

明 細 書

発明の名称：

スラリー用窒化珪素粉末とその製造方法、離型材用窒化珪素粉末スラリーとその製造方法、離型材用窒化珪素粉末、離型材、および多結晶シリコン casting 用鋳型とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高い光電変換効率の多結晶シリコンインゴットを低コストで製造できる、離型層を形成した多結晶シリコン casting 用鋳型とその製造方法、その離型層を形成するための離型材用窒化珪素粉末スラリーとその製造方法、および、その離型層を構成する離型材に関する。

さらに、その離型材用窒化珪素粉末スラリーを得るための、スラリー用窒化珪素粉末とその製造方法、および、離型材を構成する離型材用窒化珪素粉末に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池を形成するための半導体基板の一種として多結晶シリコンが広く用いられ、その生産量は年々増加している。このような多結晶シリコンは、通常、石英製または分割可能な黒鉛製の鋳型に、熔融シリコンを注湯して凝固させる方法、または鋳型内に収容したシリコン原料を熔融し凝固させる方法によって製造されている。近年、特に、低価格の多結晶シリコン基板が求められており、こうした要求を満足するためには、多結晶シリコンインゴットの低コスト化が必要である。そして、そのためには、多結晶シリコンインゴットを高い歩留まりで製造できる鋳型を低コストで製造できる技術開発が重要である。

[0003] 多結晶シリコンインゴットを高い歩留まりで製造するには、多結晶シリコンインゴットの鋳型からの離型性が良く、離型時に多結晶シリコンインゴットの欠けなどが発生しないことが必要である。通常、多結晶シリコン casting 用鋳型の内表面には、多結晶シリコンインゴットの鋳型からの離型性を高める

目的、および鋳型から多結晶シリコンインゴットへの不純物の混入を抑制する目的で、離型層が形成されている。したがって、多結晶シリコンインゴットの鋳型からの離型性を良くするためには、離型性の良い緻密な離型層を鋳型の内表面に形成することが必要である。また、離型性の良い緻密な離型層を鋳型の内表面に形成すると同時に、低コストなプロセスで離型層を鋳型に形成することが必要である。この離型層の材料（離型材）としては、一般に、融点が高く、シリコンインゴットへの汚染が少ないという特徴から、窒化珪素、炭化珪素、酸化珪素などの高純度粉末や、それらの混合粉末が用いられており、これら粉末からなる離型材や、離型材を鋳型表面に被覆して離型層を形成させる方法、離型層が形成された鋳型を用いたシリコンインゴットの製造方法について、従来より多くの研究開発がなされている。

[0004] 例えば、特許文献1には、窒化珪素粉末を大気下700～1300℃で表面酸化処理し、平均粒子径20μm程度の二酸化珪素を混合した後、バインダーであるポリビニルアルコール（以下、PVAと記載することがある。）水溶液を加えて混練して坯土状にし、更にバインダー水溶液を滴下して製造したスラリーを鋳型に塗布し、160～260℃で熱処理（乾燥）する工程を10回繰り返すシリコンインゴット製造用鋳型の製造方法が開示されている。

[0005] 特許文献2には、黒鉛坩堝に収容した非晶質窒化珪素粉末を焼成して得られた、平均粒子径が異なる窒化珪素粉末を配合したスラリーを、鋳型に塗布し、乾燥した後に大気下の1100℃で焼成する多結晶シリコン鋳造用鋳型の製造方法が開示されている。そして、特許文献2には、鋳型側に粒子径が小さい窒化珪素粒子の割合が大きく、熔融シリコン側に粒子径が大きい窒化珪素粒子の割合が大きい離型層を形成することで、多結晶シリコンインゴットと鋳型表面との固着や、多結晶シリコンインゴットを離型する際の欠け、破損の発生を抑えて、品質の高いシリコンインゴットを高い歩留まりで得ることができる」と記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-195675号公報

特許文献2：国際公開第2012/090541号

特許文献3：特開平9-156912号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1記載の鋳型の製造方法は、窒化珪素粉末を予め700～1300℃の高温の大气中で熱処理する工程、窒化珪素粉末と二酸化珪素とを混合する工程、得られた混合粉末にバインダー水溶液を添加して混練する工程、更にそれを希釈してスラリーを調製する工程等、多くの工程を必要としている。窒化珪素粉末を酸化処理するための設備が必要であり、また煩雑な工程が多く、鋳型の製造コストは高くなる。また、離型材塗布後の熱処理温度を300℃以下としているが、その温度では、離型層からバインダーに由来するC（炭素）を除去することは困難なので、離型層から熔融シリコンにC（炭素）が混入し、多結晶シリコンインゴットに不純物として残存する。このような多結晶シリコンインゴットを基板として適用しても、太陽電池の光電変換効率は高くない。C（炭素）の含有量が少ない多結晶シリコンインゴットを得るためには、離型材塗布後の熱処理温度を高くする必要があり、さらに多結晶シリコンインゴットの製造コストは高くなる。

[0008] また、特許文献2記載の鋳型の製造方法は、平均粒子径が大きい窒化珪素粉末と平均粒子径が小さい窒化珪素粉末との混合工程と、高温（1100℃）の離型層焼き付け処理工程を必要としている。時間を要する混合工程と、離型層焼き付けのための高温熱処理装置が必要であり、この鋳型の製造方法も、低コストな方法とは言えない。更に、窒化珪素粉末の平均粒子径を調製するためには、窒化珪素粉末製造の焼成工程において原料の充填方法を変えて充填量を調節する必要があるので、窒化珪素粉末の生産性も悪くなる傾向がある。また、この離型材用の窒化珪素粉末は、黒鉛坩堝に原料の非晶質Si-N（-H）系化合物粉末を入れて焼成する方法で得られる窒化珪素粉末

であるので、黒鉛坩堝に不可避免的に存在するFe（鉄）が窒化珪素粉末に混入して、得られる窒化珪素粉末はFe（鉄）を一定量は含有する。このような窒化珪素粉末からなる離型層が内表面に形成された鋳型からは熔融シリコンにFe（鉄）が混入しやすいので、得られる多結晶シリコンインゴットからは光電変換効率が高い基板を得ることが難しいという問題もある。

[0009] 本発明は、上記のような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、多結晶シリコンインゴットの離型性が良好で、多結晶シリコンインゴット鋳造後も鋳型への密着性が良好な離型層を、バインダー等の添加剤を用いる必要なく、しかも焼き付け工程を経る必要なく、多結晶シリコン鋳造用鋳型に形成できる離型材用窒化珪素粉末スラリーとその製造方法、離型材用窒化珪素粉末、離型材、およびその離型材用窒化珪素粉末スラリーを得るためのスラリー用窒化珪素粉末とその製造方法、ならびに多結晶シリコンインゴットの離型性が良好な多結晶シリコン鋳造用鋳型およびその低コスト製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] そこで、本発明者らは、上記問題を解決するために、多結晶シリコンインゴットを歩留まり良く低コストで製造できる多結晶シリコン鋳造用鋳型の離型層を形成させるための窒化珪素粉末について、鋭意研究を重ねた結果、特定の非晶質窒化珪素を含む、特定の比表面積および酸化度合い（酸素含有量）の窒化珪素粉末が、上記問題点を解決するのに適した窒化珪素粉末であることを見出した。

[0011] また、本発明者らは、上記窒化珪素粉末を含有したスラリーは、塗布後に鋳型への焼き付け工程を経ることなく、緻密で強固な離型層を形成できると、しかも、上記スラリーを水分散し乾燥させた特定の酸化度合い（酸素含有量）の窒化珪素粉末を多結晶シリコン鋳造用鋳型の離型材として用いると、バインダー等の添加剤を添加しないにもかかわらず鋳型への離型層の密着性が高いこと、および多結晶シリコンインゴットと鋳型表面との離型性の良い離型層を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0012] すなわち、本発明は、多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層形成用スラリーに用いる窒化珪素粉末であって、比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、非晶質窒化珪素の割合が $1.0 \sim 25.0$ 質量%であり、酸素含有量が $0.6 \sim 2.5$ 質量%であることを特徴とするスラリー用窒化珪素粉末に関するものである。
- [0013] また、本発明は、前記スラリー用窒化珪素粉末と水とを混合して得られたことを特徴とする離型材用窒化珪素粉末スラリーに関する。
- [0014] また、本発明は、前記スラリー用窒化珪素粉末と水とを混合してスラリー化させ、その後該スラリーを乾燥させて得られた窒化珪素粉末であって、酸素含有量が $0.7 \sim 5.0$ 質量%であることを特徴とする離型材用窒化珪素粉末に関する。
- [0015] また、本発明は、多結晶シリコン鑄造用鑄型に形成される離型層を構成する離型材であって、前記離型材用窒化珪素粉末を含有することを特徴とする離型材に関する。
- [0016] また、本発明は、前記離型材から構成される離型層を鑄型の内表面に形成した多結晶シリコン鑄造用鑄型に関する。
- [0017] また、本発明は、前記スラリー用窒化珪素粉末を製造する方法であって、含窒素シラン化合物を熱分解して得られる比表面積が $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ である非晶質Si-N(-H)系化合物を窒素ガス、不活性ガスおよび還元性ガスより選択される1以上のガス雰囲気下、ロータリーキルン炉もしくは $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲における昇温速度が $10 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{時}$ となるように調整されたバッチ炉またはプッシャー式連続炉を用いて、 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ で熱分解することを特徴とするスラリー用窒化珪素粉末の製造方法に関する。
- [0018] また、本発明は、前記スラリー用窒化珪素粉末と水とを混合することを特徴とする離型材用窒化珪素粉末スラリーの製造方法に関する。
- [0019] また、本発明は、前記スラリー用窒化珪素粉末と水とを混合してスラリーを形成するスラリー形成工程と、該スラリーを多結晶シリコン鑄造用鑄型表

面に塗布するスラリー塗布工程と、該鋳型表面に塗布された前記スラリーを乾燥させ、離型層を形成する離型層形成工程とを備えることを特徴とする多結晶シリコン鋳造用鋳型の製造方法に関する。

発明の効果

[0020] 本発明のスラリー用窒化珪素粉末を含む離型材用窒化珪素粉末スラリーを用いて多結晶シリコン鋳造用鋳型の離型層を形成すると、PVA等のバインダーの添加は不要で、しかもスラリー塗布後の鋳型への焼き付け工程を除くことが可能であり、離型時に多結晶シリコンインゴットの欠けや破損を生じさせない、離型性の良い、緻密で強固な離型層を鋳型の内表面に形成することが可能となる。

[0021] したがって、本発明によれば、多結晶シリコンインゴットの離型性が良好で、多結晶シリコンインゴット鋳造後も鋳型への密着性が良好な離型層を、バインダー等の添加剤を用いる必要なく、しかも焼き付け工程を経る必要なく多結晶シリコン鋳造用鋳型に形成できる離型材用窒化珪素粉末スラリーとその製造方法、離型材用窒化珪素粉末、離型材、およびその離型材用窒化珪素粉末スラリーを得るためのスラリー用窒化珪素粉末とその製造方法、ならびに多結晶シリコンインゴットの離型性が良好な多結晶シリコン鋳造用鋳型およびその低コスト製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]実施例5で使用した非晶質窒化珪素を含む窒化珪素粉末のTEM像である。

