

公告本 發明專利說明書

PD1060766

(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：95123068

※ 申請日期：95.6.27

※ IPC 分類：

C03B 20/00

C30B 29/38

一、發明名稱：(中文/英文)

適用於矽之結晶化之經改良的坩堝

IMPROVED CRUCIBLE FOR THE CRYSTALLIZATION OF SILICON

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

維蘇威克魯什伯公司

VESUVIUS CRUCIBLE COMPANY

代表人：(中文/英文)

多那德 M. 沙帝娜/Donald M. Satina

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德拉威州 19803 威敏頓佛克街 103 號 200 室

103 Foulk Road, Suite 200, Wilmington, Delaware 19803, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國/United States of America

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

吉柏特朗庫爾/RANCOULE, GILBERT

國 籍：(中文/英文)

法國/France

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：

歐洲 2005/7/1 05076520.5

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。

五、中文發明摘要：

本發明關於一種適用於矽之結晶化之坩堝，及用於處理熔化材料（其在坩堝中固化然後如鑄錠而移除）之坩堝用釋放塗料的製備及應用，而且更特別是用於將多晶矽固化之坩堝用釋放塗料。本發明之目的為提供一種在最終使用者設施處不必製備非常濃塗料之坩堝，其較快且較便宜地製造且出現改良之釋放效果及可製造無裂縫之矽錠。現已發現這些問題可以包括以下的適用於矽之結晶化之坩堝解決： a) 基體，其包括界定內部體積之底面及側壁； b) 在面對內部體積之側壁表面處之基層，其包括 80 至 100 重量 % 之氮化矽， c) 在基層頂部之中間層，其包括 50 至 100 重量 % 之矽石，及 d) 在中間層頂部之表面層，其包括 50 至 100 重量 % 之氮化矽，至多 50 重量 % 之二氧化矽，及至多 20 重量 % 之矽。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a crucible for the crystallization of silicon and to the preparation and application of release coatings for crucibles used in the handling of molten materials that are solidified in the crucible and then removed as ingots, and more particularly to release coatings for crucibles used in the solidification of polycrystalline silicon. The objective of the inventor was to provide a crucible which does not require the preparation of a very thick coating at the end user facilities, which is faster and cheaper to produce and which presents an improved release effect and which allows the production of silicon ingot without cracks. It has now been found that these problems can be solved with a crucible for the crystallization of silicon comprising a) a base body comprising a bottom surface and side walls defining an inner volume; b) a substrate layer comprising 80 to 100 wt. % of silicon nitride at the surface of the side walls facing the inner volume; c) an intermediate layer comprising 50 to 100 wt. % of silica on the top of the substrate layer; and d) a surface layer comprising 50 to 100 wt. % of silicon nitride, up to 50 wt. % of silicon dioxide and up to 20 wt. % of silicon on the top of the intermediate layer.

七、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：

1	坩 堝
2	基 體
3	中 間 層
4	表 面 層
21	底 面
22	側 壁
25	基 層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種適用於矽之結晶化之坩堝，及用於處理熔化材料（其在坩堝中固化然後如鑄錠而移除）之坩堝用釋放塗料的製備及應用，而且更特別是用於將多晶矽固化之坩堝用釋放塗料。

【先前技術】

矽石（熔融矽石或石英）坩堝一般用於將多晶矽固化。矽石主要依高純度及可得性而選擇。然而，在使用矽石作為藉此方法製造矽之坩堝時產生問題。

熔化狀態之矽與其所接觸之矽石坩堝反應。熔化矽與矽石反應形成一氧化矽及氧。氧污染矽。一氧化矽為揮發性，與爐內之石墨成分反應。一氧化矽與石墨反應形成碳化矽及一氧化碳。一氧化碳然後與熔化矽反應，形成另外之揮發性一氧化碳及碳。碳污染矽。矽亦可與含於矽石坩堝中之各種雜質（鐵、硼、鋁等）反應。

