



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월14일
 (11) 등록번호 10-1212924
 (24) 등록일자 2012년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C30B 11/00 (2006.01) C30B 15/10 (2006.01)
 C04B 35/584 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7007304
 (22) 출원일자(국제) 2006년10월06일
 심사청구일자 2010년04월16일

(85) 번역문제출일자 2008년03월26일
 (65) 공개번호 10-2008-0051144

(43) 공개일자 2008년06월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2006/009671
 (87) 국제공개번호 WO 2007/039310
 국제공개일자 2007년04월12일

(30) 우선권주장
 05447224.6 2005년10월06일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
 US6165425 A
 US4218418 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
비수비우스 크루서블 컴페니
 미합중국 19803 텔라웨어 월밍턴 슈트 202 푸크로드 103
 (72) 발명자
랑쿨 길버트
 프랑스 에프-59700 마르끄-앵-바로일 튀 드 피카르디 12
 (74) 대리인
신정건, 김태홍

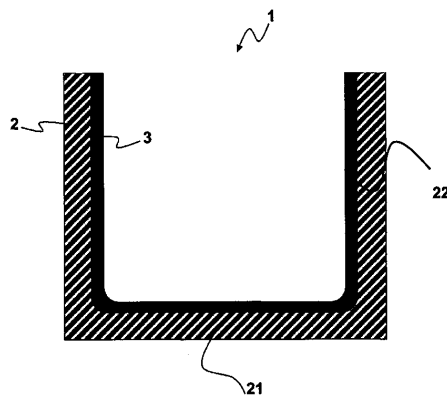
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **실리콘 결정화용 도가니 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은, 실리콘 결정화용 도가니, 및 도가니 내에서 응고시킨 후에 잉곳으로서 제거하게 되는 용융 재료의 취급에 사용되는 도가니를 위한 보호 코팅의 제조 및 도포에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 다결정 실리콘의 응고에 사용되는 도가니의 이형 코팅에 관한 것이다. 본 발명자의 목적은 신속 저렴하게 제조할 수 있는 한편, 벽에 대한 고착이 향상된 튼튼한 질화규소 코팅을 포함하는 도가니를 제공하는 데에 있었다. 이제, 전술한 문제점들은, a) 내부 용적을 확장하는 바닥면 및 측벽을 구비하는 본체와, b) 80중량% 내지 95중량%의 질화규소와, 5중량% 내지 20중량%의 저온 무기물 바인더를 포함하고 5중량% 내지 15중량% 범위의 총 산소함량을 갖고 있는 보호 코팅을 포함하는 실리콘 결정화용 도가니에 의해 해결될 수 있는 것으로 확인되었다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

a) 내부 용적을 확정하는 바닥면(21) 및 측벽(22)을 구비하는 본체(1)와,

b) 내부 용적에 면하는 측벽의 표면의 질화규소계 보호 코팅(3)

을 포함하는, 실리콘 결정화용 도가니(1)에 있어서,

상기 보호 코팅(3)은 80중량% 내지 95중량%의 질화규소와, 5중량% 내지 20중량%의 저온 무기물 바인더를 포함하고 총 산소함량이 5중량% 내지 15중량% 범위이며, 상기 저온 무기물 바인더는,

- 실록산, 테트라에틸오르소실리케이트, 테트라에톡시실란, 폴리디메틸실란 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 규소화학(silicon chemistry)계 유기금속 화합물을 포함하는 바인더;

- 규소수지 오일(silicone oil), 실록산, 클로로실란 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 실리카계 바인더; 및

- 현탁액을 형성하는 마이크론 이하 크기 입자의 실리카 또는 나노 입자의 실리카를 포함하는 바인더

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 총 산소함량은 8중량% 내지 12중량%인 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 질화규소계 보호 코팅(3)은 그 두께가 50 μ m 내지 500 μ m인 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 질화규소계 보호 코팅은 $\leq 1\mu$ m의 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 질화규소계 보호 코팅은 1 μ m보다 큰 조대 입자(coarser particle)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 조대 입자는 2 μ m 내지 50 μ m 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 조대 입자의 양은 20중량% 내지 50중량%인 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 8