[図2]比較例4で使用した非晶質窒化珪素割合の多い窒化珪素粉末のTEM像である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明に係る多結晶シリコン鋳造用鋳型は、本発明のスラリー用窒化珪素粉末と水とを混合してスラリーを形成するスラリー形成工程と、該スラリーを多結晶シリコン鋳造用鋳型表面に塗布するスラリー塗布工程と、該鋳型表面に塗布された前記スラリーを乾燥させ、離型層を形成する離型層形成工程

とを備えた製造方法により得られる。

[0024] 本発明において、離型材用窒化珪素粉末は、本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水と混合しスラリー化させ、その後スラリーを乾燥させることで、スラリーに含まれる窒化珪素粉末が酸化されたものである。すなわち、本発明においては、酸化した後の窒化珪素粉末は、スラリー用窒化珪素粉末と区別して離型材用窒化珪素粉末と定義する。離型材用窒化珪素粉末は、スラリーを鋳型の表面に塗布して乾燥し、離型層を形成したときの、離型層を構成する窒化珪素粉末でもある。本発明の離型材用窒化珪素粉末は、酸素含有量が0.7～5.0質量%であり、多結晶シリコンインゴットを低コストで製造できる多結晶シリコン鋳造用鋳型の離型材として有用な窒化珪素粉末である。

[0025] また、本発明においては、スラリー用窒化珪素粉末を水と混合したスラリーは、離型材用窒化珪素粉末スラリーと定義する。本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水と混合し、離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造し、該離型材用窒化珪素粉末スラリーを離型層形成に用いると、スラリー塗布後の焼き付けが不要となり、しかも密着性と離型性に優れた離型層を有する本発明の多結晶シリコン鋳造用鋳型を製造することができる。

[0026] (スラリー用窒化珪素粉末)

まず、本発明のスラリー用窒化珪素粉末について説明する。

[0027] 本発明のスラリー用窒化珪素粉末は、多結晶シリコン鋳造用鋳型の離型層形成に用いる離型材用窒化珪素粉末スラリーを得るための窒化珪素粉末であって、比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、非晶質窒化珪素の割合が1.0～25.0質量%であり、酸素含有量が0.6～2.5質量%の範囲である窒化珪素粉末である。

[0028] 本発明のスラリー用窒化珪素粉末の比表面積は $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ を下回ると、離型層を形成したときに窒化珪素粉末粒子と鋳型および窒化珪素粒子同士の密着性が低下する。また、非晶質窒化珪素割合が1.0質量%未満となり、窒化珪素粉末の酸素含有量が0.6質

量%を下回る。すると、水と混合して離型材用窒化珪素粉末スラリーにし、鋳型に塗布し乾燥した後の離型層を構成する窒化珪素粉末の酸素含有量が0.7質量%を下回る。

[0029] 一方、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、水中で酸化し易い超微細な非晶質窒化珪素粒子を含む非晶質窒化珪素割合が25.0質量%を超える。非晶質窒化珪素割合が25.0質量%を超えると、窒化珪素粉末の酸素含有量が2.5質量%を超え、また、水と混合して離型材用窒化珪素粉末スラリーにし、鋳型に塗布し乾燥した後の離型層を構成する窒化珪素粉末の酸素含有量が5.0質量%を超える。

[0030] 本発明のスラリー用窒化珪素粉末は、非晶質窒化珪素の割合が1.0～25.0質量%の範囲である。非晶質窒化珪素は、非晶質窒化珪素粒子としてのみならず、結晶質窒化珪素粒子表面にも偏在している。例えば、比表面積 $=10\text{ m}^2/\text{g}$ の窒化珪素粉末の一次粒子の平均直径は、約2000オングストロームであり、その表面には、数オングストロームの僅かな厚みの非晶質窒化珪素層が存在していることが透過型電子顕微鏡（TEM）で確認できる。この非晶質窒化珪素層は、大気下で酸化し、最表面の酸化珪素層から酸窒化珪素層、更には窒化珪素層へと傾斜して結晶質層へと繋がって存在する。非晶質窒化珪素層は、数オングストロームと極めて薄い、鋳型が石英（ SiO_2 ）製である場合には、特に、窒化珪素離型層の鋳型への密着性を高めるために重要な働きをする。スラリー用窒化珪素粉末が水と混合されてスラリー化されると、窒化珪素粒子の表面には $\text{Si}-\text{OH}$ 基が生成する。このスラリーが鋳型表面に塗布され、乾燥すると、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基が脱水されて、窒化珪素粒子間や、窒化珪素粒子と鋳型表面との間に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が形成される。これにより、窒化珪素粒子間や、窒化珪素粒子と鋳型表面との間の密着性が高まり、例えばスラリー塗布後に鋳型への高温の焼き付け処理を行わず、30～120℃で乾燥させるのみであっても、鋳型表面に強固な窒化珪素の離型層が形成される。しかしながら、窒化珪素粉末中の非晶質窒化珪素割合が1.0質量%を下回ると、その密着効果は限定的となり、400℃

程度に焼き付け温度を下げるだけの効果に止まる。従って、塗布後、離型層は、乾燥のみでは離型層と鋳型表面との密着性および離型層内の窒化珪素粒子同士の密着性が低く、鋳型表面から剥離し易いため、良好なシリコン鋳造用鋳型を製造することは出来ない。

[0031] 一方、スラリー用窒化珪素粉末の非晶質窒化珪素の割合が25.0質量%を超えた場合には、離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造したときに、超微粒の非晶質窒化珪素の酸化が進む。すると、分解発生するアンモニウムイオンによりスラリーのpHが塩基性となることでゲル化が進み、スラリー塗布後の離型層の乾燥に時間を要する。しかも、乾燥後の離型層は、薄片状に剥離し易くなるとともに、離型層の酸化珪素の割合が多く、離型層とシリコン融液との濡れ性が増すことで、シリコンインゴットと鋳型表面との固着や、凝固したシリコンインゴットを離型する際の欠け、破損が発生して、多結晶シリコンインゴットの割れにより歩留まりが低下する。

[0032] 本発明のスラリー用窒化珪素粉末は、酸素含有量が0.6～2.5質量%の範囲である。酸素含有量が0.6質量%を下回ると、水と混合して離型材用窒化珪素粉末スラリーにし、鋳型に塗布し乾燥した後の離型層を構成する窒化珪素粉末の酸素含有量が0.7質量%を下回る。すると、離型層と鋳型、および離型層内の窒化珪素粒子間の密着性が低下する。そのため、乾燥工程のみでは緻密で密着強度の高い離型層を形成することが困難で、離型層を形成するために高温の焼き付けが必要となり、鋳型本体へのダメージが増すことや、焼き付け温度を高めても離型層の密着性は改善し難いという問題がある。また、そのような離型層を形成した鋳型を用いた場合は、シリコンインゴットと鋳型表面との固着や、凝固したシリコンインゴットを離型する際の欠け、破損が発生して、多結晶シリコンインゴットの割れにより歩留まりが低下する。

[0033] 一方、酸素含有量が2.5質量%を超えると、水と混合して離型材用窒化珪素粉末スラリーにし、鋳型に塗布し乾燥した後の離型層を構成する窒化珪素粉末の酸素含有量が5.0質量%を超える。すると、離型層と溶融したシ

リコン融液との濡れ性が増して、シリコンインゴットと鋳型表面との固着や、凝固したシリコンインゴットを離型する際の欠け、破損が発生して、多結晶シリコンインゴットの割れにより歩留まりが低下する。

[0034] (スラリー用窒化珪素粉末の製造方法)

次に、本発明のスラリー用窒化珪素粉末の製造方法について説明する。

[0035] 本発明では、含窒素シラン化合物を熱分解して得られる非晶質 $\text{Si}-\text{N}$ (—H) 系化合物を窒素ガス、不活性ガスおよび還元性ガスより選択される 1 以上のガス雰囲気下、 $1200\sim1400^\circ\text{C}$ で熱分解焼成することで、非晶質窒化珪素含有量が 1.0～25.0 質量%のスラリー用窒化珪素粉末を得ることができる。詳しくは、本発明のスラリー用窒化珪素粉末は、比表面積が $300\sim800\text{ m}^2/\text{g}$ である非晶質 $\text{Si}-\text{N}$ (—H) 系化合物を、バッチ炉、プッシャー式連続炉またはロータリーキルン炉によって、窒素含有不活性ガス雰囲気下または窒素含有還元性ガス雰囲気下、焼成することにより得ることができる。焼成は、バッチ炉およびプッシャー式連続炉の場合は、 $1100\sim1400^\circ\text{C}$ の温度範囲において $10\sim1000^\circ\text{C}/\text{時}$ 、ロータリーキルン炉の場合は、好ましくは $1500\sim6000^\circ\text{C}/\text{時}$ の昇温速度で加熱し、 $1200\sim1400^\circ\text{C}$ の保持温度で行うことが好ましい。

[0036] 本発明で使用する非晶質 $\text{Si}-\text{N}$ (—H) 系化合物は、シリコンジイミド、シリコンテトラアミド、シリコンクロルイミド等の含窒素シラン化合物の一部または全てを加熱分解して得られる Si 、 N 及び H の各元素を含む非晶質の $\text{Si}-\text{N}$ (—H) 系化合物、または、 Si 及び N を含む非晶質窒化珪素のことであり、以下の組成式 (1) で表される。なお、本発明においては、非晶質 $\text{Si}-\text{N}$ (—H) 系化合物は、以下の組成式 (1) において、 $x=0.5$ で表される $\text{Si}_6\text{N}_1(\text{NH})_{10.5}$ から $x=4$ で表される非晶質窒化珪素までの一連の化合物を総て包含しており、 $x=3$ で表される $\text{Si}_6\text{N}_6(\text{NH})_3$ は、シリコンニトロゲンイミドと呼ばれている。

[0037] $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x} \cdots (1)$

(ただし、式中 $x=0.5\sim4$ であり、組成式には明記しないが、不純物

としてハロゲンを含む化合物を含む場合がある。)

[0038] 本発明において、含窒素シラン化合物としては、シリコンジイミド、シリコンテトラアミド、シリコンクロルイミド等が用いられる。これらの化合物は、以下の組成式(2)で表される。本発明においては、便宜的に、以下の組成式(2)において $y = 8 \sim 12$ で表される含窒素シラン化合物をシリコンジイミドと表記する。

[0039] $\text{Si}_6(\text{NH})_y(\text{NH}_2)_{24-2y} \cdots (2)$

(ただし、式中 $y = 0 \sim 12$ であり、組成式には明記しないが、不純物としてハロゲンを含む化合物を含む場合がある。)

[0040] 本発明における非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物は、公知の方法、例えば、前記含窒素シラン化合物を窒素ガスまたはアンモニアガス雰囲気下に 1200°C 以下の温度で加熱分解する方法、四塩化珪素、四臭化珪素、四六化珪素等のハロゲン化珪素とアンモニアとを高温で反応させる方法等によって製造される。

