用於藉由一方向性凝固過程製備多晶矽錠；塗覆坩鍋之方法；製備矽錠及晶圓之方法；用於塗覆坩鍋之組合物及具有一低氧含量之矽錠及晶圓。

三、英文發明摘要：

Silicon nitride coated crucibles for holding melted semiconductor material and for use in preparing multicrystalline silicon ingots by a directional solidification process; methods for coating crucibles; methods for preparing silicon ingots and wafers; compositions for coating crucibles and silicon ingots and wafers with a low oxygen content.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於容納熔融半導體材料之坩堝，該坩堝包括：
 - 一本體，其具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納該半導體材料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面；及
 - 一第一塗層，其位於該側壁之該內表面之一第一區域中；
 - 一第二塗層，其位於該側壁之該內表面之一第二區域中，其中該第二塗層包括該第一塗層中不存在之一添加劑。
2. 如請求項1之坩堝，其中該第一塗層自該坩堝之該底部延伸至一高度 H_1 ，且該第二塗層自約 H_1 延伸至一高度 H_2 。
3. 如請求項2之坩堝，其中該坩堝之該底部與 H_1 間之距離為該側壁高度之至少約50%。
4. 如請求項2之坩堝，其中 H_2 延伸至約高於一凝固線 S_1 處。
5. 如請求項2之坩堝，其中 H_2 延伸至約該坩堝之該頂部。
6. 如請求項1之坩堝，其中該第一塗層包括氮化矽。
7. 如請求項6之坩堝，其中該第一塗層基本上由氮化矽及碳組成。
8. 如請求項6之坩堝，其中該第一塗層包括小於約1重量%之碳。
9. 如請求項1之坩堝，其中該第二塗層包括氮化矽及一燒

結劑。

10. 如請求項9之坩堝，其中該第二塗層包括小於約1重量%之碳。
11. 如請求項9之坩堝，其中該第二塗覆組合物中燒結劑與氮化矽之質量比率為至少約1:20。
12. 如請求項1之坩堝，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。
13. 如請求項1之坩堝，其中該坩堝之該底部之該內表面係以該第一塗層塗覆。
14. 如請求項1之坩堝，其中該第一塗層之厚度為至少約50 μm 。
15. 如請求項1之坩堝，其中該第二塗層之厚度為至少約50 μm 。
16. 一種改良一坩堝之一錠釋放特性的方法，該坩堝包括一本體，該主體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納半導體材料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面，該方法包括：
 - 將一第一塗覆組合物施加至該側壁之該內表面之一第一區域中；及
 - 將一第二塗覆組合物施加至該側壁之該內表面之一第二區域中。
17. 如請求項16之方法，其中將該第一塗覆組合物施加至該側壁之該內表面自該坩堝之該底部至一高度 H_1 ，且將該第二塗覆組合物施加至該坩堝之該內表面自約 H_1 至一高

度 H_2 。

18. 如請求項 17 之方法，其中該坩堝之該底部與 H_1 間之距離為該側壁高度之至少約 50%。
19. 如請求項 17 之方法，其中該坩堝之該底部與 H_2 間之距離為該側壁高度之至少約 60%。
20. 如請求項 17 之方法，其中 H_2 延伸至約高於一凝固線 S_1 處。
21. 如請求項 17 之方法，其中 H_2 延伸至約該坩堝之該頂部。
22. 如請求項 16 之方法，其中該第二塗覆組合物包括該第一塗覆組合物中不存在之一添加劑。
23. 如請求項 16 之方法，其中該第一塗覆組合物包括一介質、氮化矽及一用以增強塗層與該坩堝之黏著的黏合劑。
24. 如請求項 23 之方法，其中該氮化矽係一懸浮於該介質中之顆粒。
25. 如請求項 23 之方法，其中該介質係一 C1 至 C10 醇。
26. 如請求項 23 之方法，其中該黏合劑係聚乙炔醇縮丁醛。
27. 如請求項 23 之方法，其中該第一塗覆組合物包括甲基環氧乙烷聚合物分散劑。
28. 如請求項 23 之方法，其中該第一塗覆組合物包括聚乙二醇增塑劑。
29. 如請求項 23 之方法，其中該第二塗覆組合物包括一介質、氮化矽及一燒結劑。
30. 如請求項 29 之方法，其中該氮化矽及燒結劑係懸浮於該