矽石與矽間之反應促成矽黏附於坩堝。此黏附加上兩種材料間之熱膨脹係數差在矽錠中產生應力，造成其在冷卻時裂開。在此技藝已知，將釋放塗料應用至接觸鑄錠區域之坩堝內部可防止導致鑄錠污染及裂開的矽與矽石間之反應。為了有效，釋放塗料必須濃到足以防止矽與矽石坩堝反應，而且必須不使本身或其內之污染物負面地污染矽。

許多種材料及技術已敘述於文獻中，其試圖解決坩堝

98. 6. 15 修正
年月日 補充頁

接觸熔化材料之反應及黏附性的問題。例如美國專利第 5,431,869 號敘述一種適用於使用石墨坩堝處理矽之氮化矽與氯化鈣的多成分釋放劑。此文件教示一種適用於矽之結晶化之坩堝，其中坩堝內壁塗有氮化矽粉末以形成厚 150 至 300 微米之第一層。此文件並未教示形成其他層而製造如本發明申請專利範圍第 1 項定義之坩堝。

美國專利第 4,741,925 號敘述一種坩堝用氮化矽塗料，其係藉化學蒸氣沉積在 1250 °C 塗布，而 WO-A1-2004053207 號專利揭示一種藉電漿噴灑而塗布之氮化矽塗料。美國專利第 3,746,569 號揭示在石英管壁上熱解形成氮化矽塗層。美國專利第 4,218,418 號敘述一種藉快速加熱而在矽石坩堝內部形成玻璃層，以在熔化處理期間防止矽裂開之技術。美國專利第 3,660,075 號揭示一種在石墨坩堝上以熔化可裂材料之碳化鈮或氧化鈮塗層。碳化鈮係藉化學蒸氣沉積塗布，而氧化鈮係在無機水溶液中如膠體懸浮液而塗布。

先行技藝參考資料包括在矽之方向性固化中應用於坩堝之粉狀脫模劑的指定參考資料。此外，其提及使用化學蒸氣沉積、溶劑蒸發、高溫火燄處理、及其他昂貴且複雜之方法應用於坩堝塗料。參考資料均為指定之黏合劑及溶劑。參考資料均為混合、噴灑、或塗刷粉狀塗料之漿液。

此氮化矽釋放塗料本身即產生問題。防止矽與矽石坩堝反應所需之氮化矽塗層的厚度相當重要（約 300 微米），因而使塗覆操作昂貴且耗時。此外，此氮化矽塗層為機

械性薄弱且可在使期間或甚至之前剝除或脫屑。因此推薦在使用前最後一刻（即在最終使用者設施處）塗布此塗料，因而對最終使用者造成塗布此濃塗料之負擔。

在正在審查之國際申請案 WO-A1-2005106084 號中，申請人已建議使用一種包括以下的適用於矽之結晶化之坩堝：基體，其包括界定內部體積之底面及側壁；在面對內部體積之側壁表面處之中間層，其包括 50 至 100 重量%之矽石；及在中間層頂部之表面層，其包括 50 至 100 重量%之氮化矽，至多 50 重量%之二氧化矽，及至多 20 重量%之矽。

雖然此坩堝已代表超越先行技藝之重大步驟，其仍有改良之空間。特別地，如果在矽錠結晶期間，矽錠因任何原因而黏附至表面層，則在冷卻期間在表面處產生裂縫且散佈於鑄錠。

正在審查之國際申請案 WO-P01-2005106084 號教示藉由限制中間層對基體之黏附性而克服此問題，而且關於此點建議對中間層之多孔性採取行動。本發明之目的為提議一種達成此結果之替代解決方法。

【發明內容】

現在已發現此目的可藉由使用一種適用於矽之結晶化之坩堝而達成，其包括：a)基體，其包括界定內部體積之底面及側壁；b)在面對內部體積之側壁表面處之基層，其包括 80 至 100 重量%之氮化矽，c)在基層頂部之中間層，其包括 50 至 100 重量%之矽石，及 d)在中間層頂部之表面