실리콘 결정화용 도가니(1)를 제조하는 방법으로서,

a) 내부 용적을 확정하는 바닥면(21) 및 측벽(22)을 구비하는 본체(2)를 마련하는 단계와,

b) 80중량% 내지 95중량%의 질화규소와 5중량% 내지 20중량%의 저온 무기물 바인더를 포함하고 총 산소함량이 5중량%보다 높은 보호 코팅(3)을 내부 용적에 면하는 측벽(22)의 표면에 도포하는 단계

를 포함하며, 상기 저온 무기물 바인더는,

- 실록산, 테트라에틸오르소실리케이트, 테트라에톡시실란, 폴리디메틸실란 또는 이들의 조합으로 이루어진 군

으로부터 선택되는 규소화학적 유기금속 화합물을 포함하는 바인더;

- 규소수지 오일, 실록산, 클로로실란 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 실리카계 바인더; 및
 - 현탁액을 형성하는 미크론 이하 크기 입자의 실리카 또는 나노 입자의 실리카를 포함하는 바인더
- 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 실리콘 결정화용 도가니 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, c) 질화규소의 산화 온도보다 낮은 온도로 코팅된 도가니를 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니 제조 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 단계 b)는 분사에 의해 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 결정화용 도가니 제조 방법.

청구항 11

제9항에 따른 실리콘 결정화용 도가니 제조 방법에 의해 얻어질 수 있는 실리콘 결정화용 도가니.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 실리콘 결정화용 도가니, 및 도가니 내에서 응고시킨 후에 잉곳으로서 제거하게 되는 용융 재료의 취급에 사용되는 도가니를 위한 보호 코팅의 제조 및 도포에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 다결정 실리콘의 응고에 사용되는 도가니의 보호 코팅에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다결정 실리콘을 응고시키는 데에는 통상 도가니(예를 들면, 용융 실리카, 탄화규소, 석영, 질화규소, 반응 결합 질화규소(reaction bonded silicon nitride) 또는 흑연으로 제조됨)가 사용되고 있다. 높은 순도와 입수의 용이성으로 인해 실리카가 주로 선택되고 있다. 그러나, 그러한 방법으로 실리콘을 제조하기 위한 도가니로서 실리카를 사용하는 데에는 문제점이 있다.

[0003] 용융 상태의 실리콘은 이와 접촉 상태에 있는 실리카 도가니와 반응하게 될 것이다. 용융 실리콘은 실리카와 반응하여 일산화규소 및 산소를 형성하게 된다. 산소는 실리콘을 오염시키게 될 것이다. 일산화규소는 휘발성을 갖는 것으로 노 내부의 흑연 성분과 반응하게 될 것이다. 흑연과 반응한 일산화규소는 탄화규소 및 일산화탄소를 형성한다. 일산화탄소는 이어서 용융 실리콘과 반응하여, 추가적인 휘발성 일산화규소, 탄화규소, 미량의 금속 또는 첨가제의 탄화물과 산화물, 및 탄소를 형성하게 된다. 이러한 탄소는 실리콘을 오염시키게 될 것이다. 또한, 실리콘은 도가니 내에 함유된 여러 불순물(철, 붕소, 알루미늄 등) 및/또는 질화물 코팅 내에 함유된 여러 불순물과 반응할 수 있다.

[0004] 실리카와 실리콘 간의 반응은 도가니에 대한 실리콘의 고착을 조장하게 된다. 이러한 고착은 두 재료 간의 열팽창 계수의 차이와 조합되어 실리콘 잉곳에 응력을 야기하여 냉각 시에 크랙을 발생하게 된다. 당업계에는 도가니의 내부에서 잉곳과의 접촉 영역에 도포된 보호 코팅이 잉곳의 오염 및 크랙을 유발하게 되는 실리카와 실리콘 간의 반응을 방지할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러한 코팅은 유효하기 위해서 실리콘이 실리카 도가니와 반응하는 것을 방지하기에는 충분히 두꺼워야 하지만, 반대로 코팅 자체에 의하거나 그 내의 오염물질로부터 실리콘이 오염되는 일은 없어야 한다.

