

發明專利說明書

PD1071816

(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： 96101077

※ 申請日期： 96.1.11

※IPC 分類： C30B15/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

處理熔融矽用之坩堝

CRUCIBLE FOR THE TREATMENT OF MOLTEN 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 威敏頓佛克路 103 號 200 室

103 Foulk Road, Suite 200, Wilmington, DE 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 2006/1/12 06 447007.3

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：

本發明係關於處理熔融矽用之坩堝，其包括具有界定內部體積之底面和側壁之基本主體。根據本發明，該基本主體包括至少 65 重量%的碳化矽，自 12 至 30 重量%的選自氧化矽或氮化矽之成分。而且，該基本主體至少在界定坩堝的內部體積之表面上包括至少一層氧化矽及/或氮化矽塗層。

與技術現狀之坩堝相反，此種坩堝可使用數次並無明顯降低其物理完整性。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a crucible for the treatment of molten silicon comprising a basic body with a bottom surface and lateral walls defining an inner volume. According to the invention, the basic body comprises at least 65% by weight of silicon carbide, from 12 to 30 % by weight of a constituent selected from silicon oxide or nitride. Moreover, the basic body comprises at least one silicon oxide and/or nitride coating, at least on the surfaces defining the inner volume of the crucible

Contrarily to the state of the art crucibles, such a crucible can be used several times without any visible degradation of its physical integrity.

七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於處理熔融矽用之坩堝，關於製造此種坩堝及關於使用此種坩堝用於處理熔融矽。

現時，高純度矽之需要顯著地增加。應用高純度矽來產生光電伏特能量已廣泛普及。迄今，相繼之能量危機加強該項需要。

【先前技術】

本申請案的目的是關於使用於處理熔融矽之容器。此項處理可包括經由定向凝固或經由自熔融浴中拉製晶體而使矽結晶。該處理亦可包括意欲製造極高純度矽或其合金之一的冶金處理。因此，其可包括目的在除去某些雜質之合金或礦石的冶金處理。

關於此類的應用，眾所周知使用自石英製成之坩堝或使用主要由二氧化矽所組成之其他材料而製成之坩堝（舉例而言，參閱文獻 DE-C-962868）。實際上，因為坩堝的主要成分是形式為其氧化物之一之矽，所以大為減少經由其他化學化合物之污染風險。然而，石英坩堝顯示受熔融矽侵襲之主要缺點，其結果是固化之矽錠趨向於黏著至石英坩堝的壁上。因為石英和矽具有不同之熱膨脹係數，所以在錠內部可能產生非常重要之機械應力而導致結晶缺陷，或產生在坩堝壁上而導致坩堝裂縫。此外，一旦固化之矽錠強力黏附至坩堝壁，事實上，不可能分離出該錠而不損害坩堝或至少嚴重地損壞它。

亦已知石英及某些矽石衍生物在其熱循環期間，歷經結晶相改變。此等結晶相改變在坩堝壁內引發極高之機械應力。此外，彼等亦可引起密度的改變，且同時，壁內部之熱傳導係數的改變，導致向著矽傳送能量或自矽取出能量的均勻性喪失等問題。迄今，此極重要問題尚未發現可在工業上予以實行之解決方式。

而且，在使用的溫度時，石英歷經幾何學改變。此等幾何學改變相當不容易控制，因為處理爐(含熔融矽之容器豎立在其中)必須以完全受控方式加熱被處理之定量的矽。容器壁的任何變形均導致向著矽傳送能量或自矽取出能量的均勻性喪失，其增加在結晶期間矽錠的幾何學喪失。

此問題經由利用碳板，更特別是利用石墨板來強化石英坩堝的外壁予以部分地補救。

由於其相當長時間的優良抗熱應力性，此類碳板，更特別是石墨板被廣泛地使用在所有種類的在高溫時所進行之方法中。舉例而言，在根據 Czochralski 方法，晶體拉製的程序之帶出期間，已使用石墨坩堝來容納鍍浴。然而，迄今，尚不可能使用此類石墨坩堝來處理矽，因為在高溫時，熔融矽侵襲石墨壁而形成碳化矽，其存在與所需要之純度不相容。如上文中所指示，根據目前所使用之技術，在石英坩堝或其他以矽石為基礎之材料的坩堝中進行在高溫時處理矽的不同程，此等坩堝壁已使用碳板，更特別使用石墨板予以增強。