介質中之顆粒。

31. 如請求項29之方法，其中該介質係一C1至C10醇。
32. 如請求項29之方法，其中該第二塗覆組合物包括聚乙烯醇縮丁醛黏合劑。
33. 如請求項29之方法，其中該第二塗覆組合物包括甲基環氧乙烷聚合物分散劑。
34. 如請求項29之方法，其中該第二塗覆組合物包括聚乙二醇增塑劑。
35. 如請求項16之方法，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。
36. 如請求項16之方法，其中將該第一塗覆組合物施加至該坩堝之該底部。
37. 如請求項16之方法，其包括自該第一組合物蒸發掉該介質及自該第二組合物蒸發掉該介質。
38. 如請求項16之方法，其包括將該第一或第二組合物施加複數次。
39. 如請求項16之方法，其中將該第一及第二塗覆組合物刷塗於該坩堝側壁上。
40. 如請求項16之方法，其中將該第一及第二塗覆組合物噴塗於該坩堝側壁上。
41. 如請求項16之方法，其包括在施加該第一及第二塗覆組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約150°C的溫度。
42. 如請求項41之方法，其中將該坩堝加熱至少約1小時。
43. 如請求項41之方法，其中將該坩堝在一選自由氫氣、氮

氣及氮氣組成之群的氣氛中加熱。

44. 如請求項16之方法，其包括在施加該第一及第二塗覆組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約1000°C的溫度。
45. 如請求項43之方法，其中將該坩堝加熱至少約1小時。
46. 一種用於容納熔融半導體材料之坩堝，該坩堝包括：
 - 一本體，其具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納該半導體材料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面；及
 - 一塗層，其位於該側壁之該內表面之一部分上，該塗層包括氮化矽及一選自氧化鈮及二氧化矽之燒結劑。
47. 如請求項46之坩堝，其中該塗覆組合物中氧化鈮與氮化矽之質量比率為至少約1:20。
48. 如請求項46之坩堝，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。
49. 如請求項46之坩堝，其中該塗層之厚度為至少約50 μm 。
50. 一種改良一坩堝之一錠釋放特性的方法，該坩堝包括一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納半導體材料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面，該方法包括將一組合物施加至該側壁之該內表面之一部分，該組合物包括一介質、氮化矽及一選自氧化鈮及二氧化矽之燒結劑。
51. 如請求項50之方法，其中該氮化矽及燒結劑係懸浮於該介質中之顆粒。

52. 如請求項50之方法，其中該介質係一C1至C10醇。
53. 如請求項50之方法，其中該組合物包括聚乙烯醇縮丁醛。
54. 如請求項50之方法，其中該組合物包括一分散劑。
55. 如請求項54之方法，其中該分散劑係甲基環氧乙烷聚合物。
56. 如請求項50之方法，其中該塗覆組合物包括一增塑劑。
57. 如請求項56之方法，其中該增塑劑係聚乙二醇。
58. 如請求項50之方法，其中該組合物中燒結劑與氮化矽之質量比率為至少約1:20。
59. 如請求項50之方法，其中該組合物包括至少約0.1重量%。
60. 如請求項50之方法，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。
61. 如請求項50之方法，其中將該塗層施加至該坩堝之該底部。
62. 如請求項50之方法，其包括自該組合物蒸發掉該介質。
63. 如請求項50之方法，其包括將該組合物施加複數次。
64. 如請求項50之方法，其中將該組合物刷塗於該坩堝側壁上。
65. 如請求項50之方法，其中將該組合物噴塗於該坩堝側壁上。
66. 如請求項50之方法，其包括在施加該組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約150°C 嘍溫度。

