

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：97105426

※ 申請日期：97.07.04 ※IPC 分類：B01D 9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法

二、申請人：(共 人)

姓名或名稱：達能科技股份有限公司

☐ 指定

為應受送達人

代表人：趙元山

住居所或營業所地址：(中文/英文)

臺北市大安區敦化南路 1 段 337 號 12 樓

國 籍：中華民國

電話/傳真/手機：

E-MAIL：

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：1. 林坤豐

2. 詹志鴻

3. 許豐麟

4. 姚憲嘉

國 籍：1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW

3. 中華民國 TW 4. 中華民國 TW

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種保護塗層塗佈方法，尤指一種長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法。

【先前技術】

應用於太陽能電池之矽晶圓材料可分為單晶與多晶兩種，矽晶圓材料於現在太陽能產業中市場佔有率高達 90%。目前可利用 CZ 方式長單晶，或者利用 DSS 與 HEM 方法製造單方向柱狀多晶矽，上述長晶方法皆須使用陶瓷坩鍋材料盛裝高溫液態矽金屬，一般坩鍋材料是採用熔融石英(Fused Quaratz)或石墨材料，當使用石墨坩鍋時，高溫矽金屬易與石墨反應生成碳化矽，而影響到矽晶品質。另當使用熔融石英坩鍋時，亦會因石英坩鍋內的玻璃相(Vitreous silica)在高溫過程漸漸轉變為結晶相(Devitrification)，在坩鍋表面生成島狀的白矽石(Cristobalite)，於長晶過程中可能溶入矽熔湯，導致於矽凝固後生成差排。使用石英坩鍋所產生的另一個問題是，當長晶溫度超過矽熔點時，石英坩鍋會因玻璃相軟化，因而產生變形，所以常使用耐熱石墨板支撐坩鍋。但是，由於高溫液態矽金屬會與石英坩鍋反應，生成氧化矽與氧，氧化矽會與耐熱石墨板起反應，生成碳化矽與一氧化碳，而一氧化碳再與矽反應生成碳與氧化矽，而熔入矽金屬的碳與氧，會對太陽能電池的轉換效率造成不利的影響，尤其是對方向性柱狀多晶矽，其高溫矽金屬須於石英坩鍋中凝固，易因矽金屬與石英坩鍋在高溫長時間發生界面反應，使得其矽金屬表面發生咬模現象，並於降溫冷卻過程因膨脹係數的差異所形成的應力，造成坩鍋與鑄錠的破裂。

因此，一般常於石英坩鍋內壁施加一層不與高溫矽金屬反應的塗層，利用此塗層以隔絕矽金屬與石英坩鍋的反應，並改善矽金屬與石英坩鍋咬模問題。以前亦有許多文獻及專利述及不同的塗層材料與技術，最廣泛被使用塗層材料是氮化矽，

如美國專利第 4515755 號，Shuitsu Matsuo 提出以 CVD 氣相析出方式披覆一層氮化矽塗層於一石英坩鍋，塗層含有 20% 以上的 β 相或含 80% 以上的 α 相，以避免高溫熔解矽金屬時，石英坩鍋中的氧溶入矽熔湯中，進而影響矽晶的性質。

另如美國專利第 4741925 號，Chaudhuri 提出以化學沉積方式通入反應式氣體在 1250°C 形成 α 相氮化矽塗層，但此上述兩種鍍膜方式的增厚速度很慢，且鍍膜設備昂貴，造成製程成本高，一般僅是應用在薄膜塗層。

另如美國專利第 5431869 號，Kumar 研究在長晶模具上塗佈含有機黏結劑(如 alcohol, esters, acetone, and benzene)與水的氮化矽漿體，以於長晶模具形成一塗層，有效保護模具及使矽錠易於脫模。另更於矽中加入少量 CaF_2 或 CaCl_2 ，由於它不與純矽反應，會被矽推至模壁，可有效阻止矽液與模具間的反應，但由於鹵化物會侵蝕氮化矽塗層，在長時間長晶過程易導致矽中雜質含量提高。

