



(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 201630811 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104139194

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl. : C01B33/029 (2006.01)

C01B33/027 (2006.01)

C01B33/03 (2006.01)

(30)優先權：2014/11/28 歐洲專利局

14195300.0

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：朗 裘根 LANG, JUERGEN ERWIN (DE)；羅里德 哈特威格 RAULEDER, HARTWIG (DE)；柳畢納 茱莉亞 LYUBINA, JULIA (RU)；皮瑞茲 加內那 PEREZ, JANAINA MARINAS (ES)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 21 頁

(54)名稱

中空矽本體的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING HOLLOW SILICON BODIES

(57)摘要

本發明係關於具有包含矽之殼的中空本體的製造方法，其係藉由在非熱電漿中(利用熱解作用)導入電磁能、或在光電弧中轉化至少一種矽烷，然後分散在潤濕劑中且蒸餾，然後在蝕刻操作中轉化。

The invention relates to processes for producing hollow bodies having a silicon-comprising shell, by converting at least one silane in a non-thermal plasma, by means of a pyrolysis, introduction of electromagnetic energy, or in a light arc, then dispersing in a wetting agent and distilling, and then converting in an etching operation.

指定代表圖：

符號簡單說明：

R . . . 反應器

G . . . 氣體

PI . . . 電漿放電

RP . . . 所得之相

HV . . . 用於產生
AC 電壓的裝置

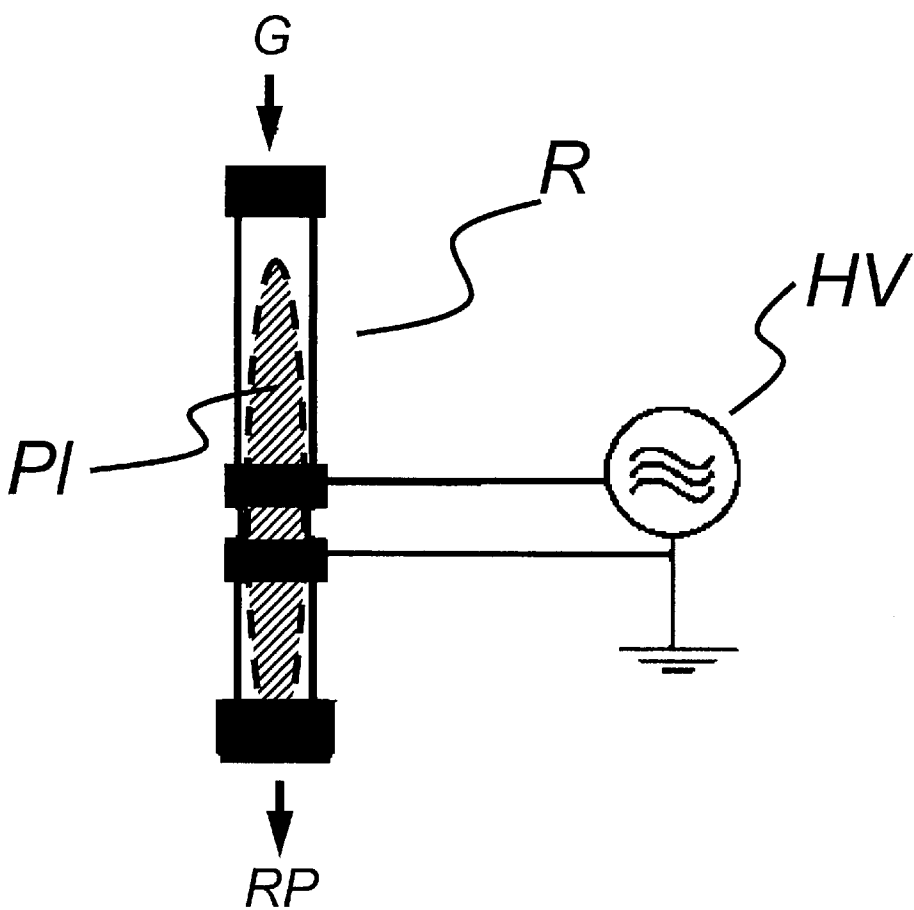


圖 1

發明摘要

※申請案號：104139194

※申請日：104 年 11 月 25 日

※IPC 分類：C01B 33/029 (2006.1)
C01B 33/027 (2006.1)
C01B 33/03 (2006.1)

【發明名稱】(中文/英文)

中空矽本體的製造方法

Process for producing hollow silicon bodies

【中文】

本發明係關於具有包含矽之殼的中空本體的製造方法，其係藉由在非熱電漿中(利用熱解作用)導入電磁能、或在光電弧中轉化至少一種矽烷，然後分散在潤濕劑中且蒸餾，然後在蝕刻操作中轉化。