層，其包括 50 至 100 重量%之氮化矽，至多 50 重量%之二氧化矽，及至多 20 重量%之矽。

事實上，包括 80 至 100 重量%之氮化矽的基層易於塗布於側壁表面且提供優良之釋放效果，使得即使是矽錠黏附至表面層，在冷卻期間不出現裂縫且鑄錠可非常容易地脫模而不損壞鑄錠或坩堝基體。如過基體已可達成某種程度之釋放效果，則此基層並非必要。

在中間層頂部包括 50 至 100 重量%之矽石的中間層極具抗性且易於製造。令人驚奇地，此中間層並無脫落或脫屑之問題，使得其可在到達最終使用者設施前製備，而且最終使用者僅需要提供較快且較便宜地塗覆之薄層表面。此外已令人驚奇地發現，此中間層大為增加表面層之黏附性。甚至更令人驚奇地，基層之存在不導致全部塗層之內聚力及強度降低。

依照本發明之一個有利具體實施例，中間層對基層之黏附性係任意地限制，使得中間層對基層之黏附性低於表面層對矽錠之黏附性。熟悉此技藝者可容易地驗證得到最有效效果所需之 Si_3N_4 之比例（80 至 100 重量%之間）。

有利地，基層具有 20 至 300 微米，而且更有利地為 50 至 150 微米之厚度（其為達成基體與塗層間有效脫離之較佳厚度）。

基層可包括 1 至 20 重量%之量的黏合劑（有機、非有機或有機金屬）。較佳為使用 1 至 5 重量%之量的有機黏合劑，如有機樹脂，如聚乙二醇、聚乙烯醇、聚碳酸酯、

環氧基、羧基甲基纖維素。

此塗料之另一個優點為其可塗布至各種坭塢材料上，使得接收具含矽石中間層之坭塢的最終使用者不必發展特定且不同之步驟以塗覆各種材料。基層可塗布至石英、熔融矽石、SiAlON、碳化矽、鋁氧、或甚至石墨坭塢。

有利地，基層具有 20 至 300 微米之厚度（其為達成基體與塗層間有效脫離之較佳厚度）。

有利地，中間層具有 50 至 500 微米，較佳為 20 至 500 微米之厚度，以提供防止矽與坭塢反應及矽被其內之污染物污染所需之大部份厚度。

除了矽石，中間層可包括在燃燒後穩定且不與矽反應之任何材料。鋁氧或矽鋁酸鹽材料特別適合。在燃燒期間熱解之碳質材料亦可用於特定之應用。

中間層可包括非有機（如膠體矽石）及/或有機（如有機樹脂，如聚乙二醇、聚乙烯醇、聚碳酸酯、環氧基、羧基甲基纖維素）黏合劑。併入組成物中之有機及非有機黏合劑之量視應用需要（未燃塗層之強度等）而定。一般而言，塗料包括 5 至 20 重量%之非有機黏合劑及至多 5 重量%之有機黏合劑。中間層通常在水中或在溶劑中藉噴灑或塗刷而塗布。較佳為藉由在包括適量水之水性系統中噴灑，以使全部組成物懸浮。

依照本發明之一個特定具體實施例，坭塢在中間層頂部包括另一層。此另一層包括至多 50 重量%之氮化矽，其餘本質上包括二氧化矽。此另一層改良表面層與第一中間

層間之相容性，而且強烈地改良其黏附性。在存在時，另一層具有至多 200 微米，較佳為 50 至 100 微米之厚度。

視應用而定，表面層具有 50 微米至 500 微米，較佳為 200 至 500 微米之厚度。為了避免任何污染，表面層具有高純度及超低碳含量為重要的。一般而言，表面層包括 50 至 100 重量%之 Si_3N_4 ，至多 50 重量%之 SiO_2 ，及至多 20 重量%之矽。表面層通常藉噴灑、塗刷、或已知之任何其他高純度薄層沉積用技術塗布，較佳為藉噴灑。在依照本發明方法之一個較佳具體實施例中，塗布塗料之步驟後為煨燒存在於塗料中之有機化合物所適合之溫度及時間的加熱步驟。應注意，在使用依照本發明之中間層時，表面層之厚度可大為減小而不損及塗層之性質（黏附性質）。

