



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103827351 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201280042094.8

(22)申请日 2012.08.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103827351 A

(43)申请公布日 2014.05.28

(30)优先权数据
61/529,552 2011.08.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.02.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/065182 2012.08.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/029920 DE 2013.03.07

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 克里希纳·于贝尔
大卫·W·沃泽

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

(51)Int.Cl.
G23C 18/12(2006.01)
G03C 17/22(2006.01)
G30B 11/00(2006.01)
G30B 15/10(2006.01)
G30B 35/00(2006.01)

审查员 许羽冬

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

高硬度的含氮化硅剥离层

(57)摘要

本发明涉及一种模塑制品,其包括具有牢固粘附的剥离层的基底,其中所述剥离层包含92-98重量%氮化硅(Si_3N_4)以及2-8重量%二氧化硅(SiO_2),并且其中所述剥离层具有 ≤ 8 重量%的总氧含量和根据DIN EN ISO 6506-1的至少10HB 2.5/3的硬度。本发明还涉及一种用于制备此类模塑制品的方法、一种用于在此类方法中使用的涂层悬浮液以及根据本发明的模塑制品在腐蚀性非铁金属熔体领域中的用途。

1. 用于制备模塑制品的方法,包括以下步骤:

a) 以包含助熔剂的涂层悬浮液的形式提供 Si_3N_4 和 SiO_2 基粘结剂以及掺杂物,以用于制备牢固粘附的剥离层

b) 提供基底

c) 将所述涂层悬浮液施加至所述基底,以及

d) 通过高温下焙烧来硬化所述施加的涂层悬浮液,以便形成牢固粘附的剥离层,

其中,所述涂层悬浮液的所述掺杂物包括碱金属化合物,所述涂层悬浮液的所述碱金属含量介于30和500ppm之间,并且其中掺杂物的量基于在所述粘结剂的高温分解之后的所述涂层悬浮液的总固体含量计。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a) 包括以下子步骤:

1) 通过混合 SiO_2 基粘结剂原材料、分散介质和所述掺杂物来制备前体A,

2) 通过将氮化硅粉末和任选的助剂分散在前体A中来制备所述涂层悬浮液。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a) 包括以下子步骤:

1) 通过将所述掺杂物沉淀在分散介质中并且经由共研磨将氮化硅粉末分散在所述已掺杂的分散介质中,来制备前体B,

2) 通过将前体B与所述 SiO_2 基粘结剂原材料和任选的助剂经由共研磨而一起均质化,来制备所述涂层悬浮液。

4. 根据权利要求2或3所述的方法,其中所述涂层悬浮液包含固体粒子和所述掺杂物的悬浮液,所述固体粒子包含88-98重量%氮化硅和2-12重量%的 SiO_2 基粘结剂。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 SiO_2 基粘结剂由颗粒 SiO_2 组成和/或由通过在高于300℃的温度下焙烧而形成 SiO_2 的化合物组成。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 Si_3N_4 具有在0.5-20 μm 的范围内的平均粒度或聚集体粒度 d_{50} 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 Si_3N_4 具有在1-5 μm 的范围内的平均粒度或聚集体粒度 d_{50} 。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 Si_3N_4 具有在1.5-3 μm 的范围内的平均粒度或聚集体粒度 d_{50} 。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述涂层悬浮液的所述掺杂物包括钠化合物。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述涂层悬浮液的所述碱金属含量介于50和400ppm之间,并且其中掺杂物的量基于在所述粘结剂的高温分解之后的所述涂层悬浮液的所述总固体含量计。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述涂层悬浮液的所述碱金属含量介于80和300ppm之间,并且其中掺杂物的量基于在所述粘结剂的高温分解之后的所述涂层悬浮液的所述总固体含量计。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述掺杂物作为不溶解的或不易溶解的化合物存在于所述涂层悬浮液中。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中在300-1300℃下,在空气中进行步骤d) 中的所述硬化。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中在300-1300℃下,在具有低氧分压的情况下进行

步骤d)中的所述硬化。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中在900–1200℃下,在空气中进行步骤d)中的所述硬化。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中在900–1200℃下,在具有低氧分压的情况下进行步骤d)中的所述硬化。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中在1000–1100℃下,在空气中进行步骤d)中的所述硬化。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中在1000–1100℃下,在具有低氧分压的情况下进行步骤d)中的所述硬化。

19. 根据权利要求1所述的方法制备的模塑制品,包括具有牢固粘附的剥离层的基底,其中所述剥离层包含92–98重量%氮化硅(Si_3N_4)以及2–8重量%二氧化硅(SiO_2),并且其中所述剥离层具有 ≤ 8 重量%的总氧含量和根据DIN EN ISO 6506–1的至少10HBW 2.5/3的硬度。

20. 根据权利要求19所述的模塑制品,其中所述剥离层还包含助熔剂形式的掺杂物的残余含量。

21. 根据权利要求20所述的模塑制品,其中所述掺杂物包括钠化合物。

22. 根据权利要求21所述的模塑制品,其中表示为所述剥离层的碱金属含量的所述掺杂物的比例高达150ppm。

23. 根据权利要求21所述的模塑制品,其中表示为所述剥离层的碱金属含量的所述掺杂物的比例高达50ppm。

24. 根据权利要求19至23中任一项所述的模塑制品,其中所述剥离层的总氧含量为 < 5 重量%。

25. 根据权利要求19所述的模塑制品,其中所述剥离层包含94–98重量% Si_3N_4 以及2–6重量% SiO_2 。

26. 根据权利要求19所述的模塑制品,其中所述剥离层包含大于95重量%且小于或等于97重量%的 Si_3N_4 和大于或等于3重量%且小于5重量%的 SiO_2 。