此技術也不是沒有問題。實際上，眾所周知在鄰近熔

融矽浴之氣相影響自熔融矽浴中逸出之矽蒸氣與普遍於爐中之一氧化碳大氣間之平衡形成。同樣關於碳或石墨見到如矽浴中之反應，導致物理和機械等性質之改質。

自包含避免引入除了矽以外之其他成分之相同概念出發，現代技術發展水準中亦已建議使用氮化矽坩堝。因此，文獻 WO-A1-2004/016835 中揭示主要由氮化矽所構成之坩堝。即使此種坩堝的某些性質是令人滿意，其價格使得其目前不能實際使用。此外，據傳此等坩堝亦對於高溫時之變形甚為敏感。

【發明內容】

因此，本發明申請人將供應用於處理熔融矽之容器設定為目標，此容器不會呈現出先前技藝中所見到之缺點。尤其，其令人滿意的是可使用該種坩堝歷一定數目的次數，而其實際完整性並無任何顯著降解。而且，議論中的坩堝之熱傳導係數性質在其使用的過程中不會改變；換言之，該材料對於變形或對於結晶相改變都不敏感。最後，必要的是該種坩堝不是矽污染的來源。

【實施方式】

本發明申請人證實使用根據申請專利範圍第 1 項之坩堝能達到此等目標和其他目標。因此，此類坩堝包括具有界定內部體積之底面和側壁之基本主體，主要係由碳化矽所構成（至少 65 重量%的材料）。實際上，出人意外的是用於處理熔融矽之坩堝可以從主要由碳化矽構成之材料予以製成。實際上，截至目前為止，熟習技藝之人士總是試圖

避免碳化矽的存在，在處理熔融矽之任何程序中，有被視為一種問題。

反之，本發明申請人證明：包含主要碳化矽所構成之基本主體的坩堝並不呈現出使用傳統坩堝所見到之缺點。尤其，該事實：基本主體的主要成分包含顯示意義明確的結晶相之碳化矽，在處理熔融矽的溫度時，它並不歷經相轉變，容許抑制使用傳統坩堝所見到之傳送/取出能量的均勻性喪失之問題。此外，碳化矽在此等溫度時不具有塑性相，而因此不歷經變形。

由於此等優良性質，此種坩堝可再次使用歷有效數目之次數，而傳統坩堝在每次使用後必須置換。非常出人意料以外的是，對於此問題的解決明確地來自使用直到目前被認為是問題之源的材料。

形成坩堝基本主體之材料另外包含 12 至 30 重量%的選自氧化矽或氮化矽之一或多種成分。形成基本主體之其餘材料可包括至多 13 重量%的一或數種其他成分例如黏結劑(化學、水凝或其他)，在成形和硬化之前，組成物的流度之調節劑等。

可將選自氧化矽或氮化矽之成分引入使用以形成基本主體之組成物中或可以金屬矽的形式引入，在硬化坩堝期間其可被氧化或氮化。因此，硬化條件(氮化或氧化大氣)將根據所需要之組成予以選擇。應特別提及：在成形和硬化以及結合效應之前，氧化矽對於組成物的流度亦可具有影響，特別當將此化合物以煨燒二氧化矽的形式被引入時

。此情況中，顯然，它僅一次被計及(在 12 至 30 重量 % 的選自氧化矽及 / 或氮化矽之一或多成分中)。

爲了改變坩堝的熱性質，亦可引入其他黏度調節劑。爲了在其成形期間變更流動的效應以及在硬化後之結合效應，加成細反應性礬土粒子(顆粒大小小於或等於 200 μm)是特別有利。

可被使用之其他黏結劑，舉例而言，包括有機樹脂(在硬化之後，留下含碳之殘渣)、氧化鎂和鋁酸鈣及 / 或矽酸鈣。根據一有利之實施例，該黏結係由在原處形成氮化矽或氧化矽型鍵予以產生。此種黏結係由調整製品的硬化條件、及特別是製品的硬化大氣而容易獲得。

此外，現已確定必須提供坩堝內壁以如所述之該型氮化矽的塗層，舉例而言，WO-A1-2004053207 中所述，或提供歐洲專利申請案 05447224.6 中所述之該型氧化矽塗層，或其組合，舉例而言，如歐洲專利申請案 05076520 或文獻 WO-A1-2005/106084 中所揭示者。通常，使用氧化物型塗層有利於單晶的矽結晶和氮化物型塗層有利於矽的多晶結晶。應特別述及：該塗層可在包含矽之原坩堝的硬化期間予以產生(舉例而言，氮化大氣中之硬化可產生氮化矽的表面塗層，而氧化大氣中之硬化可產生氧化矽型的表面塗層)。