另美國專利第 6,165,425 號，Horst Lange 使用氮化矽粉末，其中氧含量為 0.3 至 1.5 wt%，鹼金屬 (1-100 ppm) 或鹼土族 (1-100 ppm)、氟化物 (10-1000 ppm)、氯化物 (30-1000 ppm) 與碳含量 (50-1500 ppm) 控制在最小量，其他金屬元素含量亦同，如 Fe、Cr、Co、Ni、W、Ti 等等，其個別含量最好在 1-100 ppm，此法適用於非鐵合金(Si、Al、Ge、Ti)的熔解，尤其是矽合金。同時為改善其塗層與坩鍋結合度，可於其適當流體性質下選擇加入 organosilane、silicic acid esters、polyols、polyvinyl alcohols、acrylates 及水或水與 hydrophilic 溶劑 or 增厚劑(cellulose 衍生物)，然後再以塗刷或噴、Squirting、浸的方式製作塗層，之後，最好在大於 100°C 下乾燥，並於 500 至 700°C 下燒結一段適當時間，以作脫酯燒結，但此專利並未詳細揭露其塗佈方法。

另美國專利第 6491971 號，Michael A Costantini 提出坩鍋用離模塗層系統，使用氮化矽加入 Cellulose ether 與去離子水(DI water)及消泡劑，以高速攪拌混合，調至黏度為 Zahn#2 60 秒的漿體，利用商業用的噴

塗設備，均勻塗佈於坩鍋上，並經 1095°C 3 小時燒結，經 Durometer 硬度測量僅從 89 Shore A 提高至 95 Shore A，其缺點是燒結後塗層強度較弱，坩鍋進矽料或移動過程，會因碰撞或刮傷坩鍋產生塗層剝落，形成矽錠的雜質。

此外，美國專利第 6479108 號，Alleppey V. Hariharant 利用安定化氧化鋯或 Magnesium zirconate (MgZrO_3) 或 Barium zirconate (BaZrO_3) 經由高速電漿噴覆至石英坩鍋內外表面，由於陶瓷粉體在高溫熔解或軟化，因而披覆在坩鍋表面，作為隔絕熔融矽與石英坩鍋反應，以避免造成污染單晶矽或多晶矽，但在電漿噴覆過程，由於高溫電漿加熱石英坩鍋使得溫度大幅上升，會導致降溫過程因相變化應力而有微裂痕。另外，實際運作上對熔矽量 450 公斤的坩鍋塗層，不易控制塗層均勻度與塗層厚度。

T. Buonassisi (Journal of Crystal Growth 287 (2006) 402 - 407) 提出有效降低多晶矽長晶污染的方式有，如改善氮化矽結構性質以減少長晶過程氮化矽的分解(Decomposition)與降低坩鍋表面積與體積比例(如增大坩鍋 Size)。由以往專利文獻如美國專利第 6165425 號及美國專利第 6491971 號所述的氮化矽燒結溫度僅在 500-1095°C 3 小時，但由於氮化矽粉末在常壓燒結時，須加溫至 1450-1700°C，才會由 α 轉變為 β 相，表示 1100°C 燒結不容易獲得適當的陶瓷強度，所以易於長升溫過程剝落或裂掉。

為了改善氮化矽塗層燒結體的陶瓷強度，可添加燒結促進劑與漿體黏結劑來提高其塗層強度，以利長晶製程。

【發明內容】

本發明之目的，在於提供一種長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，可均勻塗佈該漿體於該坩鍋之內壁，並提升保護塗層強度，以避免進行長晶材料與該坩鍋進行長晶時產生介面反應，且改善該長晶鑄造後的咬模現象，進而提昇長晶材料的成品率，以降低進行長晶的成本。

為達到上述之目的，本發明係為一種長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，先取一氮化矽粉末及一助燒劑，並加入水、一黏結劑及一消泡劑進行攪拌為一漿體。當該漿體具適當流動性後，預熱該坩鍋，接著塗佈該漿體至該坩鍋，以形成一保護塗層於該坩鍋，最後以高溫燒結該保護塗層。