27. 根据权利要求19所述的模塑制品,其中所述剥离层的硬度为根据DIN EN ISO 6506–1的至少15HBW 2.5/3。

28. 根据权利要求19所述的模塑制品,其中所述剥离层的硬度为根据DIN EN ISO 6506–1的至少20HBW 2.5/3。

29. 根据权利要求19所述的模塑制品,其中所述基底由陶瓷组成。

30. 根据权利要求19所述的模塑制品,其中所述基底由熔融二氧化硅组成。

31. 用于在根据权利要求1所述的用于制备模塑制品的方法中使用的涂层悬浮液,包含固体粒子和助熔剂形式的掺杂物在分散介质中的悬浮液,其中所述固体粒子包含88–98重量% Si_3N_4 和2–12重量%的 SiO_2 基粘结剂。

32. 根据权利要求19所述的模塑制品在腐蚀性非铁金属熔体领域中的用途。

33. 根据权利要求32所述的用途,其是用于制备硅熔体的熔炼坩埚形式的模塑制品的用途。

高硬度的含氮化硅剥离层

技术领域

[0001] 本发明涉及一种模塑制品,其包括基底,该基底具有牢固粘附性含氮化硅剥离层,该牢固粘附性含氮化硅剥离层抗磨损、抗冲击、抗刮擦并且温度稳定,从而得到运输稳定的模塑制品;一种用于制备此类模塑制品的方法、一种用于在此类方法中使用的涂层悬浮液以及此类模塑制品在腐蚀性非铁金属熔体领域中的使用,特别是作为熔炼坩埚用于在太阳能硅加工领域使用。

背景技术

[0002] 使用由石墨或氮化硅(但主要是 SiO_2 (熔融二氧化硅))制成的坩埚从硅粒、硅球或硅片中进行硅块(硅锭)的熔融和重结晶。具有所需微观结构和纯度的硅锭经由明确规定的冷却工艺从熔体中结晶,这些硅锭随后被切成薄片,并形成光伏系统的有效组成部分。

[0003] 这里至关重要是,太阳能硅的质量不会受到加工期间所使用的材料(例如熔炼坩埚)的不利影响,且硅熔体可无缺陷地凝固并无损坏地从坩埚中移除。就此而言,重要的是防止液体硅金属对坩埚材料的腐蚀性侵蚀,因为否则熔体便会被污染。此外,粘附、渗透和扩散也会在硅锭从模具中移除期间引起问题,因此存在多晶硅块可能破裂或分裂的风险。

[0004] 由于在Si与 SiO_2 之间发生化学反应而形成挥发性 SiO ,因此腐蚀性硅熔体导致对 SiO_2 坩埚产生侵蚀。此外,氧以及来自坩埚材料的不期望杂质最终以这种方式存在于硅熔体中。

[0005] 具体地,由于硅经受非常大的热膨胀,在所述热膨胀中,最小程度的粘附都会产生机械应力从而导致晶体结构的断裂,进而意味着硅材料的不合格,因此无论如何都必须避免对正凝固或已凝固的硅块的任何粘附。

[0006] 现有技术

[0007] 从EP 963 464 B1可知由石英、石墨或陶瓷制成并且具有氮化硅层以避免在熔炼坩埚与正凝固的非铁金属熔体(例如硅熔体)接触后熔炼坩埚与非铁金属之间发生粘着的熔炼坩埚,其中所述层由高纯度氮化硅粉末组成。这些粉末涂层在使用熔炼坩埚前由使用者直接施涂,并且通过将高纯度氮化硅粉末在溶剂中分散且然后(例如)通过喷涂悬浮液来将其施涂到坩埚上而制备。溶剂和任选使用的有机粘结剂成分必须通过热后处理来去除。EP 963 464 B1的氮化硅层为粉末状的,并且具有不抗接触且机械不稳定的缺点。这些层具有低硬度,并且其在坩埚基底上的粘附强度较弱。由于机械性能不佳,这些层具有运输不稳定且因此只能在到达终端使用者后施涂的缺点(参见WO 2007/039310 A1的[0009])。此外,这些层具有硅锭中出现氮化硅夹带且在加入硅片期间涂层中可能形成缺陷的缺点。

[0008] 为解决这些问题,WO 2007/039310 A1提出了一种具有涂层的熔炼坩埚,该涂层由80至95重量%的氮化硅以及5至20重量%的矿物低温粘结剂组成,涂层的总氧含量范围为5至15重量%。优选地,低温粘结剂为 SiO_2 基粘结剂,但也可使用氮氧化硅。然而,低温矿物粘结剂也可作为溶胶-凝胶粘结剂或硅化学基有机金属化合物,或者可由 SiO_2 纳米粒子组成。涂层

在低于800℃且优选低于500℃的温度下焙烧以便使氮化硅氧化保持在低水平。这些层具有低硬度并且仅具有极低的粘附强度。此外,这些层为粉末状的且不抗接触。即用型涂层的氧含量为5至15重量%,优选8至12重量%。

[0009] DE 10 2005 050 593 A1描述了一种由氮化硅和粘结剂组成的用于制备耐用硬涂层的涂模浆,所述粘结剂由纳米级固体粒子和/或其通过经由溶胶-凝胶工艺的制备所得的前体组成。可由此制成的层比上文所述的层具有更好的粘附强度和更高的硬度。此外,这些层不是粉末状的且抗接触。这些层的缺点在于,对于大多数应用而言,取决于所使用的原料硅及各自的工艺条件,这些层具有超过10重量%的过高氧含量。理论的氧含量更高但未实现,这是由于粘结剂的蒸发以及向基底材料中的扩散。

[0010] 在WO 2007/039310 A1和DE 10 2005 050 593 A1所描述的涂覆方法中,无论被活化(例如,用酸、碱和/或水)还是钝化,均使用SiO₂的溶胶或陶瓷前体(例如,盐或有机金属化合物)。然而,已表明,在使用这些涂层剂时,涂层中缺陷的形成是不可避免的。