根據本發明，將基本主體黏結。如上文所示，該黏結劑可爲水凝黏結劑(舉例而言，矽酸鈣或鋁酸鈣)因此形成水泥狀組成物，或是化學黏結劑(舉例而言，矽酸鎂)，

或無膠合劑型黏結劑(舉例而言，凝膠、原矽酸鹽等)，亦或是經由反應性結合所產生之鍵(碳鍵、氮化硬化等)。

有利地，碳化矽係根據意義明確之顆粒分佈而使用。特別，其較佳者為較粗粒分率由碳化矽所構成以便提供由粗粒所構成之碳化矽矩陣其中氮化矽或氧化矽的較細粒可存在。因此，大部分的碳化矽較佳由具有大於 $200\mu\text{m}$ 粒子大小之粒所構成而氧化矽、氮化矽及/或金屬矽粒較佳以具有小於 $10\mu\text{m}$ 粒子大小的粒形式被引入。

下列實例舉例說明本發明之數種具體實施例。下表 1 中，提供構成用於處理熔融矽石之坩堝的基本主體之根據本發明材料的數例。此表中，第一欄指示成分的性質，2 至 13 欄指示不同成分的重量百分比。實例 A1、A2、C1、C2、E1 和 E2 舉例說明水凝黏結劑的數種變體。實例 A 至 F 舉例說明化學或反應性結合之不同變體。

坩堝自此等材料製成而其內壁使用氮化矽或氧化矽型塗層予以覆蓋。在此等坩堝的每一者中實施相同數量的矽之結晶。因此，現已見到：在矽結晶期間沒有一個此等坩堝受到損壞，使得彼等可立即在另外結晶操作中再次使用，而不須任何修理步驟。

表 1

	A1	A2	A	B	C1	C2	C	D	E1	E2	E	F
碳化矽	25	25	25	25	20	20	20	20	25	25	25	22
0.2-1mm	20	20	20	20	30	30	30	25	25	25	25	25
<.025mm	30	30	30	30	30	30	30	30	20	20	20	20
總碳化矽	75	75	75	75	80	80	80	75	70	70	70	67
氮化矽	17	15	17	10	15	8	18		25	10	25	17
氧化矽	5	8	5	5	4	4	12		6			10
總氮化物和氧化物	22	23	22	15	15	12	18	12	25	16	25	27
礬土	1		2	8	3	3	9		2	11	3	2
鋁酸鈣	2	2			5	5			3	3		
氧化鎂			1				2				2	1
碳				2			4					3
總其他者	3	2	3	10	5	8	2	13	5	14	5	6
總量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

第 96101077 號「處理熔融矽用之坩堝」專利案

十、申請專利範圍：

1. 一種用於處理熔融矽之坩堝，包括具有界定內部體積之底面和側壁之基本主體，該基本主體包括：
 - 至少 65 重量%的碳化矽；
 - 自 12 至 30 重量%的選自氧化矽或氮化矽之成分，該基本主體至少在界定坩堝的內部體積之表面上進一步包括至少一層氧化矽及/或氮化矽塗層。
2. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中該基本主體進一步包括至多 13 重量%之選自碳、氧化鎂、氧化鋁、矽酸鈣及/或鋁酸鈣的一(或多種)其他成分。
3. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中氧化矽層係存在於表面塗層與界定坩堝的內部體積之表面的壁之間。
4. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中氧化矽層係存在於基本主體壁的表面上，在與界定內部體積之面相對之該側上。
5. 如申請專利範圍第 1 項之坩堝，其中至少 50 重量%的碳化矽粒具有大於 200 μm 之粒子大小。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之坩堝，其中氧化矽或氮化矽粒具有小於 10 μm 之粒子大小。
7. 一種用於製造處理熔融矽用之坩堝之方法，該坩堝包括具有界定內部體積之底面和側壁的基本主體，該基本主體包括至少 65 重量%的碳化矽，自 12 至 30 重量%的選自氧化矽或氮化矽之成分，且至少在界定坩堝的內部體

積之表面上進一步包括至少一層氧化矽及/或氮化矽塗層，此方法包括下列步驟：

a) 成形具有界定內部體積之底面和側壁之基本主體；

b) 乾燥該基本主體；

c) 硬化該基本主體；及

d) 至少在界定坩堝的內部體積之表面上形成氧化矽及/或氮化矽塗層。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中步驟 c) 和 d) 係藉由在氧化或氮化之大氣中硬化該基本主體予以同時進行。

9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中形成塗層之步驟 (d) 包括在硬化基本主體的步驟前，施加塗層。

10. 一種坩堝之用途，該坩堝包括具有界定內部體積之底面和側壁的基本主體，該基本主體包括至少 65 重量%的碳化矽，自 12 至 30 重量%的選自氧化矽或氮化矽之成分，且至少在界定坩堝的內部體積之表面上進一步包括至少一層氧化矽及/或氮化矽塗層，其中該坩堝係用於處理熔融矽。