

明 細 書

発明の名称：

多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型及びその製造方法並びに多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末及びそれを含有したスラリー

技術分野

[0001] 本発明は、多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型及びその製造方法並びに多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末及びそれを含有したスラリーに関する。

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、その生産量は年々急速に増加している。このような多結晶シリコンは、通常、石英坩堝や、分割可能な黒鉛坩堝、或いは黒鉛坩堝に内装した石英坩堝の内表面に、スプレーや刷毛もしくはへらを使用して離型材を塗布した鑄型内に、高温で加熱溶融させたシリコン融液を注湯して凝固させる、または鑄型内に入れたシリコン原料を一旦溶融した後、再び凝固させることによって形成されている。

[0003] この離型層は、シリコンインゴットへの不純物の混入を防ぎ、また加熱溶融させたシリコン融液の鑄型用坩堝内壁面への接着を防ぎ、凝固したシリコンインゴットと鑄型とを離型させるために重要な役割を果たしている。この離型材としては、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点から、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、シリコンインゴットの生産性を高めるために、離型材を鑄型表面に形成させる方法、そのような処理をした鑄型やこの鑄型を用いたシリコンインゴットの製造方法については、従来、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、離型材にシリコンジイミドの熱分解法で得られ

る窒化珪素粉末と微粒のシリカ粉末が用いられ、離型層の内側（ casting側）の窒化珪素粒子表面に非晶質シリカ層を含む窒化珪素割合の多い第1層と、離型層の外側（シリコンゴット側）の微粒のシリカ粉末を混合することによって、離型層が記載されており、この離型層によって、離型の際の凝固したシリコンゴットと casting へのダメージを軽減できると記載されている。

また特許文献2には、粗大な溶融シリカ砂を窒化珪素粉末で包んだ混合体系地の離型層により、溶融シリコンとシリカとの反応を抑えて太陽光発電用電池の性能向上をさせることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-95924号公報

特許文献2：特開2001-198648号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1記載のシリコン casting 用 casting 型は、微粒シリカ粉末を混合することで粒子同士が強固に結合した第2層（離型層の外側の層）が、酸素含有量が多く、シリコン融液と固着して、 casting 表面と固着してしまう危険性が高い。また特許文献1記載の離型層形成方法は、シリカ濃度の異なる casting 材スラリーを準備する必要があり、各スラリーの色に差が殆ど無いことから、塗布順序を間違えることも考えられる。

[0007] また、特許文献2による離型層の形成方法は、粗大な溶融シリカ砂を離型層内に包み込ませることが困難で、離型層の外側表面に溶融シリカ砂が分散し、シリコン融液と固着して、 casting 表面と固着し、凝固したシリコンのゴットを離型する際に欠けが発生し、歩留まりが低下するという問題がある。

[0008] 更に、特許文献1及び特許文献2に記載の離型材は、添加するシリカ粉末

中にアルカリ金属やアルカリ土類金属不純物が多く、高純度な粉末を用意する必要はあるが、上述のように多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型に形成する離型層に関して、離型層と鑄型の密着性と離型層内の窒化珪素粒子同士の結合性を高めるためにシリカの添加は有効ではある。しかし、シリコン融液とシリカを含む離型層は、固溶反応して鑄型と密着し、凝固したシリコンインゴットを離型する際の欠けや破損の原因となり、高品質のシリコンインゴットを高い歩留まりで生産することは困難であるという問題がある。

[0009] 本発明は、上記のような従来の問題点を鑑みてなされたものであり、シリコンインゴットの鑄型表面との固着や、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のできる多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型及びその製造方法並びに多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末及びそれを含有したスラリー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鋭意検討した結果、酸素含有量と粒子径の異なる粒子を配合した窒化珪素粉末を離型材の原料に用いることで、離型層の密着性を高めるための焼付け温度を低く抑えることが可能であり、それによって得られる収縮による亀裂や剥離の無い離型層を形成した鑄型が、シリコンインゴット製造用鑄型として優れていることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、平均短軸粒子径が $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $0.3 \sim 1.0 \text{ wt}\%$ である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $1.3 \sim 20 \text{ wt}\%$ である窒化珪素粉末（B）とを、重量割合で $5 : 5 \sim 9 : 1$ に配合した窒化珪素粉末を水に混合してスラリーを形成するスラリー形成工程と、該スラリーを鑄型表面に塗布するスラリー塗布工程と、該スラリー塗布工程後、酸素を含む雰囲気下 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ で、鑄型を加熱する加熱工程と、を備えることを特徴とする離型層を有する多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の製造方法に関する。