[0011] 涂层中出现的层缺陷(例如与层表面垂直的裂纹以及特别是剥落(整个深度的涂层的片状脱落,可能包括坍塌材料))可导致在硅锭制备期间硅对坍塌材料的粘附。剥落由涂层与基底的接触区的区域中的裂纹引起,从而导致涂层局部脱落。因此,在使用坍塌时,可出现金属熔体对坍塌壁的粘附;如果金属熔体破坏涂层,则这些粘附可进一步增加。特别是在工艺阶段期间,当坍塌中的硅为液体时,会形成硅对坍塌材料的粘附。粘附越大或形成的粘附越多,在凝固期间硅锭中形成裂纹的风险将越大,这降低了太阳能电池生产中可用硅的产率。

[0012] 使用DE 10 2007 053 284 A1中提出的涂层,在很大程度上避免了层缺陷。DE 10 2007 053 284 A1公开了一种用于在基底上制备耐用的牢固粘附的剥离层的涂模浆,其包含固体粒子的悬浮液,其中所述固体粒子包含67-95重量%氮化硅以及5-33重量%SiO₂基高温粘结剂,并且其中SiO₂基高温粘结剂衍生自SiO₂前体并且通过300-1300℃的温度范围的热处理进行了预处理。高温粘结剂的热处理优选与氮化硅一起进行,使得氮化硅和高温粘结剂作为混合粒状材料存在于涂层悬浮液和即用型涂层中。

[0013] DE 10 2007 053 284 A1中公开的涂层具有6-18重量%的氧含量。除了涂层的高氧含量以外,DE 10 2007 053 284 A1的缺点还在于,在可制备涂层悬浮液之前,粒状材料必须先由粘结剂和氮化硅制成并且必须随后还在300至1300℃下经受热处理,因此用于制备这些涂层的方法总体来说是非常昂贵的。

[0014] 发明目的

[0015] 因此,本发明的目的在于提供一种模塑制品,其包括基底,该基底具有牢固粘附的剥离层,所述牢固粘附的剥离层尤其适用于太阳能硅加工领域中的应用而不具有现有技术已知的缺点,具体地,本发明的目的在于使无缺陷且具有高抗磨性的涂层成为可能。此外,还提供一种用于制备此类模塑制品的简单且经济有效的方法以及一种用于在此类方法中使用的涂层悬浮液。

发明内容

[0016] 通过根据权利要求1的包括具有牢固粘附的剥离层的基底的模塑制品、根据权利要求9的用于制备模塑制品的方法、根据权利要求19的用于在此类方法中使用的涂层悬浮

液以及根据权利要求20的模塑制品在腐蚀性非铁金属熔体领域中的用途,来实现上述目的。

[0017] 本发明的主题因此为一种模塑制品,其包括具有牢固粘附的剥离层的基底,其中剥离层包含92-98重量%氮化硅(Si_3N_4)以及2-8重量%二氧化硅(SiO_2),并且其中剥离层具有 ≤ 8 重量%的总氧含量和根据DIN EN ISO6506-1的至少10HB 2.5/3的硬度。

[0018] 本发明的主题此外还为一种用于制备根据本发明的模塑制品的方法,其包括以下步骤:

[0019] a) 以包含助熔剂的涂层悬浮液形式提供 Si_3N_4 和 SiO_2 基粘结剂以及掺杂物,以用于制备牢固粘附的剥离层

[0020] b) 提供基底

[0021] c) 将所述涂层悬浮液施加至基底,以及

[0022] d) 通过在高温下焙烧来硬化施加的涂层悬浮液,以便形成牢固粘附的剥离层。

[0023] 步骤a)中的涂层悬浮液包含固体粒子和掺杂物的悬浮液,其中固体粒子包含88-98重量%氮化硅和2-12重量%的 SiO_2 基粘结剂。适当地, SiO_2 基粘结剂由颗粒 SiO_2 组成和/或由通过在 $\geq 300^\circ\text{C}$ 的温度下焙烧而形成 SiO_2 的化合物组成。 SiO_2 基粘结剂的量是指在粘结剂在 $\geq 300^\circ\text{C}$ 下的温度处理或高温分解之后得到的含量。

[0024] 本发明的主题同样还为在根据本发明的模塑制品的制备期间使用的涂层悬浮液,其包括固体粒子和助熔剂形式的掺杂物在分散介质中的悬浮液,其中固体粒子包含88-98重量% Si_3N_4 和2-12重量%的 SiO_2 基粘结剂。

[0025] 本发明的主题此外还为根据本发明的模塑制品在腐蚀性非铁金属熔体领域中的使用,尤其为用于制备硅熔体的熔炼坩埚形式的模塑制品的用途。

[0026] 出人意料地,已经发现的是,可使用根据本发明的方法来实现具有低氧含量和低粘结剂含量的尤其硬且粘的层。

[0027] 优选的是具有低总氧含量的涂层,因为在高氧含量下,氧向半导体(硅锭)中的扩散较高,并且可制成更少的高质量半导体材料,特别是可制成更少的高质量硅锭并且从而可制成更少的高质量硅晶片以用于生产太阳能电池。

[0028] 与DE 10 2005 050 593 A1、DE 10 2007 053 284 A1和WO 2007/039310 A1的涂层相比,因此可能克服在太阳能硅的制备期间过多氧最终存在于硅锭中的缺点。这就提高了由硅锭制备得到的低氧、高质量硅的产率,并且太阳能电池的效率也得以提高。

[0029] 特别出人意料的是,在高于 1000°C 的焙烧温度下掺杂物彻底蒸发或蒸发得几乎无残余,同时保持掺杂物的意想不到的效应,也就是说,即使在不存在掺杂物或者仅存在掺杂物的少量残余含量的情况下,也降低剥离层中的应力,对基底形成良好的粘附并增加硬度。