【英文】

The invention relates to processes for producing hollow bodies having a silicon-comprising shell, by converting at least one silane in a non-thermal plasma, by means of a pyrolysis, introduction of electromagnetic energy, or in a light arc, then dispersing in a wetting agent and distilling, and then converting in an etching operation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

R：反應器

G：氣體

PI：電漿放電

RP：所得之相

HV：用於產生 AC 電壓的裝置

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

中空矽本體的製造方法

Process for producing hollow silicon bodies

【技術領域】

本發明係關於具有包含矽之殼的中空本體的製造方法，其係藉由在光電弧或電漿(較佳地在以非熱平衡中操作之電漿)中轉化至少一種矽烷，或利用電磁波將彼轉化或熱解，然後分散在溶劑中且蒸餾，然後在蝕刻操作中轉化。

【先前技術】

例如金屬及半金屬粒子諸如矽是重要的功能材料。由於其嵌入之鋰離子的性質，其在電池電極、觸媒或太陽能電池製造中扮演重要角色。在電池(例如鋰離子電池)之情況中，嚴格要求循環穩定性，其同時具有所謂之枝晶(dendrite)或鬚晶(whisker)之形成的防止或抑制作用。不恰當之循環穩定性在頻繁且常是不完全的充電和放電的事件中降低該能量貯存裝置之可用性，且鬚晶甚至可由於內部短路而損壞該電池。因此，極重要的是要防止此種程序且使功能材料可以大體積並以所述應用要求之純度被獲得。

申請案 DE 102006059318A1 建議一種展現如文獻中

已知之典型光致發光的多孔性矽粒子的製造方法。為此目的，利用微波在單矽烷和氫或氫之混合物中製造電漿，且該反應產物係在熱壁反應器中被熱後處理。結果是具有固態非晶性核心之奈米粒子。該奈米粒子可連結在一起以形成聚集體或黏聚體。藉由首先以氫氟酸之水溶液然後以硝酸水溶液轉化該奈米粒子、聚集體或黏聚體，在該酸已經消耗且該反應已中止後獲得多孔性矽粒子。此類矽粒子具有開放型孔隙，其可被利用以例如作為用於輸送液體之渠道。

若使用此類矽粒子於電池中以作為電極材料或作為隔板，則該開放型孔隙會夠大以促進鬚晶之形成，該鬚晶在該電解質中或在該電極材料上進入鋰離子電池之一般輸送操作。該鬚晶逐漸滲透該等孔隙且在該等電池電極間建立電連接，等於內部短路。配備此一材料之電池在數次充電循環後會無法使用。

【發明內容】

待本發明解決之問題因此是要提供一種經改良之材料的製造方法及適合用在太陽能電池及/或能量貯存裝置的材料本身。

已發現：令人意外地，在下述情況中獲得具有包含矽之殼的中空本體：在非熱電漿中、在光電弧中或通常在熱解作用中轉化矽烷或鹵矽烷，且隨後分散所得之相在潤濕劑中，隨後蒸餾且在水、硝酸及/或氫氟酸之混合物中轉

化該餾出物。

本發明因此提供一種具有包含矽之殼的中空本體的製造方法，其中在包括至少一種通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2-m}\text{X}_m$ ($n=1$ 至 4 ， $m=0$ 至 $2n+2$ 且 X =鹵素)之矽烷的氣體中，

(a)非熱電漿係利用頻率 f 之 AC 電壓被產生，或光電弧被操作，或電磁能(較佳係在紅外光區中)被導入此氣體中，產生所得之相，其

(b)分散在潤濕劑中且蒸餾，然後

(c)餾出物與物質氫氟酸、硝酸、水之至少二者的混合物接觸至少一次，在該餾出物與該混合物之轉化反應已中止或結束之後產生固體殘餘物，其包含具有包含矽之殼的中空本體。

本發明在下文中詳細闡明。

【圖式簡單說明】

圖 1 以概略形式且藉由實例顯示本發明之反應器(R)。根據本發明，將該氣體(G)導入該反應器(R)，且利用一種用於產生 AC 電壓的裝置(HV)在其中產生電漿放電(PI)。離開該反應空間所得之相(RP)係以概略形式顯示。

圖 2 顯示根據本發明獲得之中空本體群聚體的 TEM 影像。

圖 3 顯示根據本發明之實例 1 的餾出物，該餾出物係在該所請方法之步驟(b)後及步驟(c)前獲得。

【實施方式】

根據本發明獲得之中空本體包括矽或矽之化合物(較佳主要是矽)於其殼中，意思就是：藉由該方法獲得之中空本體的質量的至少 50%是矽。該中空本體之殼可能是密閉型或開放型。

