



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I523827 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：100148208

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 22 日

(51) Int. Cl. : C04B35/565 (2006.01)

C04B35/64 (2006.01)

C30B29/06 (2006.01)

(30) 優先權：2010/12/22

歐洲專利局

10196529.1

(71) 申請人：史道勒太陽能有限公司 (德國) STEULER SOLAR GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：羅萊希敦 路恩 ROLIGHETEN, RUNE (NO)

(74) 代理人：陳翠華

(56) 參考文獻：

CN 101479410A

US 4755220

審查人員：唐祭

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 14 頁

(54) 名稱

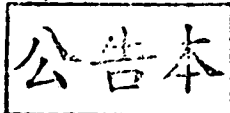
坩堝

CRUCIBLES

(57) 摘要

一種製造用於矽結晶之坩堝之方法，包含以下步驟：製備一固體及液體之漿料，所述固體係由以下成分組成：矽金屬粉末；最高達 25 重量%之碳化矽(SiC)粉末；最高達 10 重量%之氮化矽(SiN)；最高達 0.5 重量%之一催化劑；最高達 1 重量%之一黏合劑；使該漿料形成一坩堝之生坯；於一視需要包含一惰性氣體之氮氣氛圍中加熱該生坯，使矽至少部分地反應成氮化矽。

A method for manufacturing a crucible for the crystallization of silicon comprising the steps of preparing a slurry of solids and liquids, said solids consisting of silicon metal powder up to 25% (w/w) SiC powder up to 10% (w/w) SiN up to 0.5% (w/w) of a catalyst up to 1% (w/w) of a binder forming the slurry into a green body of a crucible heating the green body in a nitrogen atmosphere, optionally comprising inert gas, to react the silicon at least partially to silicon nitride.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100148208

C04B 35/565 (2006.01)

※ 申請日：100 年 12 月 22 日

※IPC 分類：

35/6k (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C30B 29/06 (2006.01)

坩堝 / CRUCIBLES

二、中文發明摘要：

一種製造用於矽結晶之坩堝之方法，包含以下步驟：

製備一固體及液體之漿料，所述固體係由以下成分組成：

矽金屬粉末；

最高達 25 重量%之碳化矽 (SiC) 粉末；

最高達 10 重量%之氮化矽 (SiN)；

最高達 0.5 重量%之一催化劑；

最高達 1 重量%之一黏合劑；

使該漿料形成一坩堝之生坯；

於一視需要包含一惰性氣體之氮氣氛圍中加熱該生坯，使

矽至少部分地反應成氮化矽。

三、英文發明摘要：

A method for manufacturing a crucible for the crystallization of silicium comprising the steps of

preparing a slurry of solids and liquids, said solids consisting of

silicon metal powder

up to 25% (w/w) SiC powder

up to 10% (w/w) SiN

up to 0,5% (w/w) of a catalyst

up to 1% (w/w) of a binder

forming the slurry into a green body of a crucible

heating the green body in a nitrogen atmosphere, optionally comprising inert gas, to react the silicon at least partially to silicon nitride.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造用於製造矽錠 (ingot) 之坩鍋的方法以及該坩鍋。

【先前技術】

矽為一種具有不同工業用途之元素。

一種用途係其於光電 (photovoltaic) 方面之應用。對光電產業而言，係須要超高純度的矽。

由於對氣候變化以及能源供給之考量，光電太陽能正經歷大規模的工業發展。為與傳統能源相抗衡，降低太陽能成本係至關重要的。

多晶矽與單晶矽係用於製造太陽能電池。矽的結晶一般係以在坩鍋中結晶之方式進行。此方法係基於錠可由緩慢降溫的熔融矽製造之效果。其係一有方向性固化作用之方法。其係產生錠，並切成較小之塊且進一步製成晶圓。

為維持矽的純度，該坩鍋必須具高度惰性，且允許於固化過程中控制一溫度梯度。因該坩鍋係直接接觸模鑄 (molded) 矽，因此可能成為汙染來源。該坩鍋應具化學惰性且可於相當長之時間中承受最高達 1500°C 之高溫。

一般市售可得之材料係以石英 (二氧化矽， SiO_2) 所製之坩鍋。該石英材料一般係於冷卻時的相變化 (phase transformation) 期間破裂。因此該石英坩鍋僅能使用一次。來自石英材料之雜質可能擴散進入晶圓材料中，因而降低太陽能電池之電性表現 (electrical performance)。