[0030] 就此而言,还特别出人意料的是,在玻璃生产和加工中已知作为掺杂物的助熔剂以几个百分比的含量使用,而在这里在ppm范围内有效。在玻璃生产和加工领域中,助熔剂保留在玻璃中,直至形成成品,而在焙烧工艺期间,在根据本发明的涂层或剥离层中,助熔剂可大部分为瞬态。

[0031] 此外,尽管涂层中的粘结剂含量低且氧含量低,与EP963464B1的涂层相反,可以获得运输稳定且抗接触的层,其中在加入硅片期间不形成缺陷。与WO 2007/039310 A1和EP 963 464 B1的层相反,根据本发明的层不是粉末状的。

[0032] 与上文所述的所有涂层(DE 10 2005 050 593 A1、DE 10 2007 053 284 A1、EP 963 464 B1和WO 2007/039310 A1)相反,根据本发明的剥离层的特征在于更高硬度同时具有相同或更低的粘结剂和氧含量。

[0033] 根据本发明的剥离层在基底上具有良好的粘附强度。

[0034] 良好的层特性有助于在硅锭制备期间得到出色的工艺相关特性。

[0035] 类似于DE 10 2005 050 593 A1和DE 10 2007 053 284 A1的层,归因于非粉末状层,不存在或仅存在少量的氮化硅对硅锭的污染。然而,与根据EP 963 464 B1以及WO 2007/039310 A1的粉末涂层相比,在根据本发明的涂层中氮化硅对Si锭的污染明显更低。

[0036] 涂层对冲击更不敏感,并且在用于熔炼坩埚时,使得向带涂层的坩埚中加入硅片非常容易;此外,还可以涂覆大坩埚。

[0037] 在坩埚的加料期间或者在碎块状硅的熔融期间,即使在施涂期间或在焙烧期间涂层中不均匀或缺陷尚未形成,也通常可能出现对涂层的损坏。由于在根据EP 963 464 B1和WO 2007/039310 A1的涂层中层强度低以及对基底的粘附更低,因此,因由冲击、剪切、刮擦或摩擦引起的应力所致层侵蚀较高,并且保留薄的残余层或不保留残余层。然而,在加料期间,根据本发明的层不受到机械应力的损坏或受到明显更少的机械应力的损坏。由于更高的硬度,因此在加料期间,根据本发明的层还比DE 10 2005 050 593 A1和DE 10 2007 053 284 A1的层受到更少的损坏。然而,如果的确发生层侵蚀,则在根据本发明的涂层中,层侵蚀明显更少,从而保持层的剥离效应和功能。

[0038] 当前使用根据本发明的涂层可首次获得具有高粘附强度以及<5重量%的粘结剂和总氧含量的剥离层。在根据EP 963464 B1和WO 2007/039310 A1的具有低氧含量的此前已知层中,粘附强度不足(参见WO 2007/039310 A1中的[0019]和参考例3以及比较例1和2)。

[0039] 可使用浸涂、流涂和湿对湿喷涂的优选施涂方法来施涂根据本发明的涂层悬浮液。这些方法是优选的,因为与干喷涂(粉末施涂)不同的是,可以形成更均匀且更致密的层。通过这些施涂方法,已焙烧涂层的孔径变得更小,并且与通过粉末技术施加的层相反,粘附强度、抗冲击性和抗刮擦性增加。涂层抗接触且运输稳定,层组分对硅锭的污染明显降低。

[0040] 通过借助于流涂而简化的施加,在坩埚材料上施加涂层的次数可明显降低。用于在太阳能坩埚上制备根据WO 2007/039310 A1和EP 963 464 B1的粉末状层的喷涂通常需要20-50分钟。使用根据本发明的涂层悬浮液,经由流涂进行的施涂需要大约5-10分钟。通过喷涂可同样加速施涂,对于标准坩埚(例如,具有 $690 \times 690 \text{ mm}^2$ 的底部表面积以及 $690 \times 400 \text{ mm}^2$ 的壁表面积)而言,这种喷涂通常需要10-15分钟。

具体实施方式

[0041] 根据本发明的剥离层包含92-98重量%氮化硅(Si_3N_4)以及2-8重量%二氧化硅(SiO_2),优选地94-98重量% Si_3N_4 以及2-6重量% SiO_2 并且特别优选地>95-97重量% Si_3N_4 以及3-<5重量% SiO_2 。

[0042] 在根据本发明的剥离层中, SiO_2 为氮化硅的粘结剂。通过分析涂层的总氧含量并将其转换为 SiO_2 ,可确定剥离层的 SiO_2 含量。

[0043] 剥离层的总氧含量为≤8重量%,优选地<5重量%。总氧含量由 SiO_2 粘结剂的氧、氮

化硅粉末中不可避免地包含的氧以及在涂层焙烧时由氮化硅氧化形成的氧含量组成。

[0044] 如果在通过焙烧进行的涂层悬浮液的硬化期间,在用于制备根据本发明的剥离层的涂层悬浮液中所包含的掺杂物不完全蒸发得无残余,则剥离层可同样包含助熔剂形式的掺杂物的残余含量。

[0045] 助熔剂形式的掺杂物优选地为碱金属化合物,更优选地为钠化合物。掺杂物的比例(表示为剥离层的碱金属含量)优选地高达150ppm,更优选地高达50ppm。

[0046] 剥离层的硬度为根据DIN EN ISO 6506-1的至少10HBW 2.5/3,优选地至少15HBW 2.5/3并且特别优选地至少20HBW 2.5/3。

[0047] 还可能形成在氧含量方面具有梯度的层,其中与半导体材料(例如太阳能硅)接触的层(例如)包含至多8重量%氧并且优选地少于5重量%氧,并且同时具有至少10的HBW 2.5/3硬度。