[0041] 本発明のスラリー用窒化珪素粉末の原料である非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積は、 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ である。非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいと、 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、特に $1150 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲で非常に急激な結晶化反応が起こり、結晶化開始直後に非晶質窒化珪素の割合が 1.0 質量%未満となり易く、熱分解後の非晶質窒化珪素を $1.0 \sim 25.0$ 質量%の割合に調整することが困難となる。また、バッチ炉およびプッシャー式連続炉で用いる焼成容器や、ロータリーキルン炉の炉芯管への結晶化発熱ダメージが大きく製造コストを悪化させる原因となる。一方、非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、僅かな酸素或いは水分を含む雰囲気中でも酸化が進むことで取り扱いが困難となり、結晶化の進行は遅れ、 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ の焼成温度では焼成しても非晶質割合が多く、熱分解後の非晶質窒化珪素の割合を 25.0 質量%以下に調整することが困難となる。

[0042] 比表面積が $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ である非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物

の焼成は、バッチ炉、プッシャー式連続炉またはロータリーキルン炉を用いることができる。なお、ロータリーキルン炉は、一般的なロータリーキルン炉に限られず、例えば内部に攪拌羽を有する構造などであっても、本発明の効果に影響がなければ特に制限なく使用することができる。本発明のスラリー用窒化珪素粉末は、バッチ炉またはプッシャー式連続炉の場合は、窒素含有不活性ガス雰囲気下または窒素含有還元性ガス雰囲気下、前記非晶質 Si-N(-H) 系化合物を 1100~1400℃の温度範囲において 10~1000℃/時の昇温速度で加熱し、1200~1400℃の保持温度で焼成することによって、ロータリーキルン炉の場合は、概ね 1500~6000℃/時の昇温速度で加熱し、1200~1400℃の保持温度で焼成することによって製造できる。バッチ炉およびプッシャー式連続炉の場合、昇温速度は、炉のヒーター能力から、早くても 1200℃/時程度の昇温能力であるが、ロータリーキルン炉の場合は、炉芯管の回転速度と角度およびヒーターゾーンの温度設定により高速昇温が可能である。しかし、概ね 6000℃/時を超えた場合は、炉芯管内の原料への伝熱が悪化し、生焼けの焼成後粉末となり易い傾向がある。

[0043] 比表面積が 300~800 m²/g である非晶質 Si-N(-H) 系化合物を、バッチ炉またはプッシャー式連続炉で焼成する場合は、1100~1400℃の温度範囲において 10~1000℃/時の昇温速度で加熱し、1200~1400℃の保持温度で焼成することで、ロータリーキルン炉で焼成する場合は、概ね 1500~6000℃/時の昇温速度で加熱し、1200~1400℃の保持温度で焼成することで、本発明のスラリー用窒化珪素粉末を製造することができる。そして、それを含有する離型材用窒化珪素粉末スラリーは、塗布後、鋳型への焼き付け工程を経ることなく、離型層と鋳型および離型層内の粒子同士が強固に密着できる離型材用窒化珪素粉末となり、良好なシリコンインゴットの離型性が得られる。

[0044] 比表面積の高い非晶質 Si-N(-H) 系化合物の結晶化の進行は遅く、結晶化過程における核発生量が少なくなることで焼成後粉末の比表面積は低

くなり易い。一方、比表面積の低い非晶質 Si-N (H) 系化合物の結晶化の進行は速く、結晶化過程における核発生量が多くなることで焼成後粉末の比表面積は高くなり易い。

[0045] 焼成がバッチ炉およびプッシャー式連続炉の場合、 $1100 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{時}$ 未満であると、結晶化がゆっくり進行することで、結晶化過程での結晶核発生量が少なく窒化珪素粒子は粗大化し易く、焼成後の比表面積値を $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にすることが難しくなる。また、非晶質窒化珪素も粒子成長して、離型材用窒化珪素粉末スラリーを塗布後、乾燥処理だけでは酸化を受け難い粒子となる。従って、昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{時}$ 未満では、焼成後の非晶質窒化珪素の割合が $1.0 \sim 25.0$ 質量%でも、鋳型に塗布後、乾燥処理だけでは非常に剥離し易く、離型材として適さない。しかも、焼成に要する時間が長く製造コストを悪化させる傾向にある。

[0046] また、 $1100 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における昇温速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{時}$ を越えた場合は、急激な結晶化反応が起こり、結晶化過程での結晶核発生が増加し、焼成後の比表面積値が大きくなり易く、比表面積値を $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすることが難しくなる。また、急激な結晶化に伴い、非晶質窒化珪素割合の調整が難しい。焼成後の非晶質窒化珪素割合を $1.0 \sim 25.0$ 質量%に調整する場合は、結晶化の暴走手前での調整が必要となり、保持温度 1200°C 未満では非晶質窒化珪素割合の多い焼成後粉末となり易い。従って昇温速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{時}$ を越えた場合、離型材用窒化珪素粉末スラリーを塗布後、乾燥処理のみでは、窒化珪素粉末と鋳型、および窒化珪素粒子同士の密着性は高いものの、離型材を塗布乾燥中に薄片状に剥離し易い傾向にある。

[0047] 一方、焼成がロータリーキルン炉の場合、昇温速度は明確ではないが、概ね $1500^{\circ}\text{C}/\text{時}$ 未満の昇温速度の場合では結晶化がゆっくり進行することで、結晶化過程での結晶核発生量が少なく窒化珪素粒子は粗大化し易い。また、概ね $6000^{\circ}\text{C}/\text{時}$ を越えた昇温速度の場合では結晶化は急激に進行し

、結晶化過程でバッチ炉やプッシャー式連続炉の場合に比べ核発生量が多く、焼成後粉末の比表面積は高くなるとともに、結晶化が不十分な生焼けの状態となり易い傾向にある。ロータリーキルン炉の場合は、主に最高保持温度でスラリー用窒化珪素粉末中の非晶質窒化珪素割合を調整することができる。

[0048] バッチ炉、プッシャー式連続炉、およびロータリーキルン炉の焼成温度が1200℃未満の場合は、焼成後の非晶質窒化珪素割合が25.0質量%を上回り、離型材用窒化珪素粉末スラリーを乾燥した後の離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量が5.0質量%を超える。また、焼成温度が1400℃を超える場合、非晶質Si-N(-H)系化合物中の酸素含有量が少ないと、焼成後の非晶質窒化珪素割合が1.0質量%を下回り、離型材用窒化珪素粉末スラリーを乾燥した後の離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量が0.7質量%未満となる。

[0049] 非晶質Si-N(-H)系化合物の比表面積は、その原料となる含窒素シラン化合物の比表面積と、含窒素シラン化合物を加熱分解する際の最高温度で調節できる。含窒素シラン化合物の比表面積を大きくするほど、また前記含窒素シラン化合物の加熱分解時の最高温度を低くするほど、非晶質Si-N(-H)系化合物の比表面積を大きくすることができる。含窒素シラン化合物の比表面積は、含窒素シラン化合物がシリコンジイミドである場合には、例えば特許文献3に示す公知の方法、すなわちハロゲン化珪素と液体アンモニアとを反応させる際のハロゲン化珪素と液体アンモニアとの比率（ハロゲン化珪素／液体アンモニア（体積比））を変化させる方法により調節することができる。前記ハロゲン化珪素／液体アンモニアを大きくすることで含窒素シラン化合物の比表面積を大きくすることができる。

[0050] 一方、スラリー用窒化珪素粉末の酸素含有量は、非晶質Si-N(-H)系化合物の酸素含有量により調整できる。非晶質Si-N(-H)系化合物の酸素含有量は、0.30～1.40質量%が好ましい。非晶質Si-N(-H)系化合物の酸素含有量は、含窒素シラン化合物の酸素量と含窒素シラ

ン化合物を加熱分解する際の雰囲気中の酸素分圧（酸素濃度）を制御することにより調節できる。含窒素シラン化合物の酸素量を少なくするほど、また、前記加熱分解時の雰囲気中の酸素分圧を低くするほど、非晶質Si-N（-H）系化合物の酸素含有量を少なくすることができる。また、含窒素シラン化合物の酸素量を多くするほど、また、前記加熱分解時の雰囲気中の酸素分圧を高くするほど、非晶質Si-N（-H）系化合物の酸素含有量を多くすることができる。含窒素シラン化合物の酸素含有量は、四塩化珪素、四臭化珪素、四沃化珪素等のハロゲン化珪素とアンモニアとを気相で反応させるときには、その反応時の雰囲気ガス中の酸素の濃度で調節でき、前記ハロゲン化珪素と液体アンモニアとを反応させるときには、トルエンなどの有機反応溶媒中の水分量を制御することで調節できる。有機反応溶媒中の水分量を少なくするほど含窒素シラン化合物の酸素含有量を少なくすることができ、有機反応溶媒中の水分量を多くするほど含窒素シラン化合物の酸素含有量を多くすることができる。

[0051] スラリー用窒化珪素粉末の酸素含有量は、原料である非晶質Si-N（-H）系化合物中の酸素含有量により変動する。また、離型材用窒化珪素粉末スラリーを乾燥したときの離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は、スラリー用窒化珪素粉末中の非晶質窒化珪素割合が多い程高くなる。離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量が本発明の範囲内となるようにスラリー用窒化珪素粉末中の非晶質窒化珪素割合を調整することで、塗布後の鑄型への焼き付け工程を不要とすることが可能となる。

[0052] 非晶質Si-N（-H）系化合物は、顆粒状原料に成形してもよい。顆粒状原料に成形すると、嵩密度が上がることで焼成効率を高めることができる。また、同時に流動性が上がり、ロータリーキルン炉での処理能力を高めることができる。また、原料の伝熱状態を改善することもできる。

[0053] （離型材用窒化珪素粉末スラリーおよび離型材用窒化珪素粉末）

本発明の離型材用窒化珪素粉末スラリーは、本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水と混合することにより得ることができるが、本発明のスラリー用窒

化珪素粉末を水のみと混合することが特に好ましい。

本発明の離型材用窒化珪素粉末スラリーにおいて、スラリー用窒化珪素粉末の割合は、スラリー全体に対し、10～60質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましい。

また、本発明の離型材用窒化珪素粉末スラリーは、バインダー等の添加剤を用いる必要がなく、しかも塗布後に鋳型への焼き付け工程が不要で、塗布し乾燥した鋳型は、多結晶シリコンインゴットの離型性が良好で、多結晶シリコンインゴット鋳造後も離型層は鋳型への密着性が良好である。