較佳地，在使用之矽烷的通式中， $n=1$ 及/或 2 ， $X=$ 氯且 $m=0$ 至 6 。特佳是使用單矽烷、TCS、STC 或這些矽烷類之混合物。極特佳是使用單矽烷。

在步驟(a)中，可能有利的是使用高純度矽烷，意思就是約 1ppt 至 10ppm 之硼含量和約 1ppt 至 10ppm 之磷含量。

此外，可能有利的是在步驟(a)中使用微波或在中紅外波長(意思是 3 至 $50\mu\text{m}$)區中之電磁能。

關於非熱電漿及在非熱平衡中之氣體放電的定義，引用相關技術文獻，例如引用 "*Plasmatechnik: Grundlagen und Anwendungen-Eine Einführung*"[電漿技術：基礎和應用-介紹]；作者團，Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna; 1984, ISBN 3446-13627-4。

該非熱電漿可藉由在該至少一種含有矽烷之氣流中的氣體放電製造。較佳地，在具有參考電位電極和高電壓電極的雙極電極配置中利用暫態高電壓放電製造該電漿。該電極可能以電子排出輔劑(例如 BaO)功能化或配備。

帕申(Paschen)定律陳述：用於電漿放電之點火電壓基本上是由氣體壓力 p 和電極距離 d 之乘積 $p \cdot d$ 的函數。

該電極分隔也稱為氣體電弧距離，簡稱為 GAP。關於該平面電極配置(其在該方法中是較佳的)，此種定義該點火電壓之乘積較佳是約 10 毫米·巴。可以利用 1 至 1000kV 之不同的 AC 電壓及/或脈衝電壓誘發該放電。該電壓之規模以熟知此技術之人士已知之方式，不僅視該放電配置之氣體電弧距離而定也視處理氣體本身而定。在此方法中較佳被使用之電壓可能是脈衝的且可能較佳是約 10 千伏特峰 (10kV_p) 且具有約 700 奈秒之半高度脈衝期及約 $14\ 000\text{s}^{-1}$ 的重複率。此電壓對時間之變化圖形也可能是長方形、梯形、或由個別之相對時間之變化圖形的諸部份構成。可使用由這些形式構成之相對時間之變化圖形的任何組合。

經導入以產生及/或維持該非熱電漿的特定能量通量密度可在 0.01 至 $1000\text{W} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2$ 範圍內被選擇。進一步較佳的是要利用具有至少 250kHz 帶寬的瞬間功率的精確相測量以進行該特定能量輸入。瞬間功率之此種測量可在具有 100cm^2 放電面積之共軸反應器中進行。共軸反應器較佳是管狀反應器，尤其是轉動對稱的管狀反應器。

為形成該非熱電漿的能量輸入較佳被進行以使極實質均勻之條件係在用於該矽烷類本身與例如含有氮及/或鎢之化合物的反應所形成之該電漿中建立。在此尤其較佳是要在該放電覆蓋整個電極面積時之電壓下操作該非熱電漿。這在輝光放電事件中可能是令人滿意，如熟知此技術之人士所熟悉的。

該至少一種含有矽烷之氣體可能利用至少一個噴嘴導

入。使用之氣體可能是包含至少一種矽烷和至少一種惰性稀釋劑氣體的混合物。具有 10% 之單矽烷於氬中的氣體的較佳比流動密度約 $40\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，該值係得自每 cm^2 之電極面積 $240\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 之體積流率獲得。滯留時間(期間該等粒子留在該反應區中且在該電漿中至少部份被轉化)是至高 10 000ms，較佳是在 1 至 1000ms 範圍內。在該電漿中之轉化導致化學自由基之產生，由該化學自由基轉而使含有矽之粒子形成。

除了矽以外，根據該氣體之組成，這些粒子同樣還包括 SiN、SiO 及/或 Sic。

所得之相包括這些粒子且為粉狀。該等粒子可能個別地生成，尤其是具有 3 至 300nm，較佳是 50 至 300nm 之粒子直徑者。該等粒子可能同樣地被聚集成群聚體(cluster)形式。該群聚體可藉由在製造過程中個別結晶粒子之聚集作用而形成且可能隨意地持續變大。獨立的粒子和該群聚體皆具有至少一個(較佳恰好一個)純矽結晶相。該群聚體可以線性鏈、線或類似形式或者以分支形式存在。

若該氣體在步驟(a)期間或在步驟(a)結束時係保持在 100 至 500°C 下，較佳在 500°C 之溫度下，且所得之相主要包含非黏聚成群聚體之粒子。若選擇高於 500°C 之溫度，較佳地 550°C 至 1300°C 之溫度，則主要獲得黏聚成群聚體的粒子。