[0048] 可使用包括以下步骤的方法来制备根据本发明的模型制品:

[0049] a) 以包含助熔剂的涂层悬浮液形式提供 Si_3N_4 和 SiO_2 基粘结剂以及掺杂物,以用于制备牢固粘附的剥离层

[0050] b) 提供基底

[0051] c) 将所述涂层悬浮液施加至基底,以及

[0052] d) 通过在高温下焙烧来硬化施加的涂层悬浮液,以便形成牢固粘附的剥离层。

[0053] 步骤a)中的涂层悬浮液优选地包含固体粒子和掺杂物的悬浮液,其中固体粒子包含88-98重量%氮化硅和2-12重量%的 SiO_2 基粘结剂。

[0054] 基于水或有机分散介质的含氮化硅的涂层悬浮液优选地包含平均粒度或聚集体粒度(d_{50}) 在0.5-20 μm 、优选地1-5 μm 并且特别优选地1.5-3 μm 的范围内的低纯度氮化硅。

[0055] 涂层悬浮液中的 SiO_2 基粘结剂衍生自(例如)物质或物质混合物,其包含或形成二氧化硅前体或者已作为二氧化硅粒子或作为二氧化硅粒子的前体与二氧化硅粒子的混合物存在且在 $\geq 300^\circ\text{C}$ 下的高温分解期间形成纯度 $>99.95\%$ 、优选地 $>99.99\%$ 的 SiO_2 。已焙烧的即用型涂层因此包含高纯度的 SiO_2 粘结剂。根据本发明的 SiO_2 基粘结剂因此优选地作为纳米分散相或作为溶胶或作为陶瓷前体或其混合物(前体、单体、单体或缩聚物的分形团簇)而存在于涂层悬浮液中。

[0056] 涂层悬浮液或涂层悬浮液中的 SiO_2 基粘结剂包含掺杂物。掺杂物为 SiO_2 的助熔剂。助熔剂通常降低 SiO_2 的熔点或软化点,并降低玻璃转变温度。优选可大大降低 SiO_2 的熔点或软化点并且即使在仅以少量使用时仍能够达到该效果的助熔剂。优选地用作掺杂物的是物质或物质混合物,其包含碱金属化合物,例如碱金属碳酸盐(例如碳酸钾或碳酸钠),或者还包含钠水玻璃或钾水玻璃以及此类物质的组合。特别优选地将钠化合物用作掺杂物。

[0057] 即用型涂层悬浮液中的掺杂物的活性组分的含量(例如碱金属化合物中的碱金属含量),例如碳酸钾中的钾含量或钠水玻璃中的钠含量,优选地介于30和500ppm之间,更优选地介于50和400ppm之间并且特别优选地介于80和300ppm之间,其中掺杂物的量基于在粘结剂的高温分解之后的涂层悬浮液的总固体含量计(即,在以 SiO_2 确定总固体含量时考虑了粘结剂)。

[0058] 优选的是,在涂层的热处理期间掺杂物至少部分地为瞬态,并且因此,在焙烧涂层之后或者在硅开始熔融之前的使用期间,掺杂物仅部分地存在于涂层中或已几乎或完全消

失。这将防止掺杂物以不期望的量作为杂质输送到硅锭中。

[0059] 掺杂物被添加至涂层悬浮液的分散介质并且优选地作为不溶解的或不易溶解的化合物存在于其中。

[0060] 利用由熔融二氧化硅制成的多孔太阳能坩埚,通过毛细作用力将粘结剂的一部分吸入坩埚壁中,粘结剂的所述部分因此不再是涂层的组分。同样地,借助于 SiO_2 前体(例如有机金属化合物(例如原硅酸四乙酯及由其制成的溶胶-凝胶体系)),低分子量组分可在层的干燥期间蒸发,并且因此涂层的实际粘结剂含量明显低于涂层悬浮液的配方中设定的粘结剂含量。

[0061] 通过掺杂物的添加而改性的粘结剂的粘结机制不同于使用现有技术已知的低温粘结剂的涂层。其证据是,掺杂物自身和粘结剂自身均不能够与氮化硅粉末一起生成根据本发明的具有低氧含量以及高硬度和粘附强度的官能化氮化硅层(参见参考例)。

[0062] 通过掺杂物的添加而改性的粘结剂在特性方面明显不同于原来未掺杂的粘结剂。通过使用掺杂物同时降低粘结剂含量,在剥离层中出现更低的应力,由此,不仅在涂覆之后或在焙烧之后,而且在工艺期间,在基底表面中或在剥离层中均出现明显更少的缺陷,例如剥落(整个深度的涂层的片状脱落,可能包括坩埚材料)或裂纹及微裂纹或甚至整个裂纹网的形成。不同于DE 10 2007 053 284 A1中所述,这不是通过降低烧结活性来实现的,而是通过使用降低玻璃转变温度的掺杂物来实现的。这种掺杂物导致涂层中的富掺杂物区域在 $<400^\circ\text{C}$ 时已软化并且因此降低可在剥离层中形成缺陷的应力。

[0063] 可经由包括以下方法步骤的方法来制备用于制备根据本发明的具有含氮化硅剥离层的模塑制品的涂层悬浮液:

[0064] 1) 通过混合 SiO_2 基粘结剂原材料、分散介质和掺杂物来制备前体A,

[0065] 2) 通过将氮化硅粉末和任选的助剂分散在前体A中来制备涂层悬浮液。

[0066] 可以将步骤1)和2)组合并将氮化硅粉末与粘结剂原材料、掺杂物和任选的助剂一起分散在分散介质中。

[0067] 可在使用液体掺杂物时使用的涂层悬浮液的另一制备方法(例如)包括以下方法步骤:

[0068] 1) 通过将所述掺杂物沉淀在分散介质中并且经由共研磨将氮化硅粉末分散在已掺杂的分散介质中,来制备前体B,

[0069] 2) 通过将前体B与 SiO_2 基粘结剂原材料和任选的助剂经由共研磨而一起均质化,来制备所述涂层悬浮液。

[0070] 上述方法变型的1)和2)中的粘结剂原材料优选地为二氧化硅或氮化硅的前体和/或硅的盐,所述二氧化硅或氮化硅的前体例如有机硅化合物及其水解产物以及其缩合产物以及有机硅化合物及其水解和缩合产物的混合物,这些均经由溶胶-凝胶工艺制备,所述硅的盐例如四氯化硅,任选地添加有二氧化硅纳米粒子或亚微米范围内的二氧化硅粒子。

[0071] 合适的有机硅化合物的例子为原硅酸四乙酯(TEOS)以及甲基三乙氧硅烷(MTEOS)。也可以仅将 SiO_2 纳米粒子用作粘结剂原材料,而不添加有机硅化合物。 SiO_2 纳米粒子的平均粒度优选地为100nm或更小,更优选地为50nm或更小。

[0072] 1)中的掺杂物优选地包括碱金属化合物,特别优选地钠化合物。碱金属碳酸盐(例

如碳酸钾或碳酸钠)可用作(例如)掺杂物,或者也可使用钾水玻璃或钠水玻璃。

[0073] 掺杂物被添加至涂层悬浮液的分散介质并且优选地作为不溶解的或不易溶解的化合物存在于其中。

[0074] 优选地,添加介于30和500ppm之间、更优选地介于50和400ppm之间并且特别优选地介于80和300ppm之间的掺杂物,其中掺杂物的量基于在粘结剂的高温分解之后的涂层悬浮液的总固体含量计(即,在以SiO₂确定总固体含量时考虑了粘结剂)。

[0075] 可将水和/或有机溶剂例如醇(例如乙醇)用作分散介质。

[0076] 步骤1)或2)中的混合和分散可在(例如)湿磨工艺或其它混合设备中进行。

[0077] 优选的是,将高纯度粉末用作2)或1)中的氮化硅粉末。氮化硅粉末中的金属杂质的总含量优选地少于100ppm,特别优选地少于50ppm。氮化硅粉末的氧含量优选地少于2重量%,并且总碳含量优选地少于0.35重量%。氮化硅粉末的平均粒度或聚集体粒度(d₅₀)优选地在0.5–20μm、更优选地1–5μm并且特别优选地1.5–3μm的范围内。

[0078] 2)中的助剂可为有机化合物,例如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)、蜡或可溶于乙醇的聚合物。

[0079] 涂层悬浮液中的固体含量适当地为40至65重量%以用于经由流涂的施加,以及为35至55重量%以用于经由湿对湿喷涂的施加。

[0080] 使用标准涂覆方法例如喷涂(优选湿对湿喷涂)或流涂在无机基底(例如熔融二氧化硅)上进行在用于制备根据本发明的模塑制品的方法的步骤c)中制备的悬浮液的施加。

[0081] 通过在300–1300℃下、优选地在900–1200℃下,更优选地在1000–1100℃下在空气中或在具有低氧分压的情况下,或者在800–1750℃下、优选地在1000–1725℃下并且特别优选地在1100–1700℃下在还原或惰性气氛中,或者在1000–2000℃下、优选地在1500–1900℃下并且特别优选地在1600–1800℃下在气体压力(例如,氮气、氩气)下焙烧涂层,来适当地进行步骤d)中的根据本发明的模塑制品的剥离层的形成。加热和冷却时间各为例如8小时,最高温度下的保持时间优选地为大约一小时。在燃气炉中在具有低氧分压的情况下焙烧涂层是优选的,因为这会使涂层中的氮化硅氧化不强烈。

[0082] 高纯度初始化学品(氮化硅粉末、有机硅化合物、醇等)的使用是优选的,因为从而可获得尤其适合太阳能行业的需求的高纯度层。

[0083] 在根据本发明的模塑制品中,基底适当地由陶瓷(包括氮化硅陶瓷)或SiO₂(熔融二氧化硅)或纤维垫或织物组成。在优选的实施例中,模塑制品为具有由SiO₂(熔融二氧化硅)制成的基底的熔炼坩埚,该熔炼坩埚适用于加工腐蚀性非铁金属熔体,特别是硅熔体。

[0084] 实例和比较例

[0085] 布氏硬度测量:

[0086] 以2.5mm的球直径和3kg的负载,根据DIN EN ISO6506-1将涂层的硬度测定为布氏硬度。

[0087] 拉拔测试(粘附强度):

[0088] 通过测量对粘在带涂层样品的已焙烧涂层(粘附表面积为500mm²)上的板进行拉拔所需的力,来确定粘附强度。由于双组份环氧树脂粘合剂高达50–80μm的高粘度,使用渗透涂层的双组份环氧树脂粘合剂来将板粘上。以垂直于层表面的方式以N/mm²为单位测量粘附强度。受测的带涂层样品的层厚范围在150和250μm之间。

[0089] 涂层的总氧含量和钠含量的测定:

[0090] 用氮化硅刮刀去除涂层,然后将由此获得的粉末在不干燥的情况下用于分析。借助于载气热萃取来确定总氧含量。借助于电热蒸发电感耦合等离子体发射光谱法 (ETV-ICP-OES) 来确定钠含量。