- [0005] 용융 재료와 접촉하는 도가니의 반응 및 고착의 문제점을 해결하려고 시도한 문헌들에는 각종 재료 및 기법이 개시되어 있다.
- [0006] 질화규소 코팅은 도가니의 실리카와 용융 실리콘 간의 화학적 반응을 방지하는 것으로 알려져 있다. 미국 특허 제4,741,925호에서는 1250℃에서 화학적 기상 증착에 의해 도포되는 도가니용 질화규소 코팅을 개시하고 있는 한편, 국제 특허 출원 공개 공보 제WO-A1-2004/053207호에서는 플라즈마 용사에 의해 도포되는 질화규소 코팅을 개시하고 있다. 미국 특허 제4,218,418호에서는 용융 처리 중에 실리콘의 크랙을 방지하기 위해 급속 가열에 의해 실리카 도가니 내부에 유리층을 형성하는 기법을 개시하고 있다.
- [0007] 종래 기술에서는 실리콘의 지향성 응고에 있어서 도가니에 도포하는 분말형 이형제를 특별히 언급하고 있다. 게다가, 화학적 기상 증착, 용매 증발, 고온 화염 처리 및 기타 고가의 복잡한 수단들의 이용이 도가니 코팅의 도포를 위해 논해지고 있다. 특정 바인더 또는 용매를 언급하고 있다. 분말 코팅의 슬러리를 위한 혼합, 분사, 또는 브러싱을 기술하고 있다.
- [0008] 질화규소 코팅은 용융 실리콘과 도가니의 실리카 간의 화학 반응을 방지하는 것으로 알려져 있다.
- [0009] 그러나, 질화규소 코팅 자체가 문제점을 야기할 수 있다. 실리카 도가니와 실리콘이 반응하는 것을 방지하는 데에 필요한 질화규소 코팅의 두께는 매우 중요하여(약 300 μ m), 코팅 작업에 많은 비용과 시간이 들게 한다. 또한, 질화규소 코팅은 기계적으로 취약하며, 사용 중에 또는 심지어 사용 전에 박리 또는 박편이 일어날 수 있다. 따라서, 그러한 코팅의 도포를 사용하기 바로 이전에, 즉 최종 사용자 설비에서 행하는 것이 권장되고 있어, 그러한 두꺼운 코팅의 도포에 대한 부담을 최종 사용자에게 지우게 된다.
- [0010] 세라믹 도가니에 안정적인 질화물 코팅을 마련하기 위한 공지의 기법에는, (1) 제어된 연소 사이클 하에서 700℃ 내지 1450℃ 범위의 고온에서 질화물 코팅의 산화, 및 (2) 질화물 조성물에 소결/점착(또는 고착) 보조제의 첨가가 있다. 첨가제는 Al₂O₃, SiO₂, AlN, Al, Si, 발연 실리카(fume silica) 또는 미세 실리카 등과 같은 금속 또는 산화물 첨가제일 수 있다. 발연 실리카를 포함하는 질화규소 코팅은 동시 계속 중인 유럽 출원 EP04447105에 개시되어 있다. 질화규소가 산화규소로 산화하게 되면 코팅 내의 산소의 양이 증가하게 되어 전술한 문제점을 유발한다. 게다가, 산화의 정도 및 이에 따른 산소의 양은 제어가 용이하지 않다.
- [0011] 도가니 코팅 내에 산소함량을 낮게 유지해야할 필요성은 광전지 및 반도체에의 적용 중의 화학적 및 물리적 상호 작용에 대해 설명하고 있는 실리콘 제조업자들의 간행물 대부분에 의해 중요하게 여겨지고 있었다. 산소함량이 낮은 질화규소 코팅의 사용은 높은 품질의 웨이퍼 제조를 위해 권장되고 있다. 낮은 산소함량을 갖는 고순도 질화규소 분말의 사용에 대해서는 특히 미국 특허 제6,165,425호에 개시되어 있다. 이 문헌에서는 0.3중량%에서부터 많아야 5중량%에 이르는 범위의 매우 낮은 산소함량을 갖는 질화규소 코팅을 개시하고 있다. 이러한 코팅은 폴리비닐 알콜과 같은 고착 증진제를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 500℃ 내지 700℃의 범위의 온도의 공기 중에서 건조된다. 이러한 낮은 건조 온도에서, 질화규소의 산화는 발생하지 않으며, 입자 경계에 SiO₂가 형성되지 않고, 질화규소의 완전한 유효성이 유지된다. 그러나, 몇몇 문제점은 여전히 남아 있다. 코팅이 산화되지 않기 때문에, 코팅은 부서지기 쉬운 채로 있어, 액상 실리콘이 도가니 내에 장입될 때에 쉽게 손상된다.
- [0012] 따라서, 기계적 내마모성이 개선되어 보다 튼튼한(박리 및 박편의 방지) 한편, 용융 실리콘과 도가니 간의 화학 반응을 방지하고 산소함량의 측면에서의 추가적인 요구 조건을 유지하면서 신속 저렴하게 제조할 수 있는 코팅을 포함하는, 전술한 문제점을 갖지 않는 도가니를 제공할 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