【實施方式】

茲為使 貴審查委員對本發明之結構特徵及所達成之功效有更進一步之瞭解與認識，謹佐以較佳之實施例及配合詳細之說明，說明如後：

請參閱第一圖，係本發明之一較佳實施例之流程示意圖。如圖所示，本實施例係提供一種長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，於一坩鍋之內壁形成一保護塗層，而該坩鍋之材質選自石英、氧化鋁、氧化鈣、石墨及其他坩鍋材料中擇其一者。本實施例之方法可均勻塗佈該保護塗層於該坩鍋之內壁，而該保護塗層可減少於進行長晶時，該坩鍋內之長晶材料與該坩鍋產生介面反應，其中該長晶材料選自 Silicon、SiGe、 Al_2O_3 及其他長晶材料中擇其一者，且改善其鑄造後的咬模現象，進而提昇長晶材料之成品率，以降低其製造成本。

本實施例所提供之方法係先執行步驟 S10，取一氮化矽粉末及一助燒劑，並加入水、一黏結劑及一消泡劑進行攪拌為一漿體，其中步驟 S10 更包含：先混合水、該黏結劑及該消泡劑形成一溶液，接著加入該氮化矽粉末於該溶液中，最後加入該助燒劑至已加入該氮化矽粉末之該溶液中進行攪拌形成一漿體。其中該氮化矽粉末與由水、該黏結劑及該消泡劑所混合之溶液之用量比為 1：4，該助燒劑之材料選自 BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 及其他氧化物中擇其一者，其用量必須介於 1wt% 與 6wt% 之間，該黏結劑之材料選自 PVA、矽膠液及矽酸乙酯中擇其一者，其攪拌速度由快至慢，以避免氮化矽沉澱。

當該漿體具適當流動性後，先執行步驟 S14，利用一特殊預熱爐預熱該坩鍋，使該坩鍋之溫度維持於攝氏 30 度與攝氏 50 度之間，以便進行塗佈，

然後執行步驟 S16，塗佈該漿體至該坩鍋，並控制塗佈該漿體之厚度大於 $150\mu\text{m}$ ，持續至塗佈完成，以形成一保護塗層於該坩鍋之內壁。最後執行步驟 S18，以高溫燒結該保護塗層，其燒結溫度為攝氏 1000 度至攝氏 1200 度之間。

請一併參閱第二圖，為了避免漿體中的氮化矽粉末發生結團或沉澱，得控制該氮化矽粉末與由水、該黏結劑及該消泡劑所混合之溶液之用量比為 1：4，於步驟 10，先添加部分氮化矽粉末至由水、該黏結劑及該消泡劑所混合之溶液中，以形成該漿體，然而當該漿體攪拌一段時間後，再執行步驟 S12，再添加剩下的氮化矽粉末至該漿體中，使該氮化矽粉末均勻分佈於該漿體中。然後再依序進行步驟 S14、S16、S18。其中步驟 S10 所添加之氮化矽粉末及步驟 S12 所添加之氮化矽粉末之總用量與由水、該黏結劑及該消泡劑所混合之溶液之用量比必須維持 1：4。

而本實施例利用一噴槍噴塗該漿體於該坩鍋，為了確保該保護塗層之品質，在噴塗前，調整該噴槍之壓力大小、口徑大小及與該坩鍋之距離，使每次該噴槍所噴射之噴束形狀為橢圓形，該橢圓形之長度為 40 公分，其寬度為 3 公分與 10 公分之間，並控制該噴槍每次噴塗面積、噴塗速度及與該坩鍋距離等等。然而整個噴塗過程必須控制該坩鍋的溫度維持在攝氏 30 度與攝氏 50 度之間，因此利用紅外線測溫槍量測該坩鍋溫度，以控制塗佈於該坩鍋之該保護塗層的厚度及其均勻性。