67. 如請求項66之方法，其中將該坩堝加熱至少約1小時。
68. 如請求項50之方法，其包括在施加該組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約1000°C的溫度。
69. 如請求項68之方法，其中將該坩堝加熱至少約1小時。
70. 一種改良一坩堝之一錠釋放特性的方法，該坩堝包括一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納半導體材料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面，該方法包括將一組合物施加至該側壁之該內表面的一部分，該組合物包括一介質、氮化矽、一分散劑及一用以增強塗層與該坩堝之黏著的黏合劑。
71. 如請求項70之方法，其中該氮化矽係一懸浮於該介質中之顆粒。
72. 如請求項70之方法，其中該介質係一C1至C10醇。
73. 如請求項70之方法，其中該黏合劑係聚乙烯醇縮丁醛。
74. 如請求項70之方法，其中該分散劑係甲基環氧乙烷聚合物。
75. 如請求項70之方法，其中該組合物包括一增塑劑。
76. 如請求項75之方法，其中該增塑劑係聚乙二醇。
77. 如請求項70之方法，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。
78. 如請求項70之方法，其中將該塗層施加至該坩堝之該底部。
79. 如請求項70之方法，其包括自該組合物蒸發掉該介質。

80. 如請求項70之方法，其包括將該組合物施加複數次。
81. 如請求項70之組合物，其中將該組合物刷塗於該坩堝側壁上。
82. 如請求項70之方法，其中將該組合物噴塗於該坩堝側壁上。
83. 如請求項70之方法，其包括在施加該組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約150°C的溫度。
84. 如請求項83之方法，其中將該坩堝加熱至少約1小時。
85. 如請求項70之方法，其包括在施加該組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約1000°C的溫度。
86. 如請求項85之方法，其中將該坩堝加熱至少約1小時。
87. 如請求項70之方法，其中將該組合物施加至該側壁之整個內表面上。
88. 一種組合物，其用於塗覆一坩堝之內表面以改良該坩堝之一錠釋放特性，該組合物包括一介質、氮化矽、黏合劑及一燒結劑。
89. 如請求項88之組合物，其中該氮化矽及燒結劑係懸浮於該介質中之顆粒。
90. 如請求項88之組合物，其中該介質係一C1至C10醇。
91. 如請求項88之組合物，其中該介質係異丙醇。
92. 如請求項88之組合物，其中該黏合劑係聚乙烯醇縮丁醛。
93. 如請求項88之組合物，其包括甲基環氧乙烷聚合物分散劑。

94. 如請求項88之組合物，其中該聚乙二醇增塑劑。
95. 如請求項88之組合物，其中該塗覆組合物包括至少約0.1重量%之氧化鈮作為一燒結劑。
96. 如請求項88之組合物，其中該塗覆組合物中燒結劑與氮化矽之質量比率為至少約1:20。
97. 如請求項88之組合物，其中該塗覆組合物包括至少約0.1重量%之二氧化矽作為一燒結劑。
98. 如請求項88之組合物，其中該塗覆組合物包括至少約0.1重量%之氧化鋁作為一燒結劑。
99. 一種組合物，其用於塗覆一坩堝之內表面以改良該坩堝之一錠釋放特性，該組合物包括一介質、氮化矽、分散劑及一用以增強塗層與該坩堝之黏著的黏合劑。
100. 如請求項99之組合物，其中該氮化矽係一懸浮於該介質中之顆粒。
101. 如請求項99之組合物，其中該介質係一C1至C10醇。
102. 如請求項99之組合物，其中該黏合劑係聚乙烯醇縮丁醛。
103. 如請求項99之組合物，其中該分散劑係甲基環氧乙烷聚合物。
104. 如請求項99之組合物，其中該組合物包括一增塑劑。
105. 如請求項104之組合物，其中該增塑劑係聚乙二醇。
106. 一種製備一多晶矽錠之方法，該方法包括：
將多晶矽裝填至一表面塗層的坩堝中以形成一矽裝料，該坩堝具有一本體，該本體具有一底部及一自該底

部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納該裝料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面，該坩堝具有一在該側壁之該內表面之一第一區域上之第一塗層及一在該側壁之該內表面之一第二區域上之第二塗層，其中該第二塗層包括該第一塗層中不存在之一添加劑；