- [0013] 이제, 전술한 문제점들은, a) 내부 용적을 확정하는 바닥면 및 측벽을 구비하는 본체와, b) 내부 용적에 면하는 측벽의 표면의 질화규소계 보호 코팅을 포함하며, 이 보호 코팅이 80중량% 내지 95중량%의 질화규소와, 5중량% 내지 20중량%의 저온 무기물 바인더를 포함하고 5중량% 내지 15중량% 범위의 총 산소함량을 갖고 있는, 실리콘 결정화용 도가니에 의해 해결될 수 있는 것으로 확인되었다. 바람직하게는, 저온 바인더는 실리카계 바인더이다. 산질화규소 분말, 바람직하게는 질화규소와 산질화규소 분말의 조합이 사용될 수도 있다. 산질화규소 분말은 대체로 5중량% 내지 20중량%가 포함된다. 산질화규소 분말은 재활용 산질화물이거나 수분 활성화(water-activated) 산질화물일 수 있다. 본 발명의 하나의 현저한 이점은 질화규소 분말 내의 산소의 함량이 더 이상 중요하지 않으며, 예를 들면 재활용 분말과 같은 소정량의 산소를 함유한 분말의 사용을 고려할 수 있다는 점이다. 질화규소 분말의 결정학적 상(phase)은 α 또는 β 일 수 있다.