而本實施例之方法主要使用氮化矽粉末製成該保護塗層，該氮化矽粉末具有好的機械性質、耐熱震(Thermal shock)、斷裂強度與高溫穩定性，因此常用於陶瓷零組件。但由於該氮化矽粉末熔點高，不容易燒結，一般若以大氣燒結法，則於燒結後會留下一些孔洞(voids)，所以該保護塗層之組織孔隙度較高。

當該氮化矽粉末被使用在長晶用坩鍋之保護塗層時，一般是以漿體塗層方式披覆，而披覆於該坩鍋之該保護塗層之厚度為 $100\mu\text{m}$ 與 $500\mu\text{m}$ 之間，且因該保護塗層披覆於該坩鍋之內壁，其燒結溫度僅介於攝氏 900 度與攝氏

1100度，該保護塗層燒結後的緻密度不似工業陶瓷以熱壓成型的燒結體，往往留下更多微小孔洞，當經過高溫及長時間(50小時與60小時之間)的長晶過程，會使得高溫熔融矽金屬液，藉由毛細原理透過塗佈於該坩鍋之該保護塗層的空孔，滲穿入該保護塗層，因此，降低此該保護塗層的功能，使得長晶後鑄件表面發生咬模問題，嚴重時，甚至會使得坩鍋材料與長晶材料黏結在一起，不利於該坩鍋的去除與降低得料率，或因化學溶蝕影響矽材純度與其光電轉換效率，因此本實施例藉由添加該黏結劑與該助燒劑，以改善上述問題。

另為了獲得緻密的該保護塗層，因此本實施例以濕式混合方式添加該黏結劑(如PVA、矽膠液或矽酸乙酯等)至該漿體，提高該保護塗層未燒結時之結合強度，以利後續燒結。而本實施例另一特徵為於該氮化矽粉末中添加氧化物的助燒劑，再藉由高溫燒結處理，以獲得緻密之該保護塗層，進而降低該保護塗層與長晶材料之反應，減少保護塗層的剝落與咬模現象。

一般氮化矽結構可以分為高溫穩定的 β 相與低溫穩定相的 α 相，若該氮化物結構含有較高的 α 相，則燒結體的微結構為等軸狀晶粒，若該氮化物結構含有較高的 β 相，則燒結體的微結構為長柱狀晶粒，因此，粉末中所含 α 與 β 相比比例會影響其燒結密度。本實施例所選用之氮化矽粉末之 α 相比比例大於90%，由該氮化矽粉末製成之該保護塗層具有良好的燒結密度。

此外，考量該助燒劑添加量對矽原料組成的影響，所以對於該助燒劑的添加量必須微量，且燒結後的該保護塗層中的助燒劑不會與高溫熔融矽起化學反應。因此該助燒劑之材料必須選擇於高溫自由能比矽安定之陶瓷耐火材料，由Elligam Diagram的自由能變化可知，該助燒劑之材料可選擇BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Y₂O₃、Al₂O₃及其他不會與矽產生化學反應之氧化物中擇其一者，本實施例所選擇之助燒劑材料為Al₂O₃、MgO或Y₂O₃，該助燒劑之添加量須介於1wt%與6wt%之間，並配合少量的矽膠液或PVA等其他黏結劑，提高該保護塗層燒結強度與其燒結後的緻密

度。

此外，就該保護塗層的燒結溫度選擇，一般氮化矽陶瓷若以熱壓燒結方式，其燒結溫度須達攝氏1650度與攝氏1800度之間，並維持高溫四小時。但對本實施例之方法而言，因添加黏結劑與助燒劑可提高低溫燒結強度，以避免高溫燒結時坩鍋材質結構變化所產生的收縮應力，因坩鍋受熱會發生相變化，轉變成trydimite and cristobalite，同時伴隨著體積收縮，所以該保護塗層之燒結溫度須控制在1200°C以內。

由上述可知，本發明所提供之坩鍋之保護塗層塗佈方法，本發明之方法可均勻塗佈該保護塗層於該坩鍋之內壁，以避免長晶時之長晶材料與該坩鍋產生介面反應，並改善長晶時所產生的咬模現象，進而提昇長晶材料之成品率，以降低進行長晶之成本。