將該矽裝料加熱至一高於約該裝料之熔融溫度的溫度以形成一矽熔體；及

使該矽熔體方向性凝固以形成一多晶矽錠。

107. 如請求項106之方法，其中該第一塗層自該坩堝之該底部延伸至一高度 H_1 ，且該第二塗層自約 H_1 延伸至一高度 H_2 。
108. 如請求項107之方法，其中該坩堝之該底部與 H_1 間之距離為該側壁高度之至少約50%。
109. 如請求項107之方法，其中該坩堝之該底部與 H_2 間之距離為該側壁高度之至少約60%。
110. 如請求項107之方法，其中 H_2 延伸至約高於一凝固線 S_1 處。
111. 如請求項107之方法，其中 H_2 延伸至約該坩堝之該頂部。
112. 如請求項106之方法，其中該第一塗層包括氮化矽。
113. 如請求項112之方法，其中該第一塗層基本上由氮化矽及碳組成。
114. 如請求項112之方法，其中該第一塗層包括小於約1重量%之碳。

115. 如請求項106之方法，其中該第二塗層包括氮化矽及一燒結劑。
116. 如請求項115之方法，其中該第二塗層包括至少約40重量%之氮化矽。
117. 如請求項115之方法，其中該第二塗層包括一燒結劑。
118. 如請求項115之方法，其中該第二塗層包括至少約0.5重量%之二氧化矽。
119. 如請求項115之方法，其中該第二塗層包括至少約0.5重量%之氧化鋁。
120. 如請求項115之方法，其中該第二塗層基本上由氮化矽、燒結劑及碳組成。
121. 如請求項115之方法，其中該第二塗層包括小於約1重量%之碳。
122. 如請求項115之方法，其中該第二塗覆組合物中燒結劑與氮化矽之質量比率為至少約1:20。
123. 如請求項106之方法，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。
124. 如請求項106之方法，其中該坩堝本體包括二氧化矽。
125. 如請求項106之方法，其中該第一塗層之厚度為至少約50 μm 。
126. 如請求項106之方法，其中該第二塗層之厚度為至少約50 μm 。
127. 如請求項106之方法，其中將該矽裝料加熱至至少約1410°C以形成一矽熔體。

128. 如請求項 106 之方法，其中將該矽裝料加熱至至少約 1450°C 以形成一矽熔體。
129. 如請求項 106 之方法，其中該錠具有一約 1 mm 至約 15 mm 之平均標稱晶體粒徑。
130. 如請求項 106 之方法，其包括使用一第一及第二塗覆組合物塗覆該坩堝以形成該第一及第二塗層，然後將多晶矽裝填至該坩堝中。
131. 如請求項 106 之方法，其中在將該矽裝料加熱至一高於約該裝料之熔融溫度之溫度的步驟期間，將該坩堝燒結。
132. 一種製備一多晶矽錠之方法，該方法包括：
- 將多晶矽裝填至一表面塗層的坩堝中以形成一矽裝料，該坩堝具有一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納該裝料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面，該坩堝具有一在該側壁之該內表面之一部分上的塗層，該塗層包括氮化矽及一選自氧化鈮及二氧化矽的燒結劑；
- 將該矽裝料加熱至一高於約該裝料之熔融溫度的溫度以形成一矽熔體；及
- 使該矽熔體方向性凝固以形成一多晶矽錠。
133. 如請求項 132 之方法，其中該塗層包括至少約 0.5 重量% 之氧化鈮。
134. 如請求項 132 之方法，其中該塗層包括至少約 0.5 重量% 之二氧化矽。