[0054] 本発明の離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は、離型材用窒化珪素粉末スラリーを鋳型に塗布し乾燥する一連の処理を行った場合の離型層に含まれる窒化珪素粉末の酸素含有量と同等値であり、0.7～5.0質量%である。離型材用窒化珪素粉末スラリーを乾燥させた後の酸素含有量が0.7質量%未満となる離型材用窒化珪素粉末の場合は、離型材用窒化珪素粉末スラリーを鋳型に塗布し乾燥させた場合、離型層と鋳型および離型層粒子間の密着性が悪く、乾燥処理のみでは強固な離型層を鋳型表面に形成できない。また、離型材用窒化珪素粉末スラリーを乾燥させた後の酸素含有量が5.0質量%を超える離型材用窒化珪素粉末の場合は、離型材用窒化珪素粉末スラリーを鋳型に塗布し乾燥させた場合、離型層粒子間および鋳型と離型層の密着性は向上するものの、乾燥中に薄片剥離することが多く、また、離型層とシリコン融液との濡れ性が増すことで、シリコンインゴットと鋳型表面との固着や、凝固したシリコンインゴットを離型する際の欠け、破損が発生して、多結晶シリコンインゴットの割れにより歩留まりが低下する。

[0055] 離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は、以下のようにして求めることができる。即ち、本発明の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、予め30～120℃で加温した気孔率16～26%の坩堝の内表面にスプレー塗布し、30～120℃で乾燥する。乾燥後、鋳型の離型層は、掻き落して酸素含有量を測定できる。酸素含有量は、後述する「スラリー用窒化珪素粉末、離型材用窒化珪素粉末および非晶質Si-N(-H)系化合物の酸素含有量の測定方法

」にて測定することができる。一方、簡便な方法として、鋳型に塗布して離型層を形成することなく、シャーレなどに塗布した離型材用窒化珪素粉末スラリーを30～120℃で乾燥処理を行い、水分含有量が0.5質量%未満となるまで乾燥させた後、酸素含有量を測定する方法で求めることもできる。この簡便な方法で得た離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は、鋳型に離型層を形成して求めた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量と同等値であることを確認した。

[0056] 離型材用窒化珪素粉末スラリーを乾燥させた後の離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は、スラリー用窒化珪素粉末中の非晶質窒化珪素の割合で調整できる。

比表面積が300～800 m²/gである非晶質Si-N(-H)系化合物を、バッチ炉、プッシャー式連続炉またはロータリーキルン炉によって、窒素含有不活性ガス雰囲気下または窒素含有還元性ガス雰囲気下に焼成することにより、非晶質窒化珪素の割合が1.0～25.0質量%であり、酸素含有量が0.6～2.5質量%であるスラリー用窒化珪素粉末を調製でき、そのスラリー用窒化珪素粉末を用いることにより、離型材用窒化珪素粉末スラリー乾燥後の酸素含有量が0.7～5.0質量%となる窒化珪素粉末を調製できる。

焼成は、バッチ炉、プッシャー式連続炉の場合は、1100～1400℃の温度範囲において10～1000℃/時の昇温速度で加熱し、1200～1400℃の保持温度で焼成することが重要である。昇温速度は、バッチ炉では昇温パターンにより、およびプッシャー式連続炉では昇温パターンと焼成容器の搬送速度により設定できる。また、ロータリーキルン炉の場合は、原料粉末および原料顆粒の流動性や安息角によって炉芯管内の滞留時間が変動するため、正確な昇温速度を設定することは難しいが、炉芯管の回転速度と角度およびヒーターゾーンの温度設定を概ね1500～6000℃/時とすることにより、昇温速度を設定できる。

[0057] (離型材)

本発明の多結晶シリコン鑄造用鑄型は、鑄型の内表面に前記離型材用窒化珪素粉末スラリーを塗布し乾燥して得られる離型層を形成した鑄型である。本発明の離型材は、この離型層を構成する材料であり、本発明の離型材用窒化珪素粉末を含有することを特徴とする。

[0058] (多結晶シリコン鑄造用鑄型およびその製造方法)

次に、本発明の多結晶シリコン鑄造用鑄型およびその製造方法について説明する。

[0059] 本発明に係る多結晶シリコン鑄造用鑄型は、本発明のスラリー用窒化珪素粉末、すなわち、比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、非晶質窒化珪素の割合が $1.0 \sim 25.0$ 質量%であり、酸素含有量が $0.6 \sim 2.5$ 質量%である窒化珪素粉末を、水と混合して得られる離型材用窒化珪素粉末スラリーを形成するスラリー形成工程と、得られたスラリーを多結晶シリコン鑄造用鑄型表面に塗布するスラリー塗布工程と、鑄型表面に塗布された前記スラリーを乾燥させ、離型層を形成する離型層形成工程と、を備える製造方法により製造される。

[0060] 本発明の多結晶シリコン鑄造用鑄型の製造方法におけるスラリー形成工程は、本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水と混合してスラリーとする工程である。本発明のスラリー用窒化珪素粉末を用いれば、ポリビニルアルコール(PVA)等のバインダーを使用しなくても鑄型への密着性や強度が十分高い離型層を形成することができるので、本発明に係るスラリー形成工程は、PVA等のバインダーを添加せずに本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水と混合してスラリーとする工程であることが好ましい。また、本発明の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末スラリーは、PVA等のバインダーを添加せずに本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水と混合して得られるスラリーであることが好ましく、本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水のみと混合して得られるスラリーであることが特に好ましい。鑄型に塗布したスラリーは、焼き付け工程を経ないことから、PVA等のバインダーが添加されていると、乾燥後に離型層に残存し、シリコンインゴット製造時に高温下

で気化し、離型層が剥離し易くなるので好ましくない。

[0061] 本発明に係る多結晶シリコン鑄造用鑄型の製造方法において、スラリー形成工程で得られるスラリーは、本発明のスラリー用窒化珪素粉末を水と混合させた離型材用窒化珪素粉末スラリーである。本発明の離型材用窒化珪素粉末スラリーは、所定量のスラリー用窒化珪素粉末を蒸留水とともに容器に入れ、窒化珪素製ボールを充填した振動ミル、ボールミル、ペイントシェーカーなどの混合粉碎機を用いたり、またボールを用いない場合にはパドル翼等の羽のついた攪拌機や、高速自公転式攪拌機を用いて所定時間混合して得られる。

[0062] より詳細には、本発明の離型材用窒化珪素粉末スラリーは、以下のようにして製造する。まず、本発明のスラリー用窒化珪素粉末を、凝集を解すために大気中で解砕する。必要に応じて $10\mu\text{m}$ を越える粗大な凝集粒子を気流分散分級によって取り除くことが好ましい。大気中解砕は、窒化珪素製や鉄球をナイロンでコーティングしたボールを用い、大気流通下、バッチ式或いは連続式の振動ボールミルで行う。次に、解砕したスラリー用窒化珪素粉末をポリエチレン製の容器に収容し、窒化珪素が質量割合で $10\sim 60$ 質量%となるように水を加え、窒化珪素製ボールを充填した振動ミル、ボールミル、ペイントシェーカーなどの混合粉碎機を用いたり、またボールを用いない場合にはパドル翼等の羽のついた攪拌機や、高速自公転式攪拌機を用いて所定時間混合することで、窒化珪素粉末と水とを混合し、離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造する。

[0063] 本発明に係る多結晶シリコン鑄造用鑄型の製造方法において、スラリー塗布工程は、上記離型材用窒化珪素粉末スラリーを粒子の流動性を保ったまま、鑄型の内表面に塗布する工程である。上記離型材用窒化珪素粉末スラリーは、鑄型である気孔率 $16\sim 26\%$ の坩堝の内表面に、スプレーや刷毛もしくはへらを使用して離型材の塗布を行うことが好ましい。離型材用窒化珪素粉末スラリーは、塗布した離型層内での窒化珪素粒子の移動を阻害しない程度で、塗布したスラリーが鑄型から垂れ落ちない程度の流動性を持つことが

好ましい。

[0064] 鋳型に塗布された離型材用窒化珪素粉末スラリーは、鋳型内の細孔による毛管現象の吸水によって、鋳型表面近傍に引き寄せられて、離型層の内側（鋳型側）に離型層が形成される。離型材用窒化珪素粉末スラリーの粘度が500P（ポイズ）以上の場合、離型材用窒化珪素粉末スラリーを塗布した離型層内での窒化珪素粒子の移動速度は遅く、また、離型材用窒化珪素粉末スラリーの粘度が1.5cP（センチポイズ）以下の場合、離型材用窒化珪素粉末スラリーを塗布した離型層は垂れ易く、離型層を保持できない傾向にある。したがって、離型材用窒化珪素粉末スラリーは、粒子の流動性を保て、垂れないスラリー粘度である1.5cPを超えて500P未満に調整することが好ましい。

[0065] 本発明の多結晶シリコン鋳造用鋳型の製造方法における離型層形成工程は、鋳型表面に塗布した離型材用窒化珪素粉末スラリーから水を除去する、すなわち、鋳型表面に塗布した離型材用窒化珪素粉末スラリーを乾燥させる工程であれば良く、例えば、30～120℃で乾燥させる工程である。乾燥は、水分含有量が0.5質量%未満となるまで行うことが好ましい。

[0066] 本発明に係る離型層を有する多結晶シリコン鋳造用鋳型の製造方法において、焼き付け工程は不要である。焼き付け処理を行ってもかまわないが、大気雰囲気下、焼き付け温度が800℃を超えた場合、焼き付け後の離型層の酸素含有量が増加して、離型層とシリコン融液との濡れ性が増し、離型性を悪化させる傾向にある。したがって、仮に焼き付け処理する場合、焼き付け温度は800℃以下が好ましく、400℃以下であることがより好ましい。本発明の窒化珪素粉末スラリーを用いると、PVA等のバインダー添加剤を使用しなくても、また、予め窒化珪素粉末を酸化処理しなくても、乾燥のみ、或いは、このような低温の焼き付けによって鋳型への密着性や強度が十分高い離型層を形成することができる。

[0067] 本発明に係る多結晶シリコン鋳造用鋳型の製造方法によって製造される多結晶シリコン鋳造用鋳型は、本発明のスラリー用窒化珪素粉末、すなわち、

比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、非晶質窒化珪素の割合が $1.0 \sim 25.0$ 質量%であり、酸素含有量が $0.6 \sim 2.5$ 質量%である本発明のスラリー用窒化珪素粉末を含有する離型材用窒化珪素粉末スラリーを塗布して乾燥させた、酸素含有量が $0.7 \sim 5.0$ 質量%である離型材用窒化珪素粉末を含む離型層をその内表面に有する。離型層の厚みは、特に制限されないが、 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0068] 本発明の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層は、緻密で強固な離型層であり、乾燥工程のみ、或いは 800°C 以下の低い温度での焼き付け処理で形成できる。このような離型層を有する多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いることにより、鑄型内壁面へのシリコン融液の浸透を防止でき、鑄型と多結晶シリコンインゴットの離型性を大幅に改善し、多結晶シリコンインゴットを離型する際の欠けや破損の発生を抑えることが可能で、さらに、多結晶シリコンインゴットへの離型層からのコンタミ混入が殆どないので、純度が高く光電変換効率の高い多結晶シリコンインゴットを高い歩留まりで得ることができる。

[0069] 離型層を形成して鑄型とするための坩堝の材料としては、特に限定されないが、通常、石英坩堝や、黒鉛坩堝に内装した石英坩堝等が用いられる。石英坩堝は、材料の非晶質シリカの粒度、坩堝に成形した時の気孔率、坩堝表面の平滑度によって塗布後の離型層の密着性が左右され、また、スラリーの粘度や添加物、塗布後鑄型の焼き付け方法の組み合わせによっても離型層の密着性は左右され、熔融後シリコンインゴットの離型性は大きく変動する。