【實施方式】

本發明現在參考所附圖式而敘述，其僅用以描述本發明且不意圖限制其範圍。第 1 及 2 圖均顯示依照本發明之坩堝的橫切面。

這些圖式中，坩堝係以參考號碼 1 表示。其包括基體 2，其包括界定矽之結晶化用內部體積之底面 21 及側壁 22。坩堝在面對內部體積之側壁 22 表面處包括基層 25，其包括 80 至 100 重量%之氮化矽。坩堝亦在基層 25 頂部包括中間層 3，其包括 50 至 100 重量%之矽石。

在第 2 圖中，坩堝包括又一中間層 31，其包括至多 50 重量%之 Si_3N_4 ，其餘本質上包括 SiO_2 。此又一中間塗層在第 1 圖中不存在。在兩圖中，坩堝 1 進一步包括表面層 4

，其包括 Si_3N_4 。

本發明現在藉依照本發明之實例及比較例描述。在下表中，各種塗料之黏附性已依照 ASTM D4541 使用 POSITEST PULL-OFF ADHESION TESTER (得自 DEFELSKO Corp.) 測定。此測試儀藉由測定其在脫落前可承受之最大拉伸拉力而評估塗層之黏附性。即使用液壓將指定測試直徑之塗層拉離其基層所需之力量。此力係以壓力 (kPa) 表示。

基層之實例：

表 I- 基層

	TA	TB	TC	TD
膠體矽石**				5
矽石粒(10-20 μm)**			5	
去離子水**	+55			
去離子水+黏合劑** (PVA 5 wt.%)		+70	+65	
氮化矽粉末**	100	100	80	85
Si**			15	10
層厚度(μm)	100	200	200	300
粗度(μm)	5	5	≈ 5	5

** (重量%)

較佳組成物為 TA 及 TB，而且最佳組成物為 TB。

中間層之實例：

表 II- 中間層

	A	B	C	D	E	F	G
膠體矽石**				25	30	30	15
發煙矽石($\approx 1 \mu\text{m}$)**		20	20	10		10	20
矽石粒(10-20 μm)**	100	40	40		6	10	65
矽石粒(20-44 μm)**			20	65	60	60	
矽石粒(45-100 μm)**		40	20		4		
去離子水**		+50		+50			
去離子水+黏合劑** (PVA 10 wt.%)	+70		+66		+50	+45	+60
層厚度(μm)	300	500	500	150	500	250	200
粗度(μm)	5	8	12	≈ 5	≈ 15	≈ 10	5
黏附性(kPa)	1103	345	827	827	1241	1379	1103

** (重量%)

較佳實例為組成物 C 及 G，最佳為 G。

又一中間層之實例：

表 III-又一中間層

	IA	IB	IC
發煙矽石($\approx 1 \mu\text{m}$)**			20
矽石粒(10-20 μm)**		60	40
矽石粒(20-44 μm)**	60		
去離子水**	+60		
去離子水+黏合劑** (PVA 10 wt.%)		+70	+80
氮化矽粉末**	40	40	40
層厚度(μm)	50	75	100
粗度(μm)	10	8	5

** (重量%)

較佳組成物為實例 IB。

表面層之實例：

表 IV-表面層

	SA	SB	SC	SD
膠體矽石**				5
矽石粒(10-20 μm)**			5	
去離子水**	+55			
去離子水+黏合劑** (PVA 10 wt.%)		+70	+65	
氮化矽粉末**	100	100	80	85
Si**			15	10
層厚度(μm)	100	200	200	300
粗度(μm)	5	5	≈ 5	5
黏附性***(kPa)	241	827	965	827

** (重量%)

***關於對應中間層 G 之基層

較佳組成物為 SA 及 SB，最佳組成物為 SB。

坭 塢 之 實 例：

表 V-坭 塢

	1	2	3	4*	5*	6*
基層	TA	TB	TB	-	-	-
中間層	A	B	C	D	-	-
又一中間層	IA	-	IC	-	-	-
表面塗層	SA	SB	SC	SD	SB	SD
表面塗層之黏附性	良好	優良	優良	良好	不良	不良
鑄錠中是否有裂縫	否	否	否	一些	是	是