目前係已嘗試過引進其它材料，尤其係以氮化矽 (Si_3N_4) 作為坩堝之材料。

WO 2007/148986 中係描述一種由稱作「結合氮化物之氮化矽 (nitride bonded silicon nitride)」所製之坩堝。根據此份文件，自含有多於 60 重量%的氮化矽顆粒以及少於 40 重量%之矽顆粒之漿料 (slurry) 形成之材料係形成一坩堝，並於氮氣氛圍 (nitrogen atmosphere) 中加熱之。

WO 2004/016835 係揭露一種藉由乾壓矽顆粒之後並轉化成氮化矽，以用於製造坩堝的方法。

除了這些嘗試外，目前並未成功製造出可重複使用且容許製造高品質錠之氮化矽坩堝。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種能克服習知技術之至少一些缺陷的坩堝，尤其係製造可重複使用之坩堝及/或容許製造具有改良性質之錠的坩堝。

【實施方式】

此一目的係藉由本發明之方法解決。本發明之方法係一種用於製造坩堝之方法，其係包含以下步驟：

- 製備一固體及液體之漿料，所述固體係由以下成分組成：

矽金屬粉末；

最高達 25 重量%之碳化矽 (SiC) 粉末；

最高達 10 重量%之氮化矽 (SiN)；

最高達 0.5 重量%之一催化劑；

最高達1重量%之一黏合劑；

- 使該漿料形成一坩堝之生坯 (green body)；
- 於一視需要包含一惰性氣體之氮氣氛圍中加熱該生坯，使矽至少部分地反應成氮化矽。

根據本發明，係於第一步驟中製備一漿料。該漿料係包含固體及液體。該材料中之固體至少 60 重量%，較佳為至少 75 重量%，係矽金屬粉末（顆粒）。自固體與液體之混合物中，該固體可藉由在正常壓力及 250°C 之溫度下於開放式配置中加熱該混合物 24 小時而回收。從而得到之固體中，至少 60 重量%係矽金屬粉末。根據本發明之矽金屬粉末係一銀灰色或暗灰色之具金屬光澤的粉末。其可以不同顆粒尺寸由多家公司購得。根據本發明之粉末係具有最高達 500 微米之顆粒尺寸的材料。

於部分實施態樣中，使用小於 100 微米或小於 45 微米之顆粒尺寸係有用的。也可使用不同顆粒尺寸之矽粉末或併用其它成分。

根據本發明，該矽金屬粉末係與一液體結合。較佳之液體係水，但也可使用有機溶劑或有機溶劑與水之混合物。

一般係提供顆粒尺寸範圍如 0 至 100 微米或 0 至 45 微米之顆粒。於該等情況中，分別係具有顆粒尺寸為 100 微米或更小、或 45 微米或更小之顆粒。

於一實施態樣中，該顆粒尺寸係以中值 (median) 顆粒尺寸為基準而決定。於本情況中，係根據 ISO 9276-5 分析顆粒尺寸分布。

該質量 (mass) 中值顆粒尺寸係將該顆粒分為兩半：50% 之質量的顆粒係較大者，而 50% 之質量的顆粒係較小者。此亦稱為 d50。

於此情況中，該平均質量 (mean mass) 顆粒尺寸直徑較佳應係

介於 15 及 75 微米之間。

於另一實施態樣中，具有最高出現率 (occurrence) 之顆粒尺寸範圍係用於表示一顆粒尺寸分布之特徵。此亦稱為「眾數 (mode)」。

較佳之眾數顆粒尺寸係 15 至 75 微米。

該整體顆粒尺寸分布係藉由混合至少二種不同之顆粒尺寸分布而變成至少為雙峰分布。此分布係尤其較佳的。於一雙峰分布之混合物中，係有二種出現頻率高於鄰近顆粒尺寸之顆粒直徑。

於部分實施態樣中，該形成生坯之漿料係額外包含碳化矽 (SiC) 粉末。若碳化矽粉末存在，則其係以該固體之至少 1 重量%，較佳為至少 5 重量%之量存在。於部分實施態樣中，最高達 10 重量%、或最高達 15 重量%、或最高達 20 重量%、或最高達 25 重量%之該固體係碳化矽粉末。