[0070] (各パラメータの測定方法)

本発明における各パラメータは、以下の方法により測定することができる。

[0071] (非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の組成分析方法)

非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の珪素(Si)含有量は、「JIS R 1603 ファインセラミックス用窒化珪素微粉末の化学分析方法」の「7 全珪素の定量方法」に準拠したICP発光分析により測定し、窒素(N)

含有量は、「JIS R1603 ファインセラミックス用窒化珪素微粉末の化学分析方法」の「8 全窒素の定量方法」に準拠した水蒸気蒸留分離中和滴定法により測定し、また、酸素（O）含有量は、「JIS R1603 ファインセラミックス用窒化珪素微粉末の化学分析方法」の「10 酸素の定量方法」に準拠した不活性ガス融解—二酸化炭素赤外線吸収法により測定した。ただし、非晶質Si—N（—H）系化合物の酸化を抑制するために、ICP発光分析または水蒸気蒸留分離中和滴定法による珪素・窒素含有量測定の場合は、測定のための試料前処理直前までの試料保管時の雰囲気を窒素雰囲気とし、また、赤外線吸収法による酸素含有量測定の場合は、測定直前までの試料保管時及び測定時の雰囲気を窒素雰囲気とした。非晶質Si—N（—H）系化合物の水素（H）含有量は、非晶質Si—N（—H）系化合物の全量より珪素（Si）、窒素（N）及び酸素（O）含有量を除いた残分として、化学量論組成に基き算出して、求めた。以上より、Si、N及びHの比を求めて、非晶質Si—N（—H）系化合物の組成式を決定した。

[0072] （比表面積、粒度分布の測定方法）

本発明に係るスラリー用窒化珪素粉末及び非晶質Si—N（—H）系化合物の比表面積は、Moun tech社製Mac sorbを用いて、窒素ガス吸着によるBET1点法にて測定した。また、粒度分布は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所社製、LA—910）で測定した。

[0073] （スラリー用窒化珪素粉末、離型材用窒化珪素粉末および非晶質Si—N（—H）系化合物の酸素含有量の測定方法）

本発明に係るスラリー用窒化珪素粉末および離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は、「JIS R1603 ファインセラミックス用窒化珪素微粉末の化学分析方法」の「10 酸素の定量方法」に準拠した不活性ガス融解—二酸化炭素赤外線吸収法（LECO社製、TC—136型）で測定した。

[0074] また、本発明に係る非晶質Si—N（—H）系化合物の酸素含有量も、上記と同様に「JIS R1603 ファインセラミックス用窒化珪素微粉末の化学分析方法」の「10 酸素の定量方法」に準拠した不活性ガス融解—

二酸化炭素赤外線吸収法（ＬＥＣＯ社製、ＴＣ－１３６型）で測定したが、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の酸化を抑制するために、測定直前までの試料保管時及び測定時の雰囲気を窒素雰囲気とした。

[0075] （非晶質窒化珪素量の測定方法）

精秤したスラリー用窒化珪素粉末を１．０ＮのＮａＯＨ水溶液に加えて加熱し煮沸した。窒化珪素の分解により発生したＮＨ₃ガスを１％ホウ酸水溶液に吸収させ、吸収液中のＮＨ₃量を０．１Ｎ硫酸標準溶液で滴定した。吸収液中のＮＨ₃量から分解窒素量を算出した。結晶化度は、試料１ｇ当りの分解窒素量と窒化珪素の理論窒素量３９．９４％から、下記の式により算出した。

$$\text{非晶質窒化珪素量（％）} = \text{試料１ｇ当りの分解窒素量（ｇ）} \times 100 / 39.94$$

[0076] （粒子形態観察）

本発明に係る結晶質粒子と非晶質粒子の粒子形態の観察は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により、５万倍画像と１６０万倍画像で行った。

[0077] （多結晶シリコン鑄造用鑄型の評価方法）

本発明の多結晶シリコン鑄造用鑄型について、多結晶シリコンインゴットの離型性と、多結晶シリコンインゴット製造後の離型層の鑄型への密着性を、以下に説明する方法で評価した。

[0078] 多結晶シリコンインゴットの離型性を次のように評価した。多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊せずに鑄型から離型でき、離型層へのシリコンの浸透が目視では全く確認できない場合を○、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊せずに鑄型から離型でき、鑄型へのシリコンの浸透が目視では確認できないものの、離型層へのシリコンの浸透が目視で確認できる場合を△、多結晶シリコンインゴットが鑄型に固着して鑄型を破壊せずには離型できない（この場合は鑄型にシリコンが浸透している）場合を×として評価した。

[0079] また、多結晶シリコンインゴット製造後の離型層の鑄型への密着性を次のように評価した。多結晶シリコンインゴット離型後に離型層の剥離が目視で

は全く確認されない場合を○、多結晶シリコンインゴット離型後に、鋳型側面または鋳型底面の一部が剥離して鋳型表面が露出している場合を△、多結晶シリコンインゴット離型後に、鋳型側面または鋳型底面の少なくともいずれか一面の全面が剥離して鋳型表面が露出している場合を×として評価した。また、多結晶シリコンインゴットが、鋳型を破壊せずに離型できなかった場合には、鋳型を、ハンマーを用いて破壊して、鋳型から多結晶シリコンインゴットを取り外し、鋳型を破壊せずに多結晶シリコンインゴットが鋳型から離型できた場合と同様に、離型層の鋳型への密着性を評価した。

実施例

[0080] 以下では、具体的例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

[0081] (実施例1)

実施例1の窒化珪素粉末を次のように調製した。まず、四塩化珪素濃度が30vol%のトルエンの溶液を液体アンモニアと反応させ、液体アンモニアを用いて洗浄し乾燥することでシリコンジイミド粉末を作製した。次いで、得られたシリコンジイミド粉末をロータリーキルン炉に30kg/時間の速度で供給し、熱分解温度を1200℃、熱分解時に導入するガスを酸素濃度4vol%の空気-窒素混合ガス、その流量をシリコンジイミド粉末1kg当たり80リットル/時間として、供給したシリコンジイミド粉末を加熱分解して、表1に示すように、比表面積が300m²/g、酸素含有量が0.92質量%である非晶質Si-N(-H)系化合物を得た。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物を、窒化珪素焼結体のボールを充填した連続式振動ミルを用いて、50μm以上の粒子径の粗大な凝集粒子を含まない状態まで解砕した。ここで、粒子径とはレーザー回折散乱法により測定した場合の体積法粒度分布の粒子径である。解砕された非晶質Si-N(-H)系化合物を、新東工業株式会社製ブリケットマシンBGS-IV型を用いて、窒素雰囲気下で、厚み6mm×短軸径8mm×長軸径12mm～厚み8mm×短軸径12mm×長軸径18mmのアーモンド状に成形した。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を、窒素雰囲気下、27℃

m角×27cm深さで内部に格子板を挿入し、格子板と格子板の間が4cmの黒鉛製容器に約1.0kg充填し、富士電波工業製高温雰囲気炉を用い、1000℃まで1000℃/時、1000℃から1100℃まで100℃/時、1100℃から1385℃まで83℃/時で昇温し、1385℃で1時間保持焼成後、降温した。取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、窒化珪素焼結体製のボールを充填した連続式振動ミルを用いて解砕することで、表1に示す、比表面積が14.6m²/g、酸素含有量が1.33質量%、非晶質窒化珪素含有量が1.00質量%のスラリー用窒化珪素粉末を得た。次に、得られたスラリー用窒化珪素粉末を、密栓のできるポリエチレン製の容器に収容し、窒化珪素が質量割合で20質量%となるように水を加え、更に、窒化珪素粉末と水とを合わせた質量の2倍の質量の、直径約10mmの窒化珪素焼結体製のボールを同容器内に投入した上で、同容器を振幅5mm、振動数1780cpmの振動ミルに5分間積載して、窒化珪素粉末と水とを混合し、離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。

[0082] 得られた実施例1の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、予め40℃で加温した気孔率16%の5cm角×深さ4cmの石英坩堝の内表面にスプレー塗布し、40℃で乾燥した。以上のスプレー塗布と乾燥を適度な離型層の厚みとなるように繰り返した後、塗布後の離型層の乾燥を完結するために、更に40℃の熱風乾燥を15時間行い、実施例1の多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。実施例1の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5点測定の平均で202μmであった。

なお、これとは別に、離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥した。得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は1.43質量%であった。

[0083] 得られた実施例1の鑄型に、純度99.999%で最大長2~5mmのSi_i顆粒を75g充填し、箱型電気炉を用いて加熱することでSi_i顆粒を鑄型中で融解し、降温して熔融シリコンを凝固させて多結晶シリコンインゴットを得た。大気圧のAr流通下で、1000℃までを3時間、1000℃から

1450℃までを3時間かけて昇温し、1450℃で4時間保持して降温することで、この処理を行った。降温後、鋳型を電気炉から取り出し、多結晶シリコンインゴットを鋳型から取り出し（離型し）、前記「多結晶シリコン鋳造用鋳型の評価方法」で説明する方法で、離型層が形成された多結晶シリコン鋳造用鋳型を評価した。以上の結果を表1に示す。実施例1の鋳型を用いた場合、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鋳型を破壊しなくても鋳型から離型でき、離型層へのシリコンの浸透が目視では全く確認できず、良好であった。また、離型層の鋳型への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に離型層の剥離が目視では全く確認できず良好であった。

[0084] （実施例2～18）

実施例2～18の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を25～35kg/時間、熱分解温度を600～1200℃、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を1～4vol%、ガスの流量をシリコンジイミド粉末1kg当たり30～100リットル/時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表1に示すように比表面積が303～792m²/gで酸素含有量が0.45～1.33質量%の実施例2～18で用いる非晶質Si-N(-H)系化合物を製造した。得られた表1に示す非晶質Si-N(-H)系化合物を、実施例1と同様の方法で解砕し、実施例1と同様の方法で実施例1と同様のアーモンド状に成形した。得られたアーモンド状の非晶質Si-N(-H)系化合物成形物を、窒素雰囲気下で実施例1と同じ黒鉛製容器に充填し、富士電波工業製高温雰囲気炉を用い、1000℃まで1000℃/時、1000℃から1100℃まで100℃/時、1100℃から1210～1400℃まで10～1000℃/時で昇温し、1210～1400℃で1時間保持焼成後、降温して、取り出した。取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例1と同様の方法で解砕することで比表面積5.1～50.0m²/g、酸

素含有量が0.70～2.38質量%、非晶質窒化珪素含有量が1.01～25.0質量%である表1に記載の実施例2～18のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0085] 次いで、得られた実施例2～18のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で実施例2～18の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた実施例2～18の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例1と同様の方法で、実施例1と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例1と同様の方法で乾燥し、実施例1と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた実施例2～18の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5点測定で平均で150～220 μ mの範囲であった。また、得られた実施例2～18の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は0.82～4.93質量%であった。