135. 如請求項 132 之方法，其中該塗層包括至少約 0.5 重量%之氧化鋁。
136. 如請求項 132 之方法，其中該塗層包括小於約 1 重量%之碳。
137. 如請求項 132 之方法，其中該塗層中燒結劑與氮化矽之質量比率為至少約 1:20。
138. 如請求項 132 之方法，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。
139. 如請求項 132 之方法，其中該塗層之厚度為至少約 50 μm 。
140. 如請求項 132 之方法，其中該坩堝係藉由用一塗覆組合物塗覆該坩堝以形成該塗層來製備。
141. 如請求項 132 之方法，其中將該矽裝料加熱至至少約 1410°C 以形成一矽熔體。
142. 如請求項 132 之方法，其中該錠具有一約 1 mm 至約 15 mm 之平均標稱晶體粒徑。
143. 如請求項 132 之方法，其中在將該矽裝料加熱至一高於約該裝料之熔融溫度之溫度以形成一矽熔體的步驟期間，將該坩堝燒結。
144. 一種在一坩堝中製備一多晶矽錠之方法，該坩堝包括一本體，該本體具有一底部及一自該底部向上延伸之側壁，該底部與側壁界定一用於容納一矽填料之空腔，該側壁具有一內表面及一外表面，該方法包括：
將一組合物施加至該側壁之該內表面的一部分，該組合

物包括一介質、氮化矽、一分散劑及一用以增強塗層與該坩堝之黏著的黏合劑；

自該組合物蒸發掉該介質以在該側壁之該內表面上產生一氮化矽塗層；

將多晶矽裝填至一表面塗層的坩堝中以形成一矽裝料；

將該矽裝料加熱至一高於約該裝料之熔融溫度的溫度以形成一矽熔體；及

使該矽熔體方向性凝固以形成一多晶矽錠。

145. 如請求項 144 之方法，其中該氮化矽係一懸浮於該介質中之顆粒。

146. 如請求項 144 之方法，其中該塗層包括小於約 1 重量%之碳。

147. 如請求項 144 之方法，其中該坩堝本體包括一選自二氧化矽、氮化矽及石墨之材料。

148. 如請求項 144 之方法，其中該坩堝之該底部之該內表面經該塗層塗覆。

149. 如請求項 144 之方法，其中該第一塗層之厚度為至少約 50 μm 。

150. 如請求項 144 之方法，其中該塗層延伸至高於該側壁的整個內表面。

151. 如請求項 144 之方法，其中將該矽裝料加熱至至少約 1410°C 以形成一矽熔體。

152. 如請求項 144 之方法，其中該錠具有一約 1 mm 至約 15

mm之平均標稱晶體粒徑。

153. 如請求項 144 之方法，其包括在施加該組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約 150°C 的溫度。
154. 如請求項 153 之方法，其中將該坩堝加熱至少約 1 小時。
155. 如請求項 144 之方法，其包括在施加該組合物之後，將該坩堝加熱至一至少約 1000°C 的溫度。
156. 如請求項 155 之方法，其中將該坩堝加熱至少約 1 小時。
157. 如請求項 144 之方法，其中在將該矽裝料加熱至一高於約該填料之熔融溫度的溫度以形成一矽熔體的步驟期間，將該坩堝燒結。
158. 一種矽錠，其具有一底部、一頂部及一界定於該底部與頂部之間的高度 H_3 ，其中該錠在一約 20% H_3 之高度處的氧濃度小於約 4.5 ppma。
159. 如請求項 158 之多晶矽錠，其中該氧濃度通常自該坩堝之該底部朝向該坩堝之該頂部逐漸降低。
160. 如請求項 158 之多晶矽錠，其中該錠在一約 20% H_3 之高度處的氧濃度小於約 4.0 ppm。
161. 如請求項 158 之多晶矽錠，其中該錠在一約 20% H_3 高度至一約 80% H_3 高度之間的氧濃度小於約 3.0 ppma。
162. 如請求項 158 之多晶矽錠，其中該錠在該底部與該頂部之間之氧濃度小於約 2.5 ppma。
163. 如請求項 158 之多晶矽錠，其中該錠係矩形形狀。
164. 如請求項 158 之多晶矽錠，其中該錠含有多晶矽。
165. 如請求項 158 之多晶矽錠，其中該錠具有一約 1 mm 至約