[0011] また、本発明は、平均短軸粒子径が $0.6 \sim 1.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $0.3 \sim 1.0 \text{wt}\%$ である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $1.3 \sim 2.0 \text{wt}\%$ である窒化珪素粉末（B）とが重量割合 $5 : 5 \sim 9 : 1$ で含まれていることを特徴とする多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末に関する。更に、本発明は、この窒化珪素粉末を水に混合させることを特徴とする多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末含有スラリーであり、またこの窒化珪素粉末を用いて離型層が鑄型内面に形成されたことを特徴とする多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型である。

発明の効果

[0012] 以上のように、本発明によれば、焼付け工程時の離型層の収縮による亀裂や剥離の発生を抑え、凝固した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のできる多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型及びその製造方法並びに多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の離型材用窒化珪素粉末及びそれを含有したスラリーを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る離型層内の粒子の偏在状態を表した概念図である。

[図2]短軸粒子径を測定するための $\times 5000$ 倍のSEM画像である。

[図3]粒子径の異なる窒化珪素粉末の酸化挙動の違いを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明に係る離型層を有する多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の製造方法は、平均短軸粒子径が $0.6 \sim 1.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $0.3 \sim 1.0 \text{wt}\%$ である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $1.3 \sim 2.0 \text{wt}\%$ である窒化珪素粉末（B）とを重量割合で $5 : 5 \sim 9 : 1$ に配合した窒化珪素粉末を水に混合した窒化珪素配合粉末スラリーを鑄型の内側に塗布することにより、鑄型の毛細管力による吸水の際に、粒度による移動速度の違いを利用することで、鑄型表面近傍

では微粒であるほど鋳型に引き寄せられて、離型層の内側（鋳型側）は微粒が偏在し、離型層の外側（シリコンインゴット側）は微粒が減ることで粗粒が偏在した離型層が形成される。その結果、図1に記載のとおり、離型層内の鋳型側には酸素含有量の多い微細粒子が偏在し、シリコンインゴット側は酸素含有量の少ない粗大粒子の偏在した層を形成することができ、乾燥時の収縮応力を鋳型側の微細で酸素含有量の多い粒子の密着力で対応し、更に離型層の密着性を高めるための焼付け温度を400～800℃の低い温度とすることが可能となり、焼付け時の収縮応力を小さくすることが可能で、亀裂や剥離現象の発生することの無い離型層を簡単に低コストに形成でき、高純度で密度が高く、離型層を構成する粉末同士および、鋳型との接着強度に優れ、離型層の亀裂や破損による融液の浸透を防ぐことができる。

[0015] 本発明に係る離型層を有する多結晶シリコンインゴット鋳造用鋳型の製造方法によれば、離型層を低コストで形成した鋳型の製造が可能であり、得られた鋳型は、離型層の金属不純物量が少なく、高密度で離型層と鋳型との密着性に優れ、離型層の亀裂や破損によるシリコン融液の浸透を防いで、シリコン融液と離型層との固溶反応を防ぎ、鋳型と凝固したシリコンインゴットの離型性を大幅に改善したことで、凝固した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。

[0016] 本発明に係る離型層を有する多結晶シリコンインゴット鋳造用鋳型の製造方法において、スラリー形成工程は、平均短軸粒子径が0.6～13 μm であり酸素含有量が0.3～1.0wt%である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が0.1～0.3 μm であり酸素含有量が1.3～20wt%である窒化珪素粉末（B）とを重量割合で5：5～9：1に配合して窒化珪素粉末とし、次いで、前記窒化珪素粉末を水に混合してスラリーとする工程である。

[0017] ここで、平均短軸粒子径とは、SEM画像による寸法測定によって算出した平均短軸粒子径を示す。SEM画像による寸法測定によって算出する平均

短軸粒子径は、図2に記載の $\times 5000$ 倍のSEM画像に50～200個の粒子に接するような円を描き、この円に接する全ての粒子の短軸径を測定することで平均径を算出する。但し、粗大粒子の場合は $\times 500$ 倍のSEM画像を用い、微粒子の場合は $\times 10000$ 倍のSEM画像を400%拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定する。