[0086] 実施例2～18の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例1と同様の方法で離型層の評価を行い、表1に示す結果を得た。実施例2～18の鑄型を用いた場合、いずれの実施例においても、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊しなくても鑄型から離型でき、離型層へのシリコンの浸透が目視では全く確認できず、良好であった。また、離型層の鑄型への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に離型層の剥離が目視では全く確認できず良好であった。

[0087] (実施例19)

実施例19の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を30kg/時間、熱分解温度を1200℃、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を1vol%、ガ

スの流量をシリコンジイミド粉末 1 k g 当たり 5 6 リットル／時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表 1 に示すように比表面積が $303 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量が 0.45 質量%の実施例 19 で用いる非晶質 Si-N(-H) 系化合物を製造した。得られた表 1 に示す非晶質 Si-N(-H) 系化合物を、実施例 1 と同様の方法で解砕し、実施例 1 と同様の方法で実施例 1 と同様のアーモンド状に成形した。得られたアーモンド状の非晶質 Si-N(-H) 系化合物成形物を、窒素雰囲気下、40 cm 角×40 cm 深さで内部に格子板を挿入し、格子板と格子板の間が 4 cm の黒鉛製容器に約 9.0 k g 充填し、東海高熱株式会社製プッシャー式連続炉を用い、各ゾーン長 1200 mm で第 12 ゾーンまでの温度設定を第 1 ゾーン 0℃-第 2 ゾーン 0℃-第 3 ゾーン 0℃-第 4 ゾーン 0℃-第 5 ゾーン 300℃-第 6 ゾーン 600℃-第 7 ゾーン 957℃-第 8 ゾーン 1029℃-第 9 ゾーン 1101℃-第 10 ゾーン 1173℃-第 11 ゾーン 1245℃-第 12 ゾーン 1245℃設定で、黒鉛坩堝の平均搬送速度を 1550 mm/時とすることで 93℃/時の昇温速度で焼成を行った。冷却後、取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例 1 と同様の方法で解砕することで、表 1 に示す比表面積が $49.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量が 1.94 質量%、非晶質窒化珪素含有量が 22.8 質量%である実施例 19 のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0088] 次いで、得られた実施例 19 のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例 1 と同様の方法で実施例 19 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた実施例 19 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例 1 と同様の方法で、実施例 1 と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例 1 と同様の方法で乾燥し、実施例 1 と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた実施例 19 の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5 点測定で平均で $220 \mu\text{m}$ であった。また、得られた実施例 19 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は 3.59 質量%であった。

[0089] 実施例 19 の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例 1 と同様の方法で離型層の評価を行い、表 1 に示す結果を得た。実施例 19 の鑄型を用いた場合、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊しなくても鑄型から離型でき、離型層へのシリコンの浸透が目視では全く確認できず、良好であった。また、離型層の鑄型への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に離型層の剥離が目視では全く確認できず良好であった。

[0090] (実施例 20～24)

実施例 20～24 の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例 1 と同じシリコンジイミド粉末を実施例 1 と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を 25～30 kg/時間、熱分解温度を 600～1200℃、熱分解時に導入する空気－窒素混合ガスの酸素濃度を 0～4 vol %、ガスの流量をシリコンジイミド粉末 1 kg 当たり 30～120 リットル/時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表 1 に示すように比表面積が 405～800 m²/g、酸素含有量が 0.35～1.19 質量%の実施例 20～24 で用いる非晶質 Si-N (－H) 系化合物を製造した。得られた表 1 に示す非晶質 Si-N (－H) 系化合物を、実施例 1 と同様の方法で解砕し、実施例 1 と同様の方法で実施例 1 と同様のアーモンド状に成形した。得られたアーモンド状の非晶質 Si-N (－H) 系化合物成形物を、窒素雰囲気下、40 cm 角×40 cm 深さで内部に格子板を挿入し、格子板と格子板の間が 4 cm の黒鉛製容器に約 9.0 kg 充填し、東海高熱株式会社製プッシャー式連続炉を用い、各ゾーン長 1200 mm で第 12 ゾーンまでの温度設定を第 1 ゾーンから 0～600℃－0～900℃－0～1080℃－0～1120℃－0～1160℃－0～1200℃－300～1240℃－600～1280℃－900～1320℃－1140～1360℃－1260～1400℃－1260～1400℃設定で、黒鉛坩堝の平均搬送速度を 300～1750 mm/時とすることで 10

～350℃／時の昇温速度で焼成を行った。冷却後、取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例1と同様の方法で解砕することで、表1に示す比表面積が5.2～18.5 m²/g、酸素含有量が0.60～1.43質量%、非晶質窒化珪素含有量が1.02～9.85質量%である実施例20～24のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0091] 次いで、得られた実施例20～24のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で実施例20～24の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた実施例20～24の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例1と同様の方法で、実施例1と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例1と同様の方法で乾燥し、実施例1と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた実施例20～24の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みはすべて、5点測定の平均で185 μmであった。また、得られた実施例20～24の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は0.70～2.07質量%であった。

[0092] 実施例20～24の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例1と同様の方法で離型層の評価を行い、表1に示す結果を得た。実施例20～24の鑄型を用いた場合、いずれの実施例においても、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊しなくても鑄型から離型でき、離型層へのシリコンの浸透が目視では全く確認できず、良好であった。また、離型層の鑄型への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に離型層の剥離が目視では全く確認できず良好であった。

[0093] (実施例25)

実施例25の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した

。シリコンジイミド粉末の供給速度を $30 \text{ kg} / \text{時間}$ 、熱分解温度を 700°C 、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を $1 \text{ vol} \%$ 、ガスの流量をシリコンジイミド粉末 1 kg 当たり $170 \text{ リットル} / \text{時間}$ の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表 1 に示すように比表面積が $690 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、酸素含有量が $0.66 \text{ 質量}\%$ の実施例 25 で用いる非晶質 Si-N(-H) 系化合物を製造した。得られた表 1 に示す非晶質 Si-N(-H) 系化合物を、実施例 1 と同様の方法で解砕し、実施例 1 と同様の方法で実施例 1 と同様のアーモンド状に成形した。得られた非晶質 Si-N(-H) 系化合物のアーモンド状成形物を、SiC 製炉芯管を装着した株式会社モトヤマ製の雰囲気式ロータリーキルン炉に供給して焼成した。ロータリーキルン炉の SiC 製炉芯管には、6 等分された、全長 1050 mm の加熱ゾーンが設置されており、焼成時には、加熱ゾーンの原料入り口側の端部から焼成物排出側に向かって設置された第 1 ゾーン～第 6 ゾーンを中心部の炉芯管外壁近傍温度が $600-900-1100-1245-1245-1100^\circ\text{C}$ になるように温度制御した。水平から 3° 傾斜した炉芯管を 3 rpm の回転速度で回転させ、窒素ガスを流量 $8 \text{ リットル} / \text{min}$ で入り口側から流通させながら、非晶質 Si-N(-H) 系化合物のアーモンド状成形物を $6 \text{ kg} / \text{時間}$ で供給することで、窒化珪素粉末を得た。冷却後、取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例 1 と同様の方法で解砕することで、表 1 に示す比表面積が $48.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、酸素含有量が $2.43 \text{ 質量}\%$ 、非晶質窒化珪素含有量が $24.2 \text{ 質量}\%$ である実施例 25 のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0094] 次いで、得られた実施例 25 のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例 1 と同様の方法で実施例 25 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた実施例 25 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例 1 と同様の方法で、実施例 1 と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例 1 と同様の方法で乾燥し、実施例 1 と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた実施例 25 の多結晶シリコン

鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5点測定の平均で198 μm であった。また、得られた実施例25の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は3.75質量%であった。

[0095] 実施例25の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例1と同様の方法で離型層の評価を行い、表1に示す結果を得た。実施例25の鑄型を用いた場合、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊しなくても鑄型から離型でき、離型層へのシリコンの浸透が目視では全く確認できず、良好であった。また、離型層の鑄型への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に離型層の剥離が目視では全く確認できず良好であった。

[0096] (実施例26～27)

実施例26～27の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を25～30 kg/時間、熱分解温度を600～950℃、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を0～1 vol %、ガスの流量をシリコンジイミド粉末1 kg当たり170リットル/時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表1に示すように比表面積が470～800 m^2/g 、酸素含有量が0.35～0.65質量%の実施例26～27で用いる非晶質Si-N(-H)系化合物を製造した。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を、SiC製炉芯管を装着した株式会社モトヤマ製の雰囲気式ロータリーキルン炉に供給して焼成した。ロータリーキルン炉のSiC製炉芯管には、6等分された、全長1050 mmの加熱ゾーンが設置されており、焼成時には、加熱ゾーンの原料入り口側の端部から焼成物排出側に向かって設置された第1ゾーン～第6ゾーンの中心部の炉芯管外壁近傍温度が600～1100℃-900～1210℃-1100～1320℃-1290～1400

℃－1290～1400℃－1100～1320℃になるように温度制御した。水平から3°傾斜した炉芯管を3rpmの回転速度で回転させ、窒素ガスを流量8リットル／minで入り口側から流通させながら、非晶質Si－N（－H）系化合物のアーモンド状成形物を6kg／時間で供給することで、窒化珪素粉末を得た。冷却後、取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例1と同様の方法で解砕することで、表1に示す比表面積が7.2～24.4m²／g、酸素含有量が0.65～2.02質量%、非晶質窒化珪素含有量が1.02～13.3質量%である実施例26～27のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0097] 次いで、得られた実施例26～27のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で実施例26～27の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた実施例26～27の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例1と同様の方法で、実施例1と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例1と同様の方法で乾燥し、実施例1と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた実施例26～27の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5点測定の平均で190～210μmであった。また、得られた実施例26～27の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は0.77～2.53質量%であった。

[0098] 実施例26～27の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例1と同様の方法で離型層の評価を行い、表1に示す結果を得た。実施例26～27の鑄型を用いた場合、いずれの実施例においても、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊しなくても鑄型から離型でき、離型層へのシリコンの浸透が目視では全く確認できず、良好であった。また、離型層の鑄型への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に離型層の剥離が目視では全く確認で

きず良好であった。

[0099] また、実施例5の非晶質窒化珪素を8.22質量%含む粉末の5万倍TEM画像を図1に示す。後述する図2の比較例4に係る非晶質窒化珪素を42.6質量%含む粉末のTEM画像と比べると結晶化は進行し、粒子成長を伴い結晶粒子化していることが分かる。

[0100] (比較例1)