*比較例

應注意，表面層 SB 及 SD 之厚度在實例 5 及 6 為兩倍。

【圖式簡單說明】

第 1 及 2 圖均為依照本發明之坩堝的橫切面。

【主要元件符號說明】

- 1 坩堝
- 2 基體
- 3 中間層
- 4 表面層
- 21 底面
- 22 側壁
- 25 基層
- 31 又一中間層

第 95123068 號「適用於矽之結晶化之經改良的坩堝」專利案

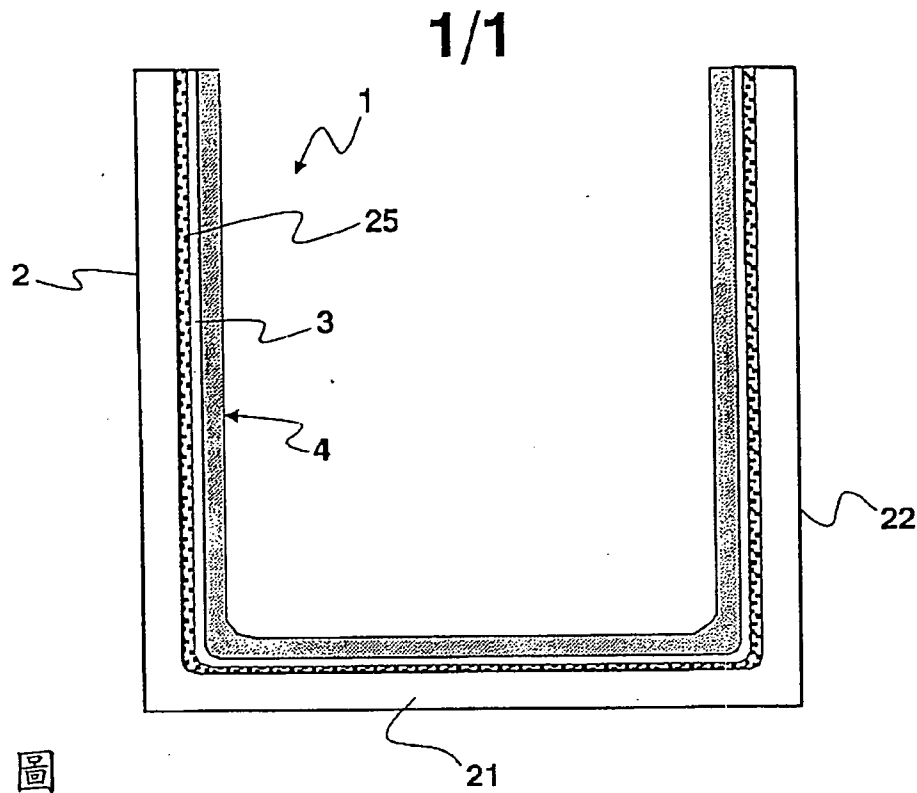
(2009 年 6 月修正)