綜上所述，本發明係實為一具有新穎性、進步性及可供產業利用者，應符合我國專利法所規定之專利申請要件無疑，爰依法提出發明專利申請，祈 鈞局早日賜准專利，至感為禱。

惟以上所述者，僅為本發明之一較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍，舉凡依本發明申請專利範圍所述之形狀、構造、特徵及精神所為之均等變化與修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第一圖：本發明之一較佳實施例之流程示意圖；以及

第二圖：本發明之另一較佳實施例之流程示意圖。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明有關於長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，主要利用氮化矽粉末、微量之助燒劑與黏結劑製成一漿體，以塗佈於一坩鍋之內壁，以於坩鍋之內壁形成一保護塗層。本發明之方法可均勻塗佈漿體於坩鍋內壁，並提升保護塗層強度，並降低長晶時之長晶原料與坩鍋產生介面反應，並改善其鑄造後的咬模現象，進而提昇長晶材料的成品率，以降低其製造成本。

六、英文發明摘要：

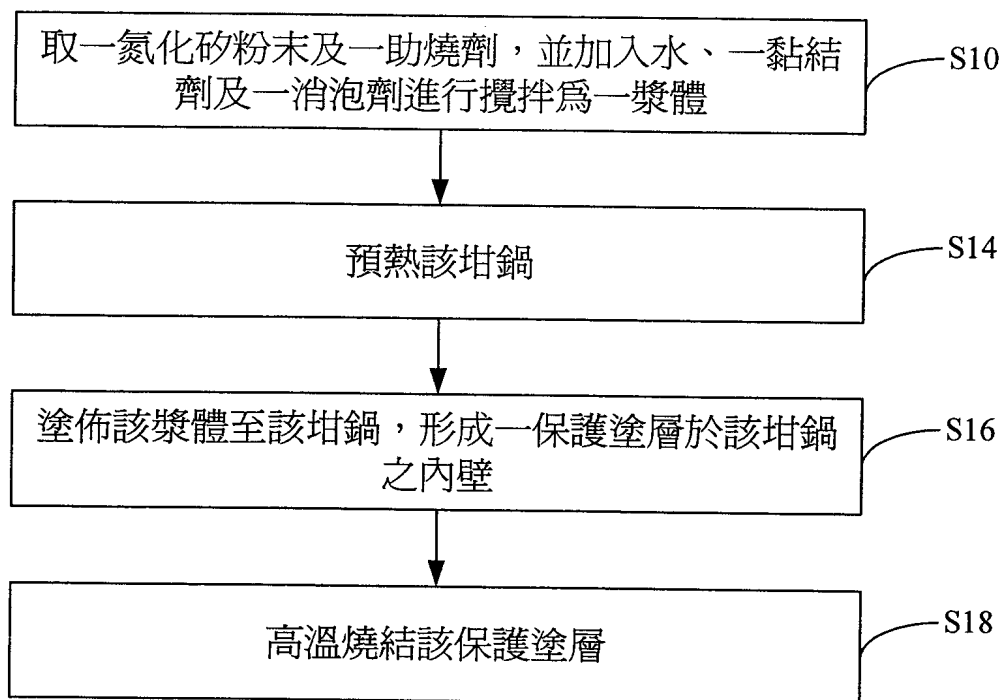
十、申請專利範圍：

1. 一種長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，係包含：
取一氮化矽粉末及一助燒劑，並加入水、一黏結劑及一消泡劑進行攪拌為一漿體；
預熱一坩鍋；
塗佈該漿體至該坩鍋，以形成一保護塗層於該坩鍋之表面；以及
燒結該保護塗層。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該坩鍋的材質選自石英、氧化鋁、氧化鈣、石墨及其他坩鍋材料中擇其一者。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中取該氮化矽粉末及該助燒劑，並加入水、該黏結劑及該消泡劑進行攪拌為該漿體之步驟更包含：
加入水、一黏結劑及一消泡劑混合，形成一溶液；
加入該氮化矽粉末加入該溶液；及
加入該助燒劑加入已加入該氮化矽粉末之該溶液進行攪拌，形成該漿體。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該氮化矽粉末與水、該黏結劑及該消泡劑之用量比為 1：4。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該助燒劑之材料選自 BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Y₂O₃、Al₂O₃及其他氧化物中擇其一者。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該助燒劑之用量介於 1wt%與 6wt%之間。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該黏結劑之材料選自 PVA、矽膠液及矽酸乙酯中擇其一者。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中