比較例1の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末を次のように調製した。実施例1と同様に、まず、四塩化珪素濃度が30vol%のトルエンの溶液を液体アンモニアと反応させ、液体アンモニアを用いて洗浄し乾燥することでシリコンジイミド粉末を作製した。次いで、得られたシリコンジイミド粉末をロータリーキルン炉に30kg/時間の速度で供給し、熱分解温度を1200℃、熱分解時に導入するガスを酸素濃度4vol%の空気-窒素混合ガス、その流量をシリコンジイミド粉末1kg当たり80リットル/時間として、供給したシリコンジイミド粉末を加熱分解して、表1に示すように、比表面積が300m²/g、酸素含有量が0.92質量%である非晶質Si-N(-H)系化合物を得た。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物を、窒化珪素焼結体のボールを充填した連続式振動ミルを用いて、50μm以上の粒子径の粗大な凝集粒子を含まない状態まで解砕した。ここで、粒子径とはレーザー回折散乱法により測定した場合の体積法粒度分布の粒子径である。解砕された非晶質Si-N(-H)系化合物を、新東工業株式会社製ブリケットマシンBGS-IV型を用いて、窒素雰囲気下で、厚み6mm×短軸径8mm×長軸径12mm～厚み8mm×短軸径12mm×長軸径18mmのアーモンド状に成形した。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を、窒素雰囲気下、27cm角×27cm深さで内部に格子板を挿入し、格子板と格子板の間が4cmの黒鉛製容器に約1.0kg充填し、富士電波工業製高温雰囲気炉を用い、1000℃まで1000℃/時、1000℃から1100℃まで100℃/時、1100℃から1425℃まで83℃/時で昇温し、1425℃で1時間保持焼成後、降

温した。取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、窒化珪素焼結体製のボールを充填した連続式振動ミルを用いて解砕することで、表 1 に示す、比表面積が $11.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量が 1.29 質量%、非晶質窒化珪素含有量が 0.35 質量%である比較例 1 のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0101] 次に、実施例 1 と同様に、得られた比較例 1 のスラリー用窒化珪素粉末を、密栓のできるポリエチレン製の容器に収容し、窒化珪素が質量割合で 20 質量%となるように水を加え、更に、窒化珪素粉末と水とを合わせた質量の 2 倍の質量の、直径約 10 mm の窒化珪素焼結体製のボールを同容器内に投入した上で、同容器を振幅 5 mm、振動数 1780 cpm の振動ミルに 5 分間積載して、窒化珪素粉末と水とを混合し、比較例 1 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。

[0102] 得られた比較例 1 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例 1 と同様に予め 40℃で加温した気孔率 16% の 5 cm 角×深さ 4 cm の石英坩堝の内表面にスプレー塗布し、40℃で乾燥した。以上のスプレー塗布と乾燥を適度な離型層の厚みとなるように繰り返した後、塗布後の離型層の乾燥を完結するために、更に 40℃の熱風乾燥を 15 時間行い、比較例 1 の多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。比較例 1 の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5 点測定の前平均で $212 \mu\text{m}$ であった。また、得られた比較例 1 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は 1.30 質量%であった。

[0103] 実施例 1 と同様に得られた比較例 1 の鑄型に、純度 99.999% で最大長 2~5 mm の Si 顆粒を 75 g 充填し、箱型電気炉を用いて加熱することで Si 顆粒を鑄型中で融解し、降温して熔融シリコンを凝固させて多結晶シリコンインゴットを得た。大気圧の Ar 流通下で、1000℃までを 3 時間、1000℃から 1450℃までを 3 時間かけて昇温し、1450℃で 4 時間保持して降温することで、この処理を行った。降温後、鑄型を電気炉から取り出し、多結晶シリコンインゴットを鑄型から取り出し（離型し）、前記

「多結晶シリコン鑄造用鑄型の評価方法」で説明する方法で、離型層が形成された多結晶シリコン鑄造用鑄型を評価した。以上の結果を表1に示す。比較例1の鑄型を用いた場合、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊せずに鑄型から離型でき、鑄型へのシリコンの浸透も目視では確認できないものの、離型層へのシリコンの浸透が目視で確認できた。また、離型層の坩堝への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面全面が剥離して鑄型表面が露出していた。

[0104] (比較例2～9)

比較例2～9の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を25～35 kg/時間、熱分解温度を500～1200℃、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を0～4 vol %、ガスの流量をシリコンジイミド粉末1 kg当たり30～170リットル/時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表1に示すように比表面積が280～850 m²/gで酸素含有量が0.22～1.21質量%の比較例2～9で用いる非晶質Si-N(-H)系化合物を製造した。得られた表1に示す非晶質Si-N(-H)系化合物を、実施例1と同様の方法で解砕し、実施例1と同様の方法で実施例1と同様のアーモンド状に成形した。得られたアーモンド状の非晶質Si-N(-H)系化合物成形物を、窒素雰囲気下で実施例1と同じ黒鉛製容器に充填し、富士電波工業製高温雰囲気炉を用い、1000℃まで1000℃/時、1000℃から1100℃まで100℃/時、1100℃から1190～1430℃まで5～1200℃/時で昇温し、1190～1430℃で1時間保持焼成後、降温して、取り出した。取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例1と同様の方法で解砕することで比表面積3.3～98.0 m²/g、酸素含有量が0.42～3.15質量%、非晶質窒化珪素含有量が0.40～51.0質量%である表1に記載の比較例2～9のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

。

[0105] 次いで、得られた比較例 2～9 のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例 1 と同様の方法で比較例 2～9 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた比較例 2～9 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例 1 と同様の方法で、実施例 1 と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例 1 と同様の方法で乾燥し、実施例 1 と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた比較例 2～9 の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5 点測定で平均で 160～210 μ m の範囲であった。また、得られた比較例 2～9 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は 0.50～8.82 質量%であった。

[0106] 比較例 2～9 の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例 1 と同様の方法で離型層の評価を行い、表 1 に示す結果を得た。比較例 2～9 の鑄型を用いた場合、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊せずに鑄型から離型でき、鑄型へのシリコンの浸透も目視では確認できなかったものの、離型層へのシリコンの浸透が目視で確認できたか、或いは多結晶シリコンインゴットが鑄型に固着して鑄型を破壊せずには離型できなかった。また、離型層の坩堝への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面または鑄型底面の一部が剥離して鑄型表面が露出していたか、或いは多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面または鑄型底面の少なくともいずれか一面の全面が剥離して鑄型表面が露出していた。

[0107] (比較例 10)

比較例 10 の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例 1 と同じシリコンジイミド粉末を実施例 1 と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を 30 kg/時間、熱分解温度を 120

0℃、熱分解時に導入する空気－窒素混合ガスの酸素濃度を1 vol %、ガスの流量をシリコンジイミド粉末1 kg 当たり56リットル／時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表1に示すように比表面積が303 m²/g、酸素含有量が0.45質量%の比較例10で用いる非晶質Si－N（－H）系化合物を製造した。得られた表1に示す非晶質Si－N（－H）系化合物を、実施例1と同様の方法で解砕し、実施例1と同様の方法で実施例1と同様のアーモンド状に成形した。得られたアーモンド状の非晶質Si－N（－H）系化合物成形物を、窒素雰囲気下、40 cm角×40 cm深さで内部に格子板を挿入し、格子板と格子板の間が4 cmの黒鉛製容器に約9.0 kg 充填し、東海高熱株式会社製プッシャー式連続炉を用い、各ゾーン長1200 mmで第12ゾーンまでの温度設定を第1ゾーンから0℃－0℃－0℃－0℃－300℃－600℃－979℃－1051℃－1127℃－1195℃－1195℃－1100℃で、黒鉛坩堝の平均搬送速度を1550 mm／時とすることで93℃／時の昇温速度で焼成を行った。冷却後、取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例1と同様の方法で解砕することで、表1に示す比表面積が108.2 m²/g、酸素含有量が2.96質量%、非晶質窒化珪素含有量が57.5質量%である比較例10のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0108] 次いで、得られた比較例10のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で比較例10の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた比較例10の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例1と同様の方法で、実施例1と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例1と同様の方法で乾燥し、実施例1と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン casting 用鋳型を得た。得られた比較例10の多結晶シリコン casting 用鋳型の離型層の厚みは、5点測定で平均で212 μmであった。また、得られた比較例10の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は9.70質量%であった。

[0109] 比較例 10 の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例 1 と同様の方法で離型層の評価を行い、表 1 に示す結果を得た。比較例 10 の鑄型を用いた場合、離型性は、多結晶シリコンインゴットが鑄型に固着して鑄型を破壊せずには離型できなかった。また、多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面の一部と鑄型底面の全面が剥離して鑄型表面が露出していた。

[0110] (比較例 11 ~ 13)

比較例 11 ~ 13 の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例 1 と同じシリコンジイミド粉末を実施例 1 と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を 25 ~ 30 kg / 時間、熱分解温度を 800 ~ 1200℃、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を 0 ~ 4 vol %、ガスの流量をシリコンジイミド粉末 1 kg 当たり 30 ~ 120 リットル / 時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表 1 に示すように比表面積が 405 ~ 478 m² / g、酸素含有量が 0.35 ~ 1.19 質量%の比較例 11 ~ 13 で用いる非晶質 Si-N (H) 系化合物を製造した。得られた表 1 に示す非晶質 Si-N (H) 系化合物を、実施例 1 と同様の方法で解砕し、実施例 1 と同様の方法で実施例 1 と同様のアーモンド状に成形した。得られたアーモンド状の非晶質 Si-N (H) 系化合物成形物を、窒素雰囲気下、40 cm 角 × 40 cm 深さで内部に格子板を挿入し、格子板と格子板の間が 4 cm の黒鉛製容器に約 9.0 kg 充填し、東海高熱株式会社製プッシャー式連続炉を用い、各ゾーン長 1200 mm で第 12 ゾーンまでの温度設定を第 1 ゾーンから 0 ~ 600℃ - 0 ~ 900℃ - 0 ~ 1093℃ - 0 ~ 1131℃ - 0 ~ 1170℃ - 0 ~ 1208℃ - 0 ~ 1246℃ - 300 ~ 1285℃ - 592 ~ 1323℃ - 901 ~ 1362℃ - 1198 ~ 1440℃ - 1198 ~ 1440℃ 設定で、黒鉛坩堝の平均搬送速度を 250 ~ 1750 mm / 時とすることで 8 ~ 450℃ / 時の昇温速度で焼成を行った。冷却後、取り出した焼成後の窒化珪素粉

末を、実施例 1 と同様の方法で解砕することで、表 1 に示す比表面積が 2.0 ~ 74.8 m²/g、酸素含有量が 0.44 ~ 2.76 質量%、非晶質窒化珪素含有量が 0.58 ~ 36.5 質量%である比較例 11 ~ 13 のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0111] 次いで、得られた比較例 11 ~ 13 のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例 1 と同様の方法で比較例 11 ~ 13 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた比較例 11 ~ 13 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例 1 と同様の方法で、実施例 1 と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例 1 と同様の方法で乾燥し、実施例 1 と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた比較例 11 ~ 13 の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5 点測定の平均で 190 ~ 226 μm の範囲であった。また、得られた比較例 11 ~ 13 の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は 0.50 ~ 6.68 質量%であった。

[0112] 比較例 11 ~ 13 の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例 1 と同様の方法で離型層の評価を行い、表 1 に示す結果を得た。比較例 11 ~ 13 の鑄型を用いた場合、いずれの比較例においても、多結晶シリコンインゴットが鑄型に固着して鑄型を破壊せずには離型できなかった。また、離型層の坩堝への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面または鑄型底面の一部が剥離して鑄型表面が露出していたか、或いは多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面または鑄型底面の少なくともいずれか一面の全面が剥離して鑄型表面が露出していた。