該群聚體可能具有之尺寸是 20nm 至 6 μm ，較佳地

20nm 至 3 μ m，另較佳地 400nm 至 6 μ m，更佳地 100nm 至 3 μ m，甚至更佳地 300nm 至 3 μ m，500nm 至 3 μ m，1 μ m 至 3 μ m。

所得之包含該群聚體及/或粒子之相離開該反應空間及/或可能沉積在該反應空間中。

在本發明之背景中，該反應空間據了解意思是反應器內部。在此容積中，發生電漿放電、輝光放電或熱解作用、或該光電弧之發輝光，或該電磁能被導入。圖 1 以概略形式且藉由實例顯示此一反應器(R)。根據本發明，該氣體(G)被導入該反應器(R)，且其中利用用於產生 AC 電壓之裝置(HV)產生電漿放電(PI)。離開該反應空間的相(RP)係以概略形式顯示。為要使所得之相不被沉積或不完全保留在該反應空間中，則彼可能利用真空泵由該反應器被引流出。用於抽真空之裝置的使用及合適之壓力或氣流對熟知此技術之人士是已知的。

在根據本發明之方法的步驟(a)中，可能使用電漿反應器、感應反應器、熱解爐或光電弧爐，且該反應器或爐之反應空間可能較佳由玻璃、氧化物陶瓷、碳化物陶瓷或石墨製造。

更佳地，可能使用不含金屬之陶瓷、不含金屬之玻璃、或具有高純度之陶瓷或玻璃。較佳使用反應器，其可能係由部份元件構成為模組或一體成型地製造。該能量輸入較佳可藉由電磁途徑，例如利用電漿電極來進行。

在步驟(b)中使用之潤濕劑可能選自至少一種醇、

水、硝酸、或這些物質之混合物。較佳使用至少一種醇和水。

在根據本發明之方法的步驟(b)中，可能有利的是首先使所得的相脫氣，然後分散在選自由水和乙醇之潤濕劑中。

為供該脫氣，可能使用壓縮階段。較佳地，可將該相分散在高純度水中或在高純度水和乙醇的混合物中，然後蒸餾出。更佳地，可將該相分散在乙醇中，然後蒸餾出。較佳地，每克之在步驟(b)結束時獲得之餾出物使用 10 至 50 克之量的水，更佳地 15 至 25 克之量的水。還更佳地，每克之在步驟(b)結束時獲得之餾出物使用 10 至 50 克的醇，更佳地 15 至 25 克的醇。最佳地，每克之在步驟(b)結束時獲得之餾出物使用等質量之水和醇(較佳是乙醇)。

在根據本發明之方法的步驟(c)中，該餾出物較佳首先與水和硝酸之混合物接觸，然後與氫氟酸接觸，以在轉化反應已中止後獲得固體殘餘物，其被清洗、過濾及/或乾燥。

較佳地，步驟(c)進行一次，還更佳地至少一次。在步驟(c)之至少一次實施期間，每克之在步驟(b)結束時獲得之餾出物較佳地使用 3 至 10 克，更佳地 3 至 6 克之硝酸。該硝酸之濃度較佳是 70%。此外，在步驟(c)之至少一次實施期間，每克之在步驟(b)結束時獲得之餾出物較佳地使用 0 至 70 克氫氟酸 HF，更佳地 0 至 60 克之 HF，

還更佳地 0 至 45 克之 HF 且最佳地 0 至 10 克之 HF。該氫氟酸之濃度可在 4%至 12%，較佳地 5%至 10%範圍內選擇。

若在步驟(c)之至少一次實施期間該轉化反應在無任何進一步作用下停止，此在本發明之背景中被稱為"中止"。在步驟(c)中該轉化反應之中止的辨識對於熟知此技術之人士是熟悉的。根據本發明，若該酸已完全轉化且該餾出物尚未完全轉化則發生中止。在此情況中，根據本發明獲得包含中空本體之固體殘餘物，該中空本體具有包含矽之殼。

在本發明之替代具體例中，在該餾出物完全經轉化之前於步驟(c)之至少一次實施期間該轉化反應被停止、終結或大幅減緩。這在本發明背景中係稱為"結束"。在此情況中，根據本發明也獲得包含中空本體之固體殘餘物，該中空本體具有包含矽之殼。

相當普遍地，該餾出物之完全轉化在步驟(c)之任何實施中應被避免。此目的所需之作用進程對熟知此技術之人士是已知的。這是因為在步驟(c)中之轉化反應是蝕刻反應。若沒有發生另外的蝕刻反應且僅明顯看見液體，則不存在固體殘餘物。則需要再次根據本發明產生所得之相。