- [0014] 여기서, 저온 바인더는 질화규소를 산화시키기 위해 요구되는 온도보다 낮은 온도에서 결합을 생성하는 바인더를 의미한다. 바람직하게는, 결합은 800℃ 미만의 온도, 보다 바람직하게는 500℃ 미만의 온도에서 발생한다.
- [0015] 무기물 바인더는, 그 찌꺼기가 항상 탄소를 포함하거나 그렇지 않은 무기물 형태를 제공하는 무기물 기재(mineral base)를 포함하는 바인더를 의미한다. 반대로, CMC(카르복시메틸셀룰로스), 아교, 계면활성제와 같은 유기질 바인더는 단지 탄소가 된 찌꺼기를 제공한다. 바인더의 높은 반응성은 부분적으로는 무기물 기재에 의해 제공된다.
- [0016] 질화규소 분말 또는 산질화규소 분말의 입도는 대체로 마이크론 크기 이하, 즉 입자 크기가 $\leq 1\mu\text{m}$ 로 이루어진다. 그러나, 상이한 입자 크기를 포함하는 질화물 분말의 혼합물, 특히 $2\mu\text{m}$ 와 $50\mu\text{m}$ 사이에, 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 와 $5\mu\text{m}$ 사이에 포함되는 조대(coarse)한 입자 또는 알갱이(grain)을 포함하는 질화물 분말의 혼합물이 사용될 수도 있다. 이 혼합물은 하나 이상의 특성을 개선시키도록 선택된다. 그 혼합물은 현탁액의 안정성을 개선시키고 및/또는 도가니에 대해 코팅의 고착을 더욱 증가시킬 수 있다. 본 발명에 따른 질화물 코팅의 아래 및/또는 위에 다른 코팅이 존재하는 경우에, 혼합물이 상이한 코팅들 간의 고착을 촉진시킬 수도 있다. 다른 코팅은 예를 들면, 국제 특허 출원 공개 공보 제W02005/106084호 및 동시 계속 중의 국제 특허 출원 제PCT/EP2006/006347호에 개시된 바와 같은 실리카계 코팅일 수 있다. 조대 입자의 양은 일반적으로 마이크론 크기 이하의 입자에 대해 20중량% 내지 50중량%의 범위로 포함된다. 조대 질화규소 분말은 덜 비싸며, 그러한 분말의 도입은 또한 코팅의 비용을 감소시키게 된다.
- [0017] 보호 코팅은 그 용례에 따라 $50\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께, 바람직하게는 $200\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 것이다. 입자의 오염을 방지하기 위해, 보호 코팅은 초저 탄소함량의 매우 높은 순도를 가질 필요가 있다.
- [0018] 이러한 신규의 기법은 코팅 내에 제한 및 제어된 양의 산소를 사용하는 데에 기초한다. 산소는 저온 무기물 바인더(졸-겔, 유기금속, 나노입자, 마이크로 응집제(micro-flocculent), 비혼화성 용액, 마이크로 에멀전, 산화물)에 의해 도입된다. 매우 낮은 온도의 결합상이 코팅 전체에 걸쳐 생성되어, 질화규소의 원하는 특성을 유지하면서 보호 코팅의 기계적 내마모성을 증가시킨다. 코팅의 박리 및 박편의 위험성은 훨씬 감소된다.
- [0019] 첨가제 및 그 양은 총 산소함량이 5중량% 내지 15중량%의 범위, 가장 바람직하게는 8중량% 내지 12중량%의 범위로 되도록 선택된다. 5중량%보다 낮은 총 산소함량은 충분한 결합상을 제공하지 못하여, 코팅의 기계적 내성을 낮게 한다. 산소함량이 너무 높은 경우, 전술한 오염의 문제점이 존재하게 된다.
- [0020] 결합을 생성하기 위한 가열 온도는 질화규소를 산화시키는 데에 필요한 온도보다 낮다. 가열 온도는 800℃ 미만, 바람직하게는 500℃ 미만이다. 이러한 방식에서, 산소의 양은 정해진 양의 저온 무기물 바인더의 첨가에 의해 완전히 제어된다. 산소함량을 변경시킬 추가적인 산화 반응은 없다.
- [0021] 결합 분산(bond dispersion) 상태의 산소는 질화규소의 산화에 의해 생성된 산소에 대한 차이점을 생성한다. 결합 시스템과 질화물 분말 간의 낮은 고착은 비(非)습윤제로서의 질화물의 완전한 유효성을 유지할 수 있게 한다. 화학적 결합이 입자의 주위에 생성되며, 그 질화규소의 입자는 그 둘레에서 SiO_2 로 산화되지 않는다. 이러한 효과는 통상의 산화 열반응 대신에 화학적 경화(chemical setting)에 의해 생성되는 저온 치밀화(densification)에 의해 향상된다. 본 발명의 코팅은 질화규소 입자의 완전한 유효성을 유지하면서 양호하게 제어된 결합 시스템에 의해 코팅의 기계적 내성을 증가시킬 수 있게 한다.
- [0022] 본 발명에 따른 코팅에는 박리 또는 박편의 문제점이 없기 때문에, 최종 사용자 설비에 도달하기 전에 코팅을 마련할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 과제, 80중량% 내지 95중량%의 질화규소와 5중량% 내지 20중량%의 저온 무기물 바인더를 포함하고 총 산소함량이 5중량%보다 높은, 실리콘 결정화용 도가니를 위한 코팅 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 다양한 방법에 의해 도포될 수 있다. 바람직한 방법에서, 그 조성물은 도가니에 도포하기 위한 현탁액을 형성하도록 액상과 혼합된다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 과제는, a) 내부 용적을 확정하는 바닥면 및 측벽을 구비하는 본체를 마련하는 단계와, b) 80중량% 내지 95중량%의 질화규소와 5중량% 내지 20중량%의 저온 무기물 바인더를 포함하고 총 산소함량이 5중량%보다 높은 보호 코팅을 내부 용적에 면하는 측벽의 표면에 도포하는 단계를 포함하는, 본 발명에 따른 보호 코팅을 구비하는 도가니를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0025] 통상, 표면층은 물 또는 용매와 혼합하여 분사 또는 브러싱에 의해 도포될 것이며, 바람직하게는 전체 조성물이 현탁 상태로 될 수 있게 하는 적절한 양의 물을 포함하는 수성계(water based system)로 분사함으로써 도포될

것이다.