15 mm之平均標稱晶體粒徑。

166. 一種多晶矽晶圓，其具有一小於約2.5 ppma之氧濃度。

167. 如請求項166之多晶矽晶圓，其中該晶圓具有一小於約2 ppma之氧濃度。

168. 如請求項166之多晶矽晶圓，其中該晶圓具有一約1 ppma至約3 ppma之氧濃度。

169. 如請求項166之多晶矽晶圓，其中該晶圓含有多晶矽。

170. 如請求項166之多晶矽晶圓，其中該晶圓具有一約1 mm至約15 mm之平均標稱晶體尺寸。

八、圖式：

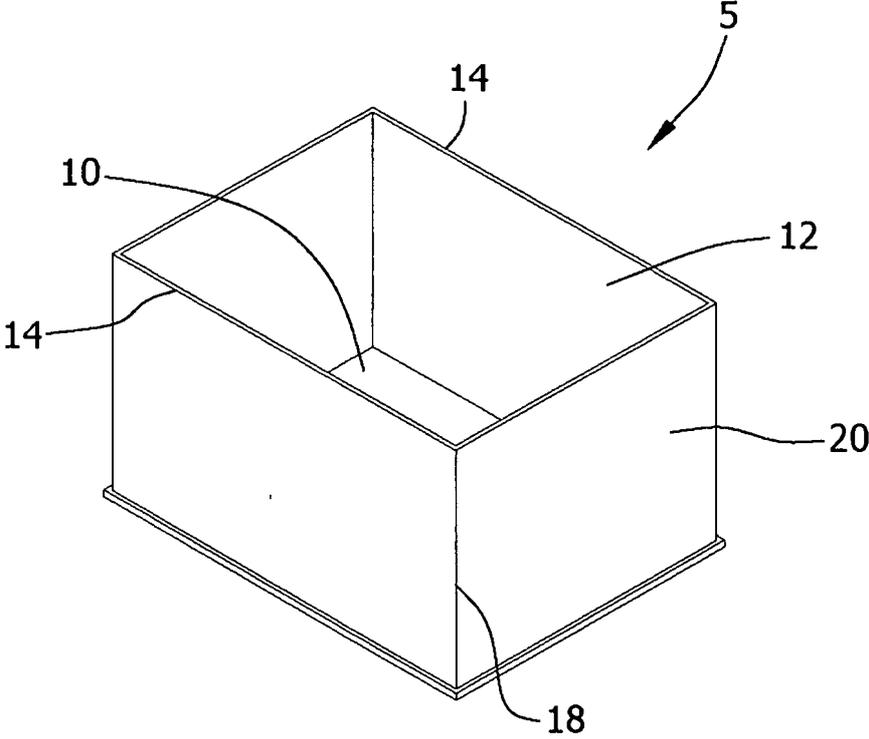


圖 1

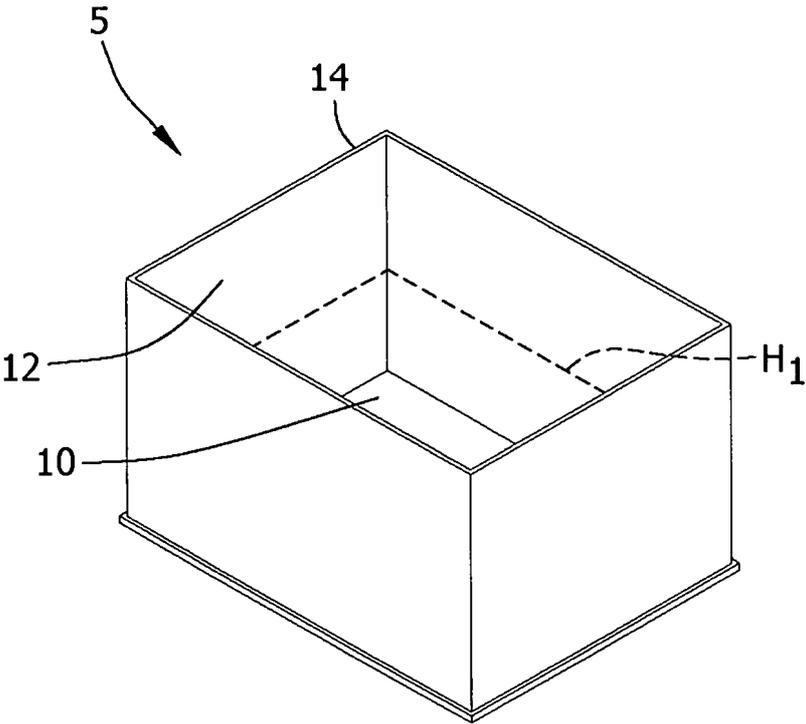


圖 2

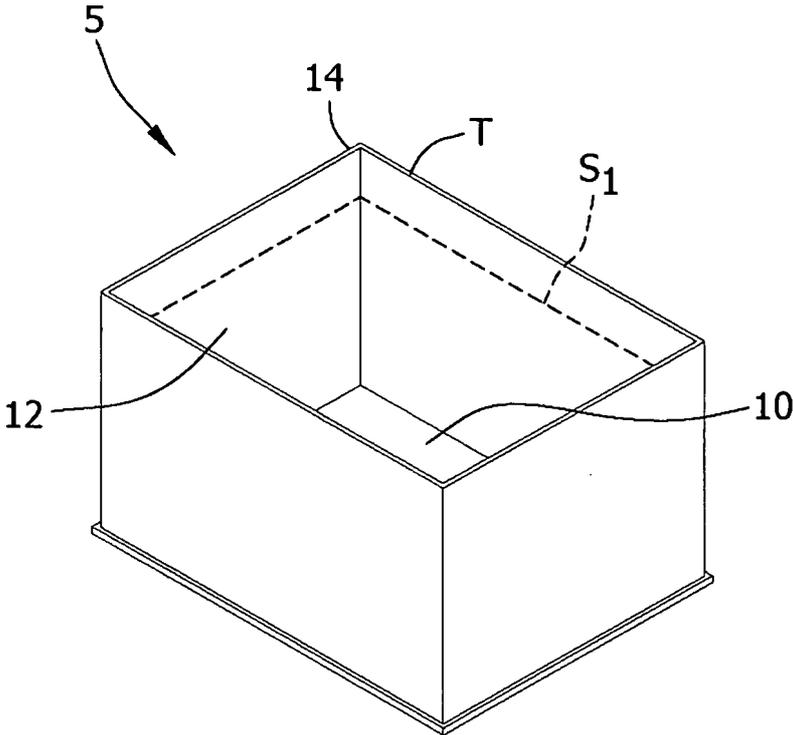


圖 3

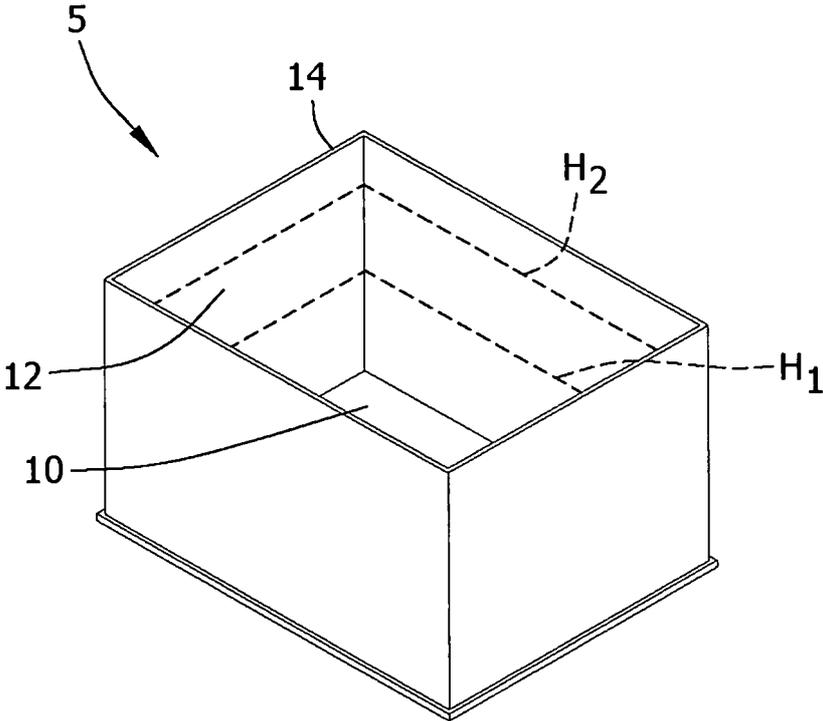