十、申請專利範圍：

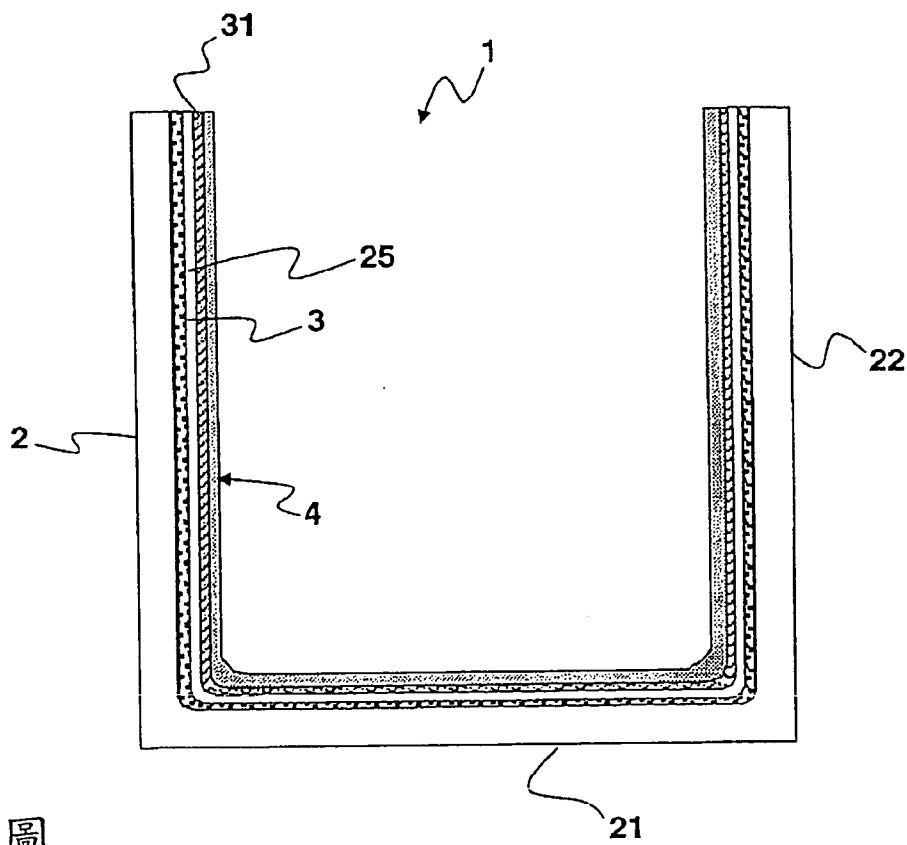
1. 一種適用於矽之結晶化之坩堝 (1)，其包括：
 - a) 基體 (2)，其包括界定內部體積之底面 (21) 及側壁 (22)；
 - b) 在面對內部體積之側壁 (22) 表面處之基層 (25)，其包括 80 至 100 重量 % 之氮化矽；
 - c) 在基層 (25) 頂部之中間層 (3)，其包括 50 至 100 重量 % 之矽石；及
 - d) 在中間層頂部之表面層 (4)，其包括 50 至 100 重量 % 之氮化矽，至多 50 重量 % 之二氧化矽，及至多 20 重量 % 之矽。
2. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中基層具有 20 至 300 微米之厚度。
3. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中中間層具有 50 至 500 微米之厚度。
4. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中坩堝 (1) 在第一中間層 (3) 頂部包括又一中間層 (31)，其包括至多 50 重量 % 之氮化矽，其餘為二氧化矽。
5. 如申請專利範圍第 4 項之坩堝，其中又一中間層 (31) 具有至多 200 微米之厚度。
6. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中表面層 (4) 具有 50 至 500 微米之厚度。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之坩堝，其中表面層(4)包括 50 至 100 重量%之 Si_3N_4 ，至多 40 重量%之 SiO_2 ，及至多 10 重量%之矽。
8. 一種製備適用於矽之結晶化之坩堝(1)的方法，其包括以下步驟：
 - a) 提供界定內部體積之底面(21)及側壁(22)的基體(2)；
 - b) 在面對內部體積之側壁(22)表面處塗布基層(25)，其包括 80 至 100 重量%之氮化矽；
 - c) 在基層(25)頂部塗布中間層(3)，其包括 50 至 100 重量%之矽石；及
 - d) 在中間層(3,31)頂部塗布表面層(4)，其包括 50 至 100 重量%之氮化矽，至多 50 重量%之二氧化矽，及至多 20 重量%之矽。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中包括在步驟 c)前在中間層(3)頂部塗布又一中間層(31)之又一步驟 c')，此層包括至多 50 重量%之氮化矽，其餘為二氧化矽。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中步驟 b)、c)、c')、或 d)至少一之係藉噴灑進行。
11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之方法，其中進一步包括加熱經塗覆坩堝之步驟，其係在適合煨燒存在於塗料中之有機化合物的溫度及時間下進行。

十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