[0091] 比较例1:标准悬浮液

[0092] 将50重量%氮化硅粉末 (UBE E10) 在乙醇中均质化。将悬浮液施加至清洁、无尘、干燥的熔融二氧化硅坩埚。通过流涂的方式涂覆坩埚是不可能的,因为在150-200 μm 的涂层厚度处在干燥期间涂层中已形成裂纹,这导致了在焙烧涂层之前涂层的大量脱落。不可能通过在施涂之前用乙醇湿润坩埚来防止这一效应。即使在将2%PVA Celvol E 04/88 (塞拉尼斯乳液公司 (Celanese Emulsions GmbH)) 添加至乙醇氮化硅悬浮液中时,在通过流涂进行施加时仍不能实现>250 μm 的无裂纹层厚。表1示出了涂层的氧含量;不可能确定硬度。

[0093] 比较例2:标准悬浮液

[0094] 将50重量%氮化硅粉末 (UBE E10) 在乙醇中均质化。将悬浮液施加至清洁、无尘、干燥的熔融二氧化硅坩埚。通过喷涂来施加涂层。据发现,悬浮液的湿对湿喷涂是不可能的,因为在约200 μm 的涂层厚度处涂层中已形成裂纹。通过粉末喷涂来施加涂层。

[0095] 在干燥之后,在用作坩埚之前将涂层在约1000 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧。由此制备的氮化硅层仅在有限的程度上抗接触并且应小心处理。

[0096] 涂层的粘附强度为0.18N/mm²,硬度为2HBW2.5/3 (参见表1)。

[0097] 比较例3:

[0098] 根据W0 2007/039310 A1实例1b来制备涂层悬浮液。经由粉末喷涂或流涂来施加涂层,并将涂层在500 $^{\circ}\text{C}$ (3a) 和750 $^{\circ}\text{C}$ (3b) 下焙烧。

[0099] 在焙烧之后,涂层为粉末状的且不抗接触。

[0100] 针对通过粉末喷涂施加的涂层,表1示出了涂层的氧含量、硬度和粘附强度。

[0101] 在经由流涂施加涂层时,涂层在干燥或焙烧期间在>80-150 μm 的层厚处已断裂并脱落;因此不能测量粘附强度,并且也不可能测量硬度。

[0102] 比较例4:

[0103] 根据DE 10 2005 050 593 A1来制备涂层。

[0104] 借助氮化硅研磨球,在PE筒中的辊块上将600g氮化硅粉末 (世泰科公司 (H.C.Starck), M11h.p., 平均粒度 $d_{50}<1\mu\text{m}$, 用马尔文公司 (Malvern) 的Mastersizer 2000测量) 在900g乙醇与95g Inosil S38粘结剂 (德国伊诺玛特公司 (Inomat GmbH, Germany)) (以灰分含量计的 SiO_2 固体含量为33重量%) 的混合物中分散五小时。悬浮液包含38重量%氮化硅。通过流涂将悬浮液施加在具有100 μm 的层厚的熔融二氧化硅太阳能坩埚上。在干燥之后,在500 $^{\circ}\text{C}$ 下将层焙烧30分钟。表1示出了涂层的氧含量、硬度和粘附强度。

[0105] 比较例5:

[0106] 根据DE 10 2005 050 593 A1来制备涂层。

[0107] 借助氮化硅研磨球,在PE筒中的辊块上将600g氮化硅粉末 (世泰科公司 (H.C.Starck), M11h.p., $d_{50}<1\mu\text{m}$) 在800g乙醇与190g Inosil S38粘结剂 (德国伊诺玛特公司 (Inomat GmbH, Germany)) (以灰分含量计的 SiO_2 固体含量为33重量%) 的混合物中分散五小时。悬浮液包含38重量%氮化硅。通过流涂将悬浮液施加在具有100 μm 的层厚的熔融二氧

化硅太阳能坩埚上。在干燥之后,在500℃下将层焙烧30分钟。表1示出了涂层的氧含量、硬度和粘附强度。

[0108] 比较例6:

[0109] 根据DE 10 2007 053 284 A1来制备涂层。

[0110] 借助氮化硅研磨球,在PE容器中将2450g Inosil S-B粘结剂(伊诺玛特公司(Inomat GmbH),以灰分含量计的SiO₂固体含量为33重量%)、1200g乙醇、4580g氮化硅UBE E10以及200g PVB以悬浮液的形式均质化。通过喷雾造粒将悬浮液转变为粒状材料。在将粒状材料在450℃下在空气中退火之后,在900℃下在封闭的坩埚中进行一小时退火。借助研磨球,将750g的已退火粒状材料在500g乙醇中均质化并以悬浮液的形式磨制成4μm的聚集体粒度。通过流涂将悬浮液施加在具有350μm的层厚的熔融二氧化硅坩埚上。将层在空气中干燥并在燃气炉中在1125℃下焙烧一小时,加热和冷却时间各8小时。表1示出了涂层的氧含量、硬度和粘附强度。

[0111] 参考例1:不含粘结剂的涂层

[0112] 将12g钠水玻璃(8%固体,超纯)逐滴沉淀在462g乙醇中,同时用力搅拌。在分散过程中,借助氮化硅研磨球,在PE容器中的辊块上将1150g氮化硅粉末(世泰科公司(HC Starck),M11h.p.,粗,d₅₀=1.9μm,用马尔文公司(Malvern)的Mastersizer 2000测量)均质化6小时以制备涂层悬浮液。基于涂层悬浮液的总固体含量计,用200ppm钠进行掺杂。悬浮液的总固体含量为66重量%。通过一次性流涂将涂层悬浮液施加在具有约200μm的层厚的熔融二氧化硅坩埚上。将层在空气中干燥24小时并随后以2.3℃/min的加热和冷却速率在1100℃下焙烧一小时。涂层不抗接触。