該固體殘餘物之存在可容易地藉由熟知此技術之人士所確認，因為該固體殘餘物在視覺上與在步驟(c)期間該轉化反應中止或結束時獲得之液體甚為不同。

較佳地，在步驟(c)之實施情況中，需要使用令該餾出

物不完全被轉化之量之具有酸的混合物。較佳地，在步驟(c)之實施期間藉由每克之餾出物使用 3 至 5 克、更佳地 5 克之硝酸以使該轉化反應中止。

同樣較佳的是要藉由在步驟(c)之至少一次實施期間以水稀釋該混合物及/或在中止前由該混合物移除餾出物，例如藉由以熟知此技術之人士已知之方式將彼濾出而結束該轉化反應。

另外較佳是要藉由在步驟(c)期間添加水(更佳是蒸餾或純化水)而選擇結束該轉化反應。

在根據本發明之方法中，該固體殘餘物可被清洗、過濾及/或乾燥，或該轉化反應較佳被結束，較佳是藉由添加水實施，在此情況中該固體殘餘物可隨後被清洗、過濾及/或乾燥。更佳地，彼可透過膜(較佳透過纖維素混合酯膜)被過濾、且清洗並在 20°C 至 100°C (較佳在 60°C)之溫度下且最佳在減低之壓力下乾燥。

在分批模式中允許該轉化反應進行之時間可能達到 3.5 天。較佳地，允許該轉化反應中止。

在步驟(c)之至少一次實施期間，在無任何另外作用下可將該轉化反應結束或中止。可能另外有利的是使步驟(c)進行多於一次。該中止及/或結束較佳在步驟(c)之單一實施期間，更佳地在步驟(c)之第一次和第二次實施期間被選擇。

較佳地，在步驟(c)之至少第一次重複中反應已中止或結束後可將水和硝酸再次添加至該反應產物。

更佳地，在該反應已中止或結束後可重複地將小量 HF 添加至該反應產物，意思是基於所添加之硝酸的量，每次重複添加 5%至 50%的 HF。

本發明同樣地提供具有包含矽之殼的中空本體，其係藉由根據本發明之方法獲得。

該中空本體可能具有規則或不規則形狀。彼可能例如具有球形狀、卵形狀或不規則形狀。該中空本體可能以個別本體形式存在。個別本體也可能已聚集以形成群聚體。該群聚體也可被稱為黏聚體，在此情況中群聚體據了解意思是聚集的或熔合的本體。例如，該本體可形成群聚體，其中至少二個本體在彼等表面上互相熔合。這些群聚體可採用線性鏈形式，為線形式或者為分支形式，且具有之尺寸係關於電池(例如鋅-碳、鹼性或鋰離子電池)中作為電極材料之粒子的技藝之技術人員已知的。較佳地，這些尺寸係在 20nm 至 6 μ m 範圍內。

若不侷限於理論，本發明人懷疑：所謂之克根達效應(Kirkendall effect)在該殼形成中可能是驅動效應，如與整個或部份地經環繞體積相反的。這是因為在步驟(c)期間氮化合物比矽化合物或矽原子或矽離子更快地擴散出該粒子內部而進入正被轉化之粒子內部。

較佳地，根據本發明之中空本體的包含矽之殼或那些根據本發明獲得者藉由穿透式電子顯微鏡測定為具有 5 至 40nm 之厚度。

本發明同樣地提供根據本發明之中空本體或根據本發

明獲得者的用途，其係用於製造太陽能電池或能量貯存槽中之電極材料。

本發明在下文中藉由實例詳細地說明。

實例 1.

將具有約 100W 之功率的電磁能導入由單矽烷(SiH_4)構成之氣體中，該電磁能係在熟知此技術之人士已知之約 500nm 至 $4\mu\text{m}$ 的波長範圍內，其對應於 1150°C 之溫度。

將所得之包括 1.1 克之粉狀矽的相分散在由 20 克之乙醇構成之潤濕劑中且蒸餾。

在穿透式電子顯微鏡(TEM)的影像(圖 3)中顯示之餾出物，隨後與 20 克之 H_2O 和 5 克之 70%的 HNO_3 的混合物摻混。"70%的 HNO_3 "或" $\text{HNO}_3(70\%)$ "之表達方式在本發明之背景中是相等的且是熟知此技術之人士所熟悉之具有對應比例之 HNO_3 和水的混合物。

在經過 3.5 天之後，該反應已中止，且出現淺色殘餘物。將 10 克之 5%的氫氟酸添加於此。在藉此所引發之轉化反應已中止後，獲得固體殘餘物，其被濾出。

在該 TEM 影像中，此固體殘餘物顯示根據本發明獲得之中空本體(圖 2)。

實例 2.

如實例 1，但差異如下。

在餾出物已與 20 克之 H_2O 和 5 克之 $\text{HNO}_3(70\%)$ 的混

合物摻混且已讓該轉化反應進行 1.2 天之後，添加 20 克之 H_2O 和 5 克之 $\text{HNO}_3(70\%)$ 的另一混合物。

在該轉化反應已中止後，添加 40 克之 5% 的氫氟酸。在隨後進行之轉化反應已中止後，獲得固體殘餘物，其係被濾出。獲得根據本發明之中空本體。

實例 3.