[0018] 本発明において、離型層に用いられる窒化珪素粉末は、ハロゲン化珪素とアンモニアとを反応させて得られた含窒素シラン化合物やそれを熱分解して得られた非晶質窒化珪素粉末を、壊砕し、それを結晶化後、軽壊砕する方法（イミド法）によって得ることができる。

[0019] イミド法による窒化珪素粉末の粒度と粒子形状の制御は、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度と酸素含有量による結晶化速度制御、および結晶化焼成時の昇温速度による粒子成長速度制御によって行うことができる。

[0020] 非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度が高い程、また得られた非晶質窒化珪素粉末中の酸素含有量が高い程、結晶化は高温で開始し、結晶化速度が速くなる。更に1100～1250℃間の昇温速度を速くする程、急激な結晶化の進行に伴う針状結晶粒子や微細凝集粒子を生成し易く、粒度の揃った窒化珪素粉末を得ることが困難となる。反対に、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度が低い程、また非晶質窒化珪素粉末中の酸素含有量が低い程、結晶化は低温で開始し、結晶化速度が遅くなる。更に1100～1250℃間の昇温速度を遅くする程、結晶粒子成長はゆっくり進み、粗大な粒状結晶粒子を得られ易く、粒度の揃った窒化珪素粉末を得られる。窒化珪素粉末の粒状結晶とは、六方晶系の結晶で針状結晶や柱状結晶でないアスペクト比が1.5以下の粒子をいう。上記特性を基に調製条件を調整することによって平均短軸粒子径が0.6～1.3 μm である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が0.1～0.3 μm である窒化珪素粉末（B）との粒子径を調製することが可能である。

[0021] また、得られた非晶質窒化珪素粉末は、レーザー回折散乱法により測定し

た体積法粒度分布の粒子径で $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕することで、結晶化焼成の際の異常結晶成長による粗大粒子、針状結晶粒子および微細凝集粒子の同時生成による粒度と粒子径の不均一な粒子の生成を抑えて、粒度の揃った窒化珪素粉末を調製することが可能となる。

[0022] 上記の方法によって調製される窒化珪素粉末は、微粒であり、凝集を軽く壊砕する工程はあるものの、壊砕に用いられているメディアは、金属球を樹脂でコーティングした材質や、窒化珪素焼結体が用いられていることで、金属不純物の混入量は非常に少なく、数ppm程度に止まり、多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の離型材の原料に適した粉末となる。特開2007-261832号公報記載のように、太陽電池の発電効率は、シリコンインゴット中に含まれる金属不純物によって低下し、特に多価金属の混入による効率低下は著しいと言われ、離型材としての原料粉末自体の純度も発電効率に影響を与えることは公知の事実であり、離型材としての原料粉末は金属不純物混入量の少ないことが好ましいとされている。イミド法としては、例えば、特許第2907366号公報、特許第2907367号公報及び特許第3282456号公報に記載されている方法が好ましい。このイミド方法において、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度及び酸素含有量並びに結晶化焼成時の昇温速度を調整することによって粒子径の異なる窒化珪素粉末を得ることができる。

[0023] 原料の含窒素シラン化合物としては、シリコンジイミド($\text{Si}(\text{NH})_2$)、シリコンテトラアミド、シリコンニトロゲンイミド、シリコンクロルイミド等が挙げられる。これらは、公知の方法、例えば、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方法、液状の前記ハロゲン化珪素と液体アンモニアとを反応させる方法などによって製造される。また、非晶質窒化珪素粉末は、公知方法、例えば、前記含窒素シラン化合物を窒素又はアンモニアガス雰囲気下に $1200\sim 1460^\circ\text{C}$ の範囲の温度で加熱分解する方法、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高温で反応させる方法などによって製

造されたものが用いられる。

[0024] また前記窒化珪素粉末は、図3に記載の粒度による酸化速度の違いを利用することで、酸素含有雰囲気流通下加熱処理によって所定量の酸素を含有させることができる。この場