- [0026] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시예에서, 코팅을 도포하는 단계에 이어서, c) 코팅 내에 존재하는 실질적으로 모든 유기 화합물을 하소(calcinate)시키고 결합을 생성하기에 적절한 시간 및 온도로 가열하는 단계가 행해진다. 바람직한 실시예에서, 가열 온도는 질화규소의 산화 온도 아래로 유지된다. 이러한 식으로, 코팅 내의 산소함량이 제어된 상태로 유지된다. 질화규소의 산화 온도는 코팅 조성물에 따라 달라질 수 있지만, 통상 약 800℃이다. 코팅된 도가니의 가열은 또한 소비자의 현장에서 이루어질 수도 있다. 또한, 소비자에게로 운송하기 전에 예열하고, 소비자의 현장에서 최종 또는 추가적인 가열을 행할 수 있다.
- [0027] 이하, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니라 예시하는 기능만을 갖는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 설명할 것이다.

실시예

- [0029] 도면에서, 도가니는 도면 부호 1로 표기되어 있다. 이 도가니는 실리콘 결정화를 위한 내부 용적을 확정하는 바닥면(21) 및 측벽(22)을 갖는 본체(2)를 포함한다. 도가니는 80중량% 내지 95중량%의 질화규소와 5중량% 내지 20중량%의 저온 무기물 바인더로 이루어지며 총 산소함량이 5중량%보다 높은 보호 코팅(3)을 내부 용적에 면하는 측벽(22)의 표면에 구비하고 있다.
- [0030] 이하, 본 발명은 본 발명에 따른 실시예와 비교예를 통해 설명할 것이다. 본체에 코팅을 도포하는 공정은 다양한 방식으로 이루어질 수 있다. 조성물은 선택한 방법에 좌우된다.
- [0031] 제1 바람직한 방법(반응성층)은,
- [0032] - 바람직하게는 실록산, 테트라에틸오르소실리케이트, 테트라에톡시실란, 폴리디메틸실란 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 규소화학(silicon chemistry)계 유기금속 화합물(유기금속 화합물은 그자체로 공지되어 있고 상업적으로 입수할 수 있다)을 질화규소 분말을 혼합하는 단계와,
- [0033] - 암모늄 클로라이드, 암모니아, 질산용액 또는 본 방법에 적합한 임의의 기타 반응성 액체로 이루어진 군으로부터 선택된 반응성 액체에 의해 코팅을 도가니 상에 분사하는 단계와,
- [0034] - 코팅의 안정화를 위해 코팅된 도가니를 500℃ 미만의 온도로 가열하는 단계를 포함한다.
- [0035] 제2 바람직한 방법(바인더 용액)은,
- [0036] - 바람직하게는 규소수지 오일(silicone oil), 실록산, 클로로실란 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 실리카계 바인더를 질화규소 분말을 혼합하는 단계와,
- [0037] - 아미노-유기금속 화합물에 관한 염기성 가수분해를 위한 중화제로서 산(염산, 질산, 규산, 사염화실리콘 또는 본 방법에 적합한 임의의 기타 산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 반응성 액체에 의해 코팅을 분사하는 단계와,
- [0038] - 반응성 액체를 제거하기 위해 코팅된 도가니를 500℃ 미만의 온도로 가열하는 단계를 포함한다.
- [0039] 다른 실시예에서, 분사 단계는 산성 가수분해계(acid hydrolysis system)을 위한 암모니아 증기 또는 용액에 기초한 반응을 이용하여 수행한다.
- [0040] 제3 바람직한 방법(포화 용액 및 침전)은,
- [0041] - 현탁액, 바람직하게는 콜로이드 실리카를 형성하기에 적합한 실리카의 마이크론 크기 이하의 입자($<10^{-6}$) 및/또는 나노입자를 질화규소 분말과 혼합하는 단계와,
- [0042] - 열반응, 증기 반응, 심지어는 산-염기, 알콜 또는 pH 반응을 형성하기에 적합한 중화 화학 물질을 이용한 직접적인 화학 반응을 통해, 마련된 혼합물을 도가니 표면에 침전시키는 단계와,
- [0043] - 바람직하게는 사용 전에 코팅된 도가니를 500℃ 미만의 온도로 가열하는 단계를 포함한다.
- [0044] 전술한 세 가지 방법을 위한 코팅 조성물의 예가 표 1에 제시되어 있다.