碳化矽之存在係進一步增加導熱度 (thermal conductivity)。

於部分實施態樣中，該混合物係另外包含一催化劑。已發現於該固體中最高達約 0.5 重量%之量係足夠的。一較佳之催化劑係氧化亞鐵 (FeO)。

於其它實施態樣中，該材料係包含一黏合劑。黏合劑有助於穩定該生坯。該混合物中佔 1.0 重量%之黏合劑的量一般係足夠的。合適的黏合劑係如含水聚合物分散體。

任何有機材料係於早期燒成 (firing) 階段即燃盡之材料，且不存在於最終之坩堝中。

形成生坯之該材料亦可包含氮化矽。較佳係不使用氮化矽製造生坯。以該固體材料計，於該固體材料中之氮化矽含量應不超過 10 重量%，較佳為不超過 5 重量%，且更佳為不超過 1 重量%。

可使用球磨機 (ball mill) 混合該材料。可使用氮化矽球作為一研磨介質 (media)。

該材料係用於形成一用於矽結晶之坩堝的生坯。坩堝係可承受高溫 (高於 1000°C) 之容器。其係具有一大開口之杯狀造型。其係具有包含圓形、矩形等形狀之多種不同形狀。形成該生坯之實施態樣係滑鑄法 (slip casting)、壓鑄法 (press casting)、凍鑄法 (freeze casting)、及膠鑄法 (gel casting) 等方法。

此處所用之「生坯」係自該漿料製備之一塑形物件。其係包含固體、液體與視需要之有機材料且具延展性。

於一實施態樣中，係使用一模具 (mould) 使該漿料形成一坩堝。一具有該坩堝外表部分 (exterior proportion) 之模具係以本發明之材料填入，且其內表面係藉由將一柱塞 (plunger) 壓入該材料中而形成。

於其它實施態樣中，係可藉由製造平面元件 (flat element) 而形成一坩堝之部分 (piece)。該等元件係可形成或剪裁成各種形狀。此係允許數種元件組合形成一坩堝之壁與底部。為確保該坩堝之堅固性 (tightness)，可使用來自漿料的其它材料填入此一組合式生坯之邊緣。

於一較佳之實施態樣中，該漿料係容許於塑形後在室溫下進行短時間的乾燥。如此可穩定該生坯。於下一步驟中，該生坯係於氮氣氛圍中加熱。係可例如於一窯中進行加熱。該窯之溫度係緩慢上升。係於包含氮氣、視需要併用惰性氣體之氛圍中進行加熱。該惰性氣體一般係氬氣 (argon) 或氦氣 (helium)。當該窯之溫度達到約 1000°C 時，矽金屬即係開始轉化為氮化矽。根據窯種類的

不同，可藉由該窯內之壓力下降觀察到此一現象。

於較佳之實施態樣中，該加熱步驟之溫度係升高至至少約 1050°C，較佳高於 1250°C，且更佳高於 1400°C。

根據該坩堝壁的厚度，矽金屬轉化成氮化矽係須要充分的時間。一般係於數日內進行轉化。

於較佳之實施態樣中，係於溫度高於 1000°C 下進行加熱至少 3 天的時間。一般而言，於溫度高於 1000°C 下加熱最高達 10 天，較佳為最高達 14 天係充分的。因矽轉化為氮化矽為放熱反應，因此控制氮氣之溫度與壓力以避免可能造成矽外融 (out melting) 之產物的過度加熱情形是很重要的。

為達到氮化矽之轉化，於加熱步驟中維持氮氣氛圍係重要的。一般而言，該包含氮氣與視需要之惰性氣體之氛圍的壓力係介於 200 至 1400 毫巴。較佳地，於加熱步驟期間，氮氣之分壓為至少 100 毫巴。

另人驚訝的是，以本發明方法而得到之坩堝係具有優異之性質。與其它坩堝相比，其係具有範圍為 14 至 25% 的非常低之孔隙度 (porosity) (根據 ASTM C-20 測量其視孔隙度 (apparent porosity))。此與 WO 2004/016835 中揭露之 40 至 60% 之孔隙度係有明顯區隔。

坩堝亦具有範圍為 2.3 至 2.6 公斤/公升之高密度，較習知技術中之氮化矽坩堝為高。較佳之密度係 2.4 公斤/公升或更高、2.45 公斤/公升或更高、或 2.5 公斤/公升或更高。

WO 2004/016835 A1 係揭露密度僅為 1.85 公斤/公升之坩堝。

已觀察到當使用本發明之坩堝時，可製造優異品質之錠。材料

之耐熱震性 (thermal shock resistance) 可根據以下方程式估算：

$$R_s = (\lambda * \sigma_f) / (a * E)$$

其中

R_s = 耐熱震性

λ = 導熱係數 (thermal conductivity)

σ_f = 抗彎強度 (flexural strength)

a = 熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion)

E = 彈性係數 (modulus of elasticity)