圖 4

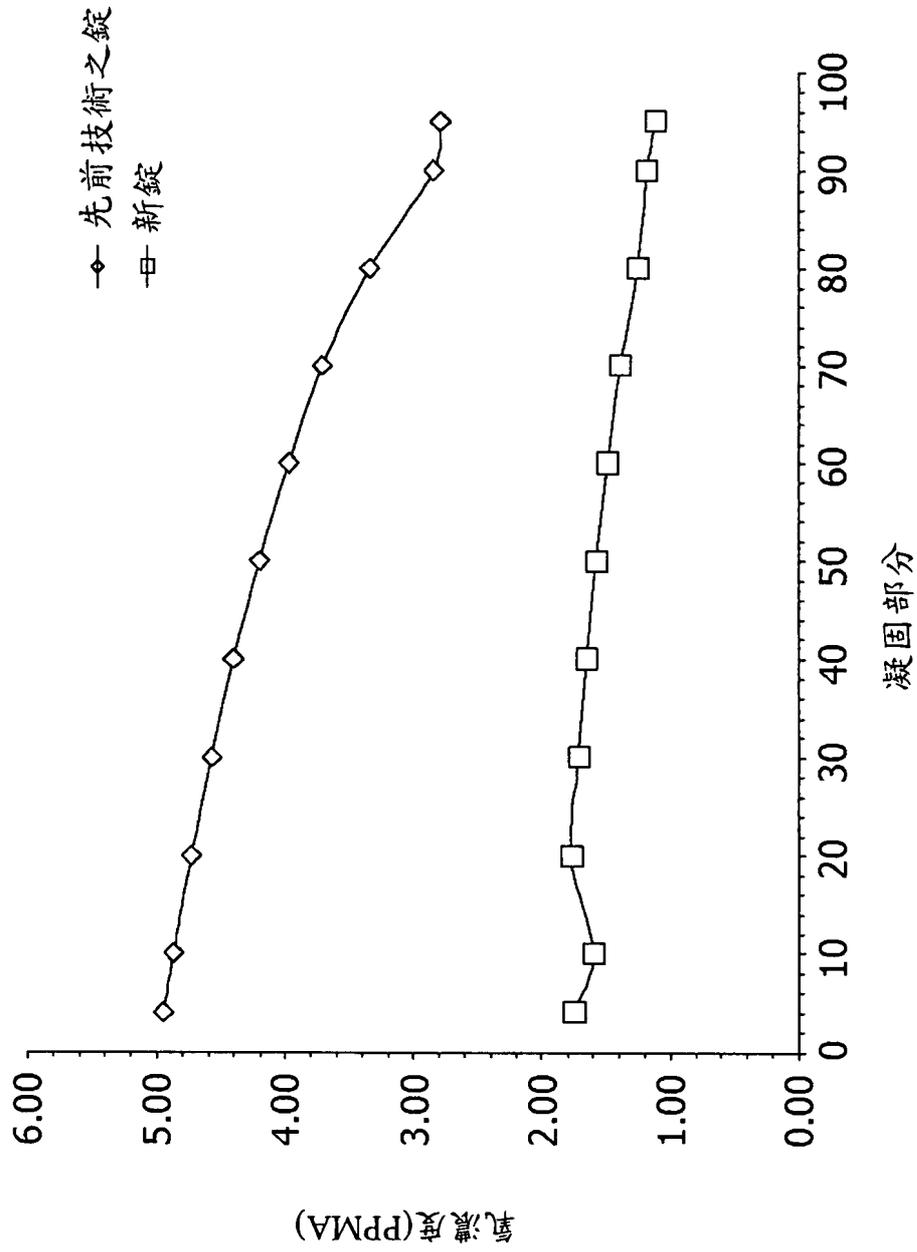


圖 5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

5	坩堝本體
10	底部
12	內表面
14	側壁
18	拐角
20	外表面

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)