[0113] 表1示出了涂层的总氧含量。

[0114] 不可能测量涂层的硬度,因为已焙烧涂层在测定的同时已从基底上脱落。出于相同原因,不能测定粘附强度。

[0115] 参考例2:具有粘结剂而不掺杂的涂层

[0116] 借助氮化硅研磨球,在PE容器中的辊块上将1090g氮化硅粉末(世泰科公司(HC Starck),M11h.p.,粗,d₅₀=1.9μm,用马尔文公司(Malvern)的Mastersizer 2000测定)在462g乙醇中均质化6小时。通过添加174g Inosil S-P(得自德国伊诺玛特公司(Inomat, Germany)的Inosil S-P 38)(具有在干燥和高温分解之后得到的34.5重量%SiO₂固体(灰分含量)),并且再均质化4小时,从而形成涂层悬浮液。从涂层悬浮液中的粘结剂得到的SiO₂固体含量为5重量%。基于粘结剂的灰分含量(在干燥和高温分解之后)计,悬浮液的总固体含量为66重量%。通过一次性流涂将涂层悬浮液施涂到具有180μm的层厚的熔融二氧化硅坩埚上。将层在空气中干燥24小时并随后以2.3℃/min的加热和冷却速率在1100℃下焙烧一小时。涂层不抗接触。

[0117] 表1示出了涂层的总氧含量。

[0118] 不可能测定涂层的硬度,因为同样在这种情况下,已焙烧涂层在测定的同时已从基底上脱落。出于这个原因,也不能确定粘附强度。

[0119] 参考例3:

[0120] 重复比较例3;然而,粘结剂含量降至4重量%。经由粉末喷涂来施加涂层并将涂层在500℃下焙烧。

[0121] 表1示出了已焙烧涂层的总氧含量。涂层不抗接触。不可能进行层的硬度和粘附测量,因为在样品制备的同时层已剥落。

[0122] 实例1:

[0123] 将12g钠水玻璃(8%固体,超纯)逐滴沉淀在462g乙醇中,同时用力搅拌。在分散过程中,借助氮化硅研磨球,在PE容器中的辊块上将1090g氮化硅粉末(世泰科公司(HC Starck),M11h.p.,粗, $d_{50}=1.9\mu\text{m}$,用马尔文公司(Malvern)的Mastersizer 2000测量)均质化2小时。通过添加174g Inosil S-P(得自伊诺玛特公司(Inomat GmbH)的Inosil S-P 38型,具有在干燥和高温分解之后得到的34.5重量% SiO_2 固体),并且再均质化4小时,从而形成涂层悬浮液。从涂层悬浮液中的粘结剂得到的 SiO_2 固体含量为5重量%。基于在粘结剂高温分解之后的涂层悬浮液的总固体含量计,用200ppm钠进行掺杂。基于粘结剂的灰分含量(在干燥和高温分解之后)计,悬浮液的总固体含量为66重量%。

[0124] 通过一次性流涂将涂层悬浮液施加在具有大约 $150\mu\text{m}$ 的层厚的熔融二氧化硅坩埚上。将该层在空气中干燥24小时并随后以 $2.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热和冷却速率在 1100°C 下焙烧一小时。涂层无缺陷且不是粉末状的。

[0125] 实例2-23:

[0126] 以不同比例的粘合剂和掺杂物以类似于实例1的方式制备根据本发明的其它实例并在不同温度下焙烧。表1示出测试结果。

[0127] 在表1中,实例1至23为根据本发明,实例V1至V6为比较例,实例R1至R3为参考例。

[0128] 表1中给出的粘结剂含量(SiO_2 基粘结剂含量)和Na掺杂的值与每种情况的涂层悬浮液有关。表1另外还示出了涂层的各自焙烧温度、在已焙烧涂层上测量的氧含量和钠含量的值以及硬度和粘附强度。

[0129] 表1:

[0130]

实例号	粘结剂含量[重量%]	Na 掺杂物[ppm]	焙烧温度[$^\circ\text{C}$]	Na 含量[ppm]	总氧含量[重量%]	布氏硬度[HBW 2.5/3]	粘附强度[N/mm ²]
1	5	200	1100	6	4.9	29	0.92
2	2	150	1100	6	4.8	15	0.30
3	4	150	1100	4	4.6	20	0.47
4	5	50	300	30	1.7	12	0.39
5	5	50	500	26	1.9	14	0.22
6	5	50	750	22	2.1	15	0.38
7	5	50	1000	3	3.1	17	0.26
8	5	50	1100	2	4.5	26	0.16
9	5	120	1100	4	4.5	28	0.74
10	5	150	300	111	1.8	13	0.57
11	5	150	500	94	1.8	16	0.78
12	5	150	750	79	2.3	18	1.02
13	5	150	1000	6	3.6	22	0.71
14	5	150	1100	5	4.9	25	1.29
15	5	200	300	119	1.7	16	0.33

[0131]

16	5	200	500	108	1.9	18	0.69
17	5	200	750	98	2.1	19	0.95
18	5	200	1000	9	3.9	28	0.71
19	5	350	1100	14	7.0	29	0.21
20	6	150	1100	4	4.7	28	0.71
21	3	150	1100	7	3.7	16	0.23
22	8	150	500	70	4.0	22	1.03
23	8	150	1100	7	4.2	30	1.69
V1	0	0	1000	n.a.*)	2.8	n.m.**)	n.m.**)
V2	0	0	1000	n.a.*)	2.8	2.0	0.18
V3a	15	0	500	n.a.*)	8.6	2.7	0.23
V3b	15	0	500	n.a.*)	8.9	3.0	0.27
V4	5	0	500	n.a.*)	1.9	6.4	1.77
V5	10	0	500	n.a.*)	2.8	8.0	0.64
V6	15	0	1100	n.a.*)	9.2	6.7	0.56
R1	0	150	1100	22	8.2	n.m.**)	n.m.**)
R2	5	0	1100	< 1	4.0	n.m.**)	n.m.**)
R3	4	0	500	n.a.*)	3.5	n.m.**)	n.m.**)

[0132] *) 未分析

[0133] **) 不可测量,因为在测量之前或期间层已分离