因該坩堝具有較高抗彎強度與較高導熱係數，本發明之坩堝係具有改良之壽命且可重複使用多次。

本發明之另一實施態樣係一種製造坩堝之方法，其係包含以下步驟：

- 製備一固體及液體之漿料，其中至少60重量%之所述固體係矽金屬粉末；
- 使該漿料形成一坩堝之生坯；
- 於一視需要包含一惰性氣體之氮氣氛圍中加熱該生坯，使矽至少部分地反應成氮化矽。

根據本發明，該最終產物係不包含有機材料，且基本上不含有無機氧之材料，即，其不含如二氧化矽(SiO_2)或氧化鋁(Al_2O_3)等成分。該漿料中之液體或有機材料（如黏合劑）中可存在氧。於該坩堝中係不存在或僅存在極為少量（<0.5 重量%）之無機含氧化合物。

藉由以下非限制性之實施例詳細說明本發明。

實施例 1

以具有顆粒尺寸小於10微米與顆粒尺寸小於45微米（重量比為1：1）之矽粉末、連同約固體重量之25%的水、以及一含水聚合物分散體之黏合劑製備一混合物。

使用該混合物形成板狀元件並於室溫下乾燥約24小時。以噴水式裁剪機（water jet cutter）裁剪必要之尺寸以形成坩堝側壁與底部之元件。該等元件係使用本實施例之漿料固定在一起。加熱該生坯至約600°C歷時6小時，之後緩慢增加溫度至約1050°C直到該窯之壓力降低為止。於燒成過程中使用約500毫巴之氮氣氛圍。於進一步加熱過程中，緩慢增加溫度至1250°C，且最終於後續四天中上升至1400°C。該坩堝之後係於剩餘之24小時中維持在1400°C之溫度。在此過程中，氮氣之分壓係可緩慢增加以達到一控制之反應速率。

實施例 2

混合顆粒尺寸小於45微米之矽金屬粉末與20重量%之具有小於100微米之顆粒尺寸與具有小於10微米之顆粒尺寸（重量比為1：3）之碳化矽粉末。添加25%之水（以固體重量計），並將混合物填入該坩堝之外表面的模具中。藉由將一柱塞壓入該材料以形成內表面。於室溫下乾燥30分鐘後，該生坯可自該模具與柱塞中取出，並根據實施例1之條件燒成。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製造用於矽結晶之坩堝之方法，包含以下步驟：

製備一固體及液體之漿料，所述固體係由以下成分組成：

矽金屬粉末；

最高達 25 重量%之碳化矽 (SiC) 粉末；

最高達 10 重量%之氮化矽 (SiN)；

最高達 0.5 重量%之一催化劑；

最高達 1 重量%之一黏合劑；

使該漿料形成一坩堝之生坯；

於一視需要包含一惰性氣體之氮氣氛圍中加熱該生坯，使矽至少部分地反應成氮化矽。

2. 如請求項 1 之方法，其中該矽金屬粉末之顆粒尺寸的範圍為 0 至 100 微米。
3. 如請求項 1 之方法，其中該矽金屬粉末之顆粒尺寸的範圍為 0 至 45 微米。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中至少 75 重量%之該固體為矽金屬粉末。
5. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該固體包含至多 15 重量%之碳化矽 (SiC) 粉末。
6. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該催化劑為氧化亞鐵 (FeO)，及/或該黏合劑為一含水聚合物分散體。
7. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該惰性氣體係選自氫、氮、及其混合物。
8. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該視需要包含惰性氣

- 體之氮氣氛圍的壓力為 200 至 1400 毫巴。
9. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中係於超過 1050°C 之溫度下進行加熱。
 10. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中係於超過 1250°C 之溫度下進行加熱。
 11. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中係於超過 1400°C 之溫度下進行加熱。
 12. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中係於超過 1000°C 之溫度下進行加熱歷時 3 至 14 天。
 13. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該矽金屬粉末係呈雙峰或多峰之顆粒尺寸分布。
 14. 一種坩堝，其係藉由如請求項 1 至 13 中任一項之方法所獲得。
 15. 如請求項 14 之坩堝，其係具有依據 ASTM C-20 所量測為 14 至 25% 之視孔隙度。
 16. 如請求項 14 或 15 之坩堝，其係具有 2.3 至 2.6 公斤/立方公寸 (kg/dm^3) 之密度。
 17. 一種如請求項 14 至 16 中任一項之坩堝之用途，其係用於矽結晶。
 18. 如請求項 17 之用途，其中矽為單晶。
 19. 如請求項 17 之用途，其中矽為多晶。