如實例 1，但差異如下。

將所得之相分散在 5 克之 H_2O 和 10 克之 $\text{HNO}_3(70\%)$ 的混合物中且蒸餾。

在該餾出物已與 5 克之 $\text{HNO}_3(70\%)$ 摻混，然後與 45 克之 10% 的氫氟酸摻混後，使該轉化反應進行 3 天之時間。

在此時間已過去後，藉由添加 100 克之水使該轉化反應結束。

在該結束後，獲得固體殘餘物，其被濾出且其包含根據本發明之中空本體。

比較用實例 1.

如實例 3，除了在添加 45 克之 10% 的氫氟酸之後該轉化反應不結束，但任其中止。

沒有獲得固體殘餘物。

【符號說明】

R：反應器

G：氣體

PI：電漿放電

RP：所得之相

HV：用於產生 AC 電壓的裝置

申請專利範圍

1.一種具有包含矽之殼的中空本體的製造方法，其中在包括至少一種通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2-m}\text{X}_m$ ($n=1$ 至 4 ， $m=0$ 至 $2n+2$ 且 $\text{X}=\text{鹵素}$) 的矽烷之氣體中，

(a)非熱電漿係利用頻率 f 之 AC 電壓被產生，或光電弧被操作，或在紅外光區中電磁能被導入此氣體中，產生所得之相，其

(b)分散在潤濕劑中且蒸餾，然後

(c)餾出物與物質氫氟酸、硝酸、水之至少二者的混合物接觸至少一次，

在該餾出物與該混合物之轉化反應已中止或結束之後產生固體殘餘物，其包含具有包含矽之殼的中空本體。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(a)中使用電漿反應器、感應反應器、熱解爐或光電弧爐，且該反應器或爐之反應空間已由玻璃、氧化物陶瓷、碳化物陶瓷或石墨製成。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(b)中所得之相首先被脫氣，然後分散在選自水和乙醇之潤濕劑中。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(c)中該餾出物首先與水和硝酸之混合物接觸，然後與氫氟酸接觸，在該轉化反應已中止後產生固體殘餘物，其被清洗、過濾及/或乾燥。