[0113] (比較例 14 ~ 15)

比較例 14 ~ 15 の窒化珪素粉末を次のように製造した。実施例 1 と同じシリコンジイミド粉末を実施例 1 と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の供給速度を 30 kg/時間、熱分解温度を

600～800℃、熱分解時に導入する空気－窒素混合ガスの酸素濃度を0～1vol%、ガスの流量をシリコンジイミド粉末1kg当たり30～175リットル／時間の範囲で調節してシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表1に示すように比表面積が478～690m²/g、酸素含有量が0.35～0.66質量%の比較例14～15で用いる非晶質Si-N(-H)系化合物を製造した。得られた表1に示す非晶質Si-N(-H)系化合物を、実施例1と同様の方法で解砕し、実施例1と同様の方法で実施例1と同様のアーモンド状に成形した。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を、SiC製炉芯管を装着した株式会社モトヤマ製の雰囲気式ロータリーキルン炉に供給して焼成した。ロータリーキルン炉のSiC製炉芯管には、6等分された、全長1050mmの加熱ゾーンが設置されており、焼成時には、加熱ゾーンの原料入り口側の端部から焼成物排出側に向かって設置された第1ゾーン～第6ゾーンの中心部の炉芯管外壁近傍温度が600℃-900℃-1100℃-1190～1450℃-1190～1450℃-1000～1420℃設定で温度制御した。水平から3°傾斜した炉芯管を3rpmの回転速度で回転させ、窒素ガスを流量8リットル／minで入り口側から流通させながら、非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を6kg／時間で供給することで、窒化珪素粉末を得た。冷却後、取り出した焼成後の窒化珪素粉末を、実施例1と同様の方法で解砕することで、表1に示す比表面積が7.9～171.0m²/g、酸素含有量が0.65～3.00質量%、非晶質窒化珪素含有量が0.96～83.0質量%である比較例14～15のスラリー用窒化珪素粉末を得た。

[0114] 次いで、得られた比較例14～15のスラリー用窒化珪素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で比較例14～15の離型材用窒化珪素粉末スラリーを製造した。得られた比較例14～15の離型材用窒化珪素粉末スラリーを、実施例1と同様の方法で、実施例1と同様の石英坩堝の内表面に塗布し、実施例1と同様の方法で乾燥し、実施例1と同様の方法で離型層を石英坩堝の内表面に形成して、多結晶シリコン鑄造用鑄型を得た。得られた比較例1

4～15の多結晶シリコン鑄造用鑄型の離型層の厚みは、5点測定の平均で188～203 μ mであった。また、得られた比較例14～15の離型材用窒化珪素粉末スラリーを上記石英坩堝の場合と同条件でシャーレにスプレー塗布し、上記と同条件で乾燥して得られた離型材用窒化珪素粉末の酸素含有量は0.68～14.1質量%であった。

[0115] 比較例14～15の多結晶シリコン鑄造用鑄型を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で熔融シリコンを凝固させて、多結晶シリコンインゴットを製造した。実施例1と同様の方法で離型層の評価を行い、表1に示す結果を得た。比較例14～15の鑄型を用いた場合、シリコンインゴットの離型性については、多結晶シリコンインゴットが、鑄型を破壊せずに鑄型から離型でき、鑄型へのシリコンの浸透も目視では確認できなかったものの、離型層へのシリコンの浸透が目視で確認できたか、或いは多結晶シリコンインゴットが鑄型に固着して鑄型を破壊せずには離型できなかった。また、離型層の坩堝への密着性については、多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面または鑄型底面の一部が剥離して鑄型表面が露出していたか、或いは多結晶シリコンインゴット離型後に、鑄型側面または鑄型底面の少なくともいずれか一面の全面が剥離して鑄型表面が露出していた。

[0116]

[表1]

	非晶質Si-N(H)系化合物		焼成条件			焼成後粉末解砕後分析結果			窒化珪素粉末より120℃乾燥後	多結晶シリコンインゴット casting 用鑄型の評価	
	比表面積 (m ² /g)	酸素含有量 (質量%)	焼成炉	焼成温度 (℃)	昇温速度 (℃/hr)	比表面積 (m ² /g)	酸素含有量 (質量%)	非晶質窒化珪素含有量 (質量%)	酸素含有量 (質量%)	多結晶シリコンインゴットの離型性	離型層の鑄型への密着性
実施例 1	300	0.92	バッチ炉	1335	83	14.6	1.33	1.00	1.43	○	○
実施例 2	303	0.45		1210	100	49.8	1.65	25.0	4.63	○	○
実施例 3	364	1.21		1220	1000	28.4	2.02	12.5	3.16	○	○
実施例 4	405	1.20		1230	100	10.8	1.72	2.29	1.96	○	○
実施例 5	405	0.91		1220	83	20.0	1.73	8.22	2.28	○	○
実施例 6	405	0.91		1335	83	12.8	1.22	1.01	1.33	○	○
実施例 7	405	0.91		1210	200	50.0	2.12	24.8	4.93	○	○
実施例 8	405	1.16		1220	350	25.8	1.99	11.2	2.97	○	○
実施例 9	478	0.65		1360	60	10.4	0.85	3.36	1.21	○	○
実施例 10	478	0.65		1240	200	42.2	1.96	24.5	3.55	○	○
実施例 11	470	0.65		1280	60	14.4	1.48	9.85	2.20	○	○
実施例 12	470	1.19		1395	10	5.1	1.41	1.03	1.57	○	○
実施例 13	472	0.55		1370	35	5.3	0.70	1.95	0.82	○	○
実施例 14	690	0.66		1400	20	6.0	0.82	1.11	1.06	○	○
実施例 15	690	0.66		1240	1000	42.8	1.97	23.7	3.76	○	○
実施例 16	684	1.33		1245	100	31.9	2.01	18.3	3.11	○	○
実施例 17	792	0.65		1400	10	6.2	0.92	1.22	1.02	○	○
実施例 18	792	0.65		1240	100	39.8	2.38	25.0	3.95	○	○
実施例 19	303	0.45	ブロッカー炉	1245	93	49.0	1.94	22.8	3.59	○	○
実施例 20	405	1.19		1380	350	10.7	1.28	1.02	1.39	○	○
実施例 21	470	0.65		1300	60	18.5	1.43	9.85	2.07	○	○
実施例 22	800	0.35		1400	10	5.2	0.60	1.02	0.70	○	○
実施例 23	478	0.65		1400	350	8.7	0.99	2.50	1.13	○	○
実施例 24	478	0.35	ロータリー炉	1260	35	7.3	1.03	4.90	1.42	○	○
実施例 25	690	0.66		1245	—	48.5	2.43	24.2	3.75	○	○
実施例 26	470	0.65		1290	—	24.4	2.02	13.3	2.53	○	○
実施例 27	800	0.35	バッチ炉	1400	—	7.2	0.65	1.02	0.77	○	○
比較例 1	300	0.92		1425	83	11.9	1.29	0.35	1.30	△	×
比較例 2	280	0.45		1190	60	98.0	2.84	51.0	8.82	×	×
比較例 3	405	0.91		1410	100	12.0	1.23	0.40	1.29	△	×
比較例 4	405	1.21		1195	1000	96.0	3.15	42.6	7.53	×	×
比較例 5	478	0.35		1390	5	3.3	0.55	0.50	0.56	×	×
比較例 6	690	0.66		1225	1200	73.5	2.53	32.5	5.03	×	△
比較例 7	792	0.50		1430	10	3.6	0.59	0.69	0.60	×	×
比較例 8	850	0.65		1250	1200	55.3	3.10	29.8	5.15	△	△
比較例 9	690	0.22		1380	8	3.8	0.42	1.20	0.50	×	×
比較例 10	303	0.45	ブロッカー炉	1195	93	108.2	2.96	57.5	9.70	×	×
比較例 11	478	0.35		1440	350	2.0	0.49	0.58	0.50	×	×
比較例 12	405	1.19		1198	450	74.8	2.76	36.5	6.68	×	△
比較例 13	478	0.35		1400	8	3.1	0.44	1.28	0.50	×	×
比較例 14	690	0.66	ロータリー炉	1190	—	171.0	3.00	83.0	14.1	×	×
比較例 15	478	0.35		1450	—	7.9	0.65	0.96	0.68	△	△

産業上の利用可能性

[0117] 本発明によれば、多結晶シリコンインゴットの離型性が良好で、多結晶シリコンインゴット鑄造後も鑄型への密着性が良好な離型層を、バインダー等の添加剤を用いる必要なく焼き付け工程が不要で多結晶シリコン鑄造用鑄型に形成できるので、多結晶シリコンインゴットを低コストで製造できる多結晶シリコン鑄造用鑄型を提供することが可能になる。

請求の範囲

- [請求項1] 多結晶シリコン casting 用鋳型の離型層形成用スラリーに用いる窒化珪素粉末であって、
- 比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、非晶質窒化珪素の割合が $1.0 \sim 25.0$ 質量%であり、酸素含有量が $0.6 \sim 2.5$ 質量%であることを特徴とするスラリー用窒化珪素粉末。
- [請求項2] 請求項1記載のスラリー用窒化珪素粉末と水とを混合して得られたことを特徴とする離型材用窒化珪素粉末スラリー。
- [請求項3] 請求項1記載のスラリー用窒化珪素粉末と水とを混合してスラリー化させ、その後該スラリーを乾燥させて得られた窒化珪素粉末であって、
- 酸素含有量が $0.7 \sim 5.0$ 質量%であることを特徴とする離型材用窒化珪素粉末。
- [請求項4] 多結晶シリコン casting 用鋳型に形成される離型層を構成する離型材であって、
- 請求項3記載の離型材用窒化珪素粉末を含有することを特徴とする離型材。
- [請求項5] 請求項4記載の離型材から構成される離型層を鋳型の内表面に形成した多結晶シリコン casting 用鋳型。
- [請求項6] 請求項1記載のスラリー用窒化珪素粉末を製造する方法であって、
- 含窒素シラン化合物を熱分解して得られる比表面積が $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ である非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を窒素ガス、不活性ガスおよび還元性ガスより選択される1以上のガス雰囲気下、ロータリーキルン炉もしくは $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲における昇温速度が $10 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{時}$ となるように調整されたバッチ炉またはプッシャー式連続炉を用いて、 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ で熱分解することを特徴とするスラリー用窒化珪素粉末の製造方法。
- [請求項7] 請求項1記載のスラリー用窒化珪素粉末と水とを混合することを特

徴とする離型材用窒化珪素粉末スラリーの製造方法。

[請求項8]

請求項1記載のスラリー用窒化珪素粉末と水とを混合してスラリーを形成するスラリー形成工程と、

該スラリーを多結晶シリコン鑄造用鑄型表面に塗布するスラリー塗布工程と、

該鑄型表面に塗布された前記スラリーを乾燥させ、離型層を形成する離型層形成工程と

を備えることを特徴とする多結晶シリコン鑄造用鑄型の製造方法。