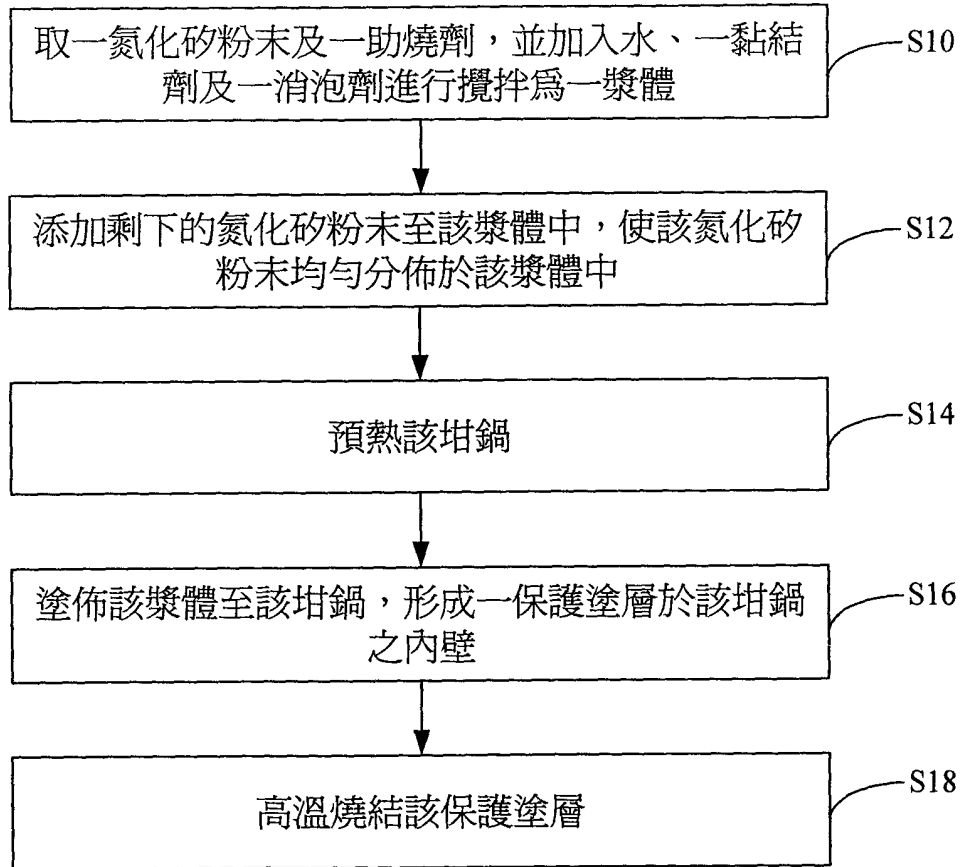
預熱該坩鍋之步驟係利用一預熱爐預熱該坩鍋，並控制該坩鍋進行塗佈的溫度。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該坩鍋之溫度介於攝氏 30 度與攝氏 50 度之間。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中塗佈該漿體於該坩鍋之步驟前，將該漿體填入一噴槍。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該噴槍噴射該漿體之噴束形狀為橢圓形。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中該噴束形狀之長度為 40 公分，其寬度為 3 公分與 10 公分之間。
13. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中塗佈該漿體之厚度大於 150 μm 。
14. 如申請專利範圍第 1 項所述之長晶用坩鍋之保護塗層塗佈方法，其中燒結該保護塗層之溫度為攝氏 1000 度與攝氏 1200 度之間。

十一、圖示：



第一圖



第二圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (一) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：