5.如申請專利範圍第 1 或 4 項之方法，其中該固體殘

餘物被清洗、過濾及/或乾燥，或該轉化被結束(較佳係藉由添加水)，然後該固體殘餘物被清洗、過濾及/或乾燥。

6.一種具有包含矽之殼的中空本體，其係藉由如申請專利範圍第 1-5 項中任一項的方法獲得。

7.如申請專利範圍第 6 項之中空本體，其中該包含矽之殼具有藉由穿透式電子顯微鏡所測得之 5 至 40 nm 的厚度。

8.一種如申請專利範圍第 6 或 7 項之中空本體於製造太陽能電池或能量貯存電池之電極材料的用途。

圖式

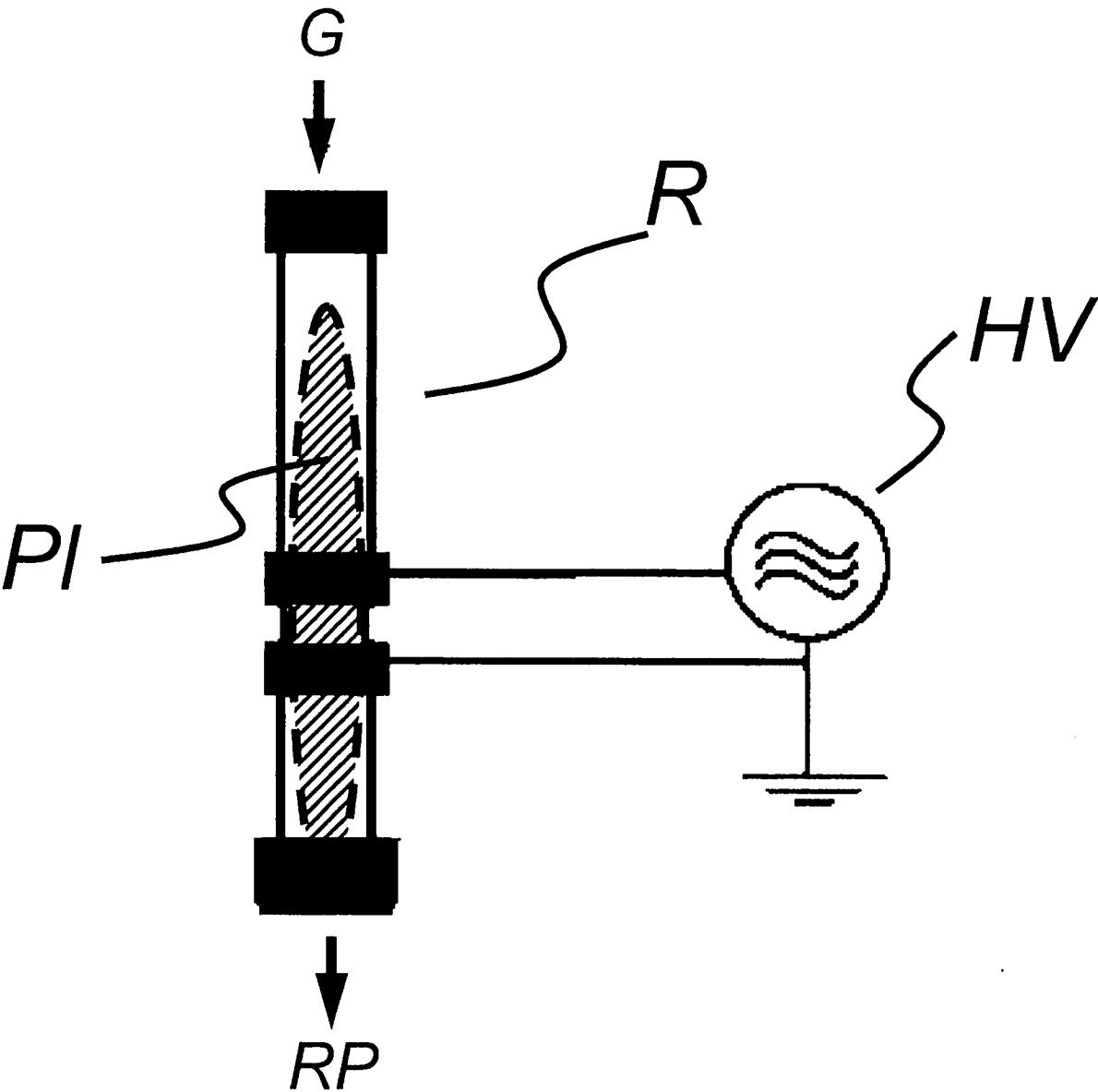


圖 1

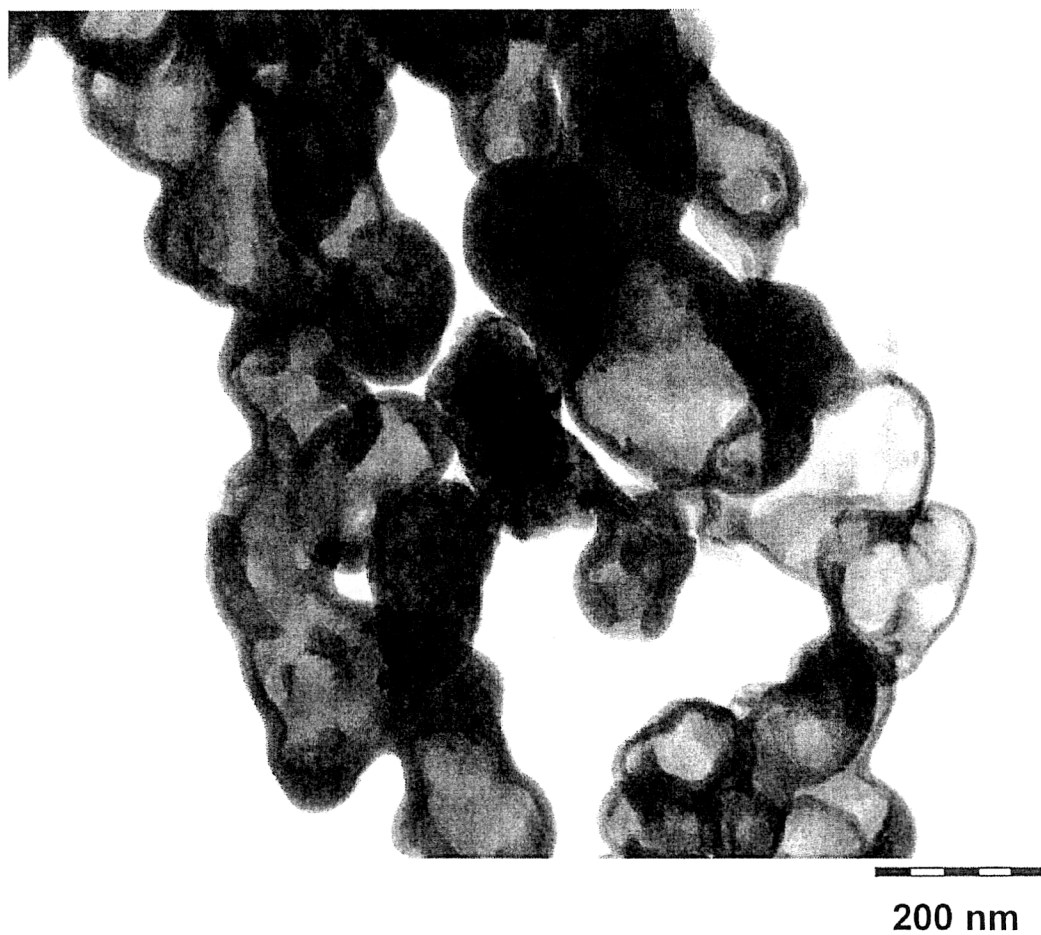
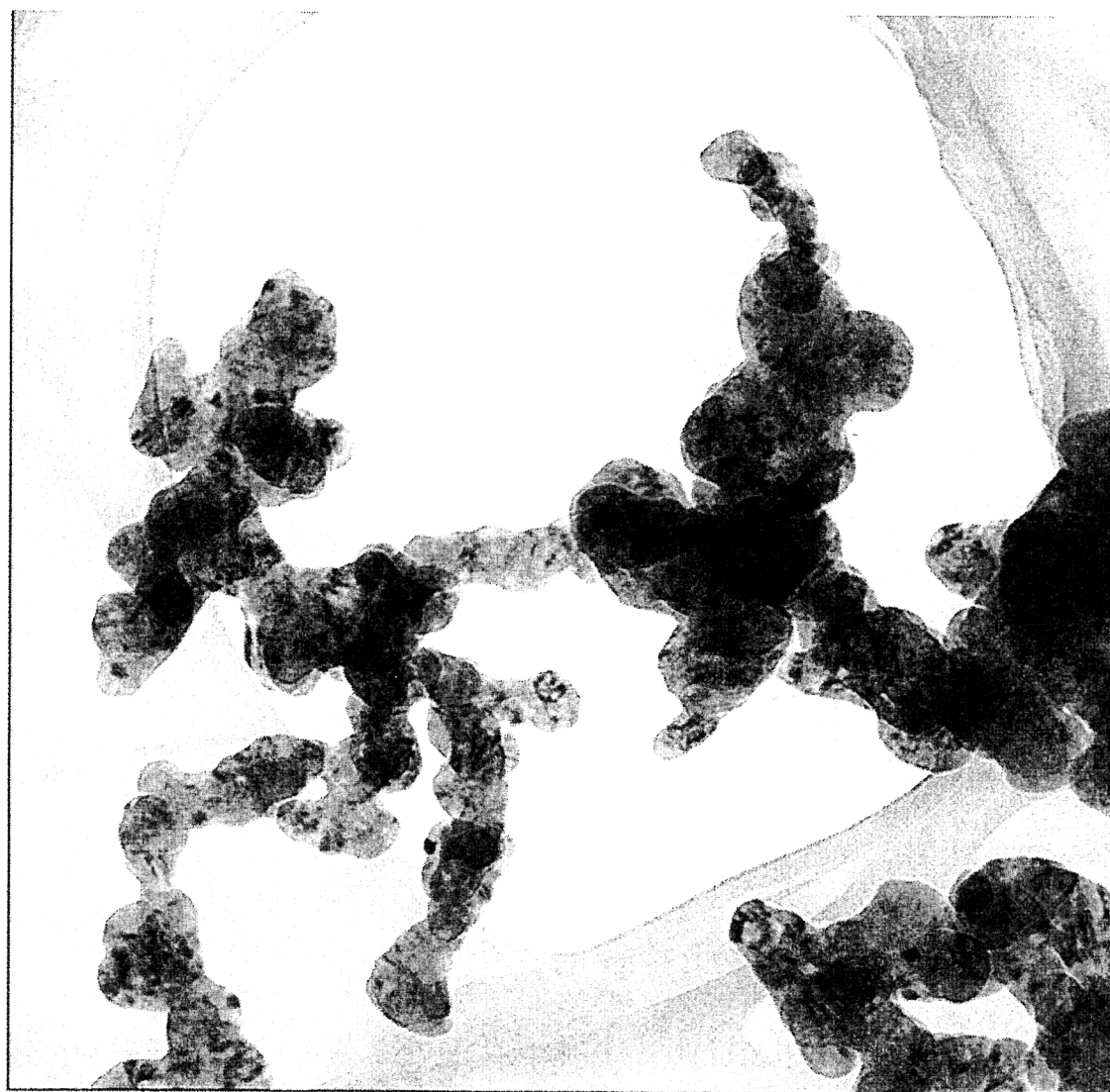


圖 2



500 nm

圖 3