표 1

[0045] 보호 코팅 조성물

| 중량% | 방법 1 | | | 방법 2 | | 방법 3 | |
|----------|------|----|----|------|----|------|----|
| | 1a | 1b | 1c | 2a | 2b | 3a | 3b |
| 질화규소 | 95 | 85 | 85 | 95 | 85 | 95 | 85 |
| 산질화규소 | | | 10 | | | | |
| 규소수지 오일 | | | | 5 | 10 | | |
| TEOS | 5 | 15 | 5 | | | | |
| 콜로이드 실리카 | | | | | 5 | 5 | 10 |
| PVA/PEG | | | | | | | 5 |
| 규산 | | | | Y | | | |
| 에탄올-물 | | Y | | | Y | | |
| 물 | Y | | Y | | | Y | |

[0046] PVA : 폴리비닐알콜, PEG : 폴리에틸렌 글리콜, TEOS : 테트라에틸오르소실리케이트

[0047] 바람직한 예는 취급이 용이하고 안전하다는 점에서 콜로이드 실리카계 조성물이다. 조성물은 사용되는 방법에 따라 목표로 하는 산소함량 및 기계적 내마모성을 달성하도록 선택된다.

[0048] 아래의 표에서는 각종 코팅의 도가니에 대한 고착이 POSITEST PULL-OFF ADHESION TESTER(DEFELSKO Corp.사로부터 입수 가능)를 이용하여 ASTM D4541에 따라 결정되었다. 그 테스트는 코팅이 떨어지기 전에 견딜 수 있는 최대 인장 분리 힘(pull-off force), 즉 특정 시험 직경의 코팅을 유압을 이용하여 코팅의 기재로부터 떼어내는 데에 필요한 힘을 결정함으로써 코팅의 고착을 평가한다. 그 힘은 압력 단위(kPa)로 나타낸다.

[0049] 도가니의 예 및 관련 성능이 표 2에 제시되어 있다.

표 2

| 예 | 보호 코팅 | 도가니 | 표면 코팅의 고착 |
|----|-------|------|-----------|
| 1 | 1b | 실리카 | 양호 |
| 2 | 1b | 석영 | 매우 양호 |
| 3 | 3a | 실리카 | 양호 |
| 4 | 3b | RBSN | 매우 양호 |
| 6* | C1 | 석영 | 불량 |
| 7* | C2 | 석영 | 불량 |

[0051] - 6 및 7은 비교예.

[0052] - RBSN은 "반응성 결합 질화규소(reaction bonded silicon nitride)로서 공지의 형태의 도가니임.

[0053] - 6 및 7은 비교예로서 미국 특허 제6,165,425호의 예 1 및 예 2에 대응.

[0054] - C1은 1.3%의 산소함량을 갖는 질화규소 분말을 포함하며, 저온 무기물 바인더는 없음.

[0055] - C2는 6%의 산소함량을 갖는 질화규소 분말을 포함하며 저온 무기물 바인더는 없음.

[0056] 예 6과 관련하여, 실리콘 금속을 도가니 내에 장입할 때에 코팅의 손상이 확인되었다. 예 7과 관련하여, 미국 특허 제6,165,425호에서 설명하고 있는 바와 같이 재료의 상당한 손실이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 도가니의 단면도이다.

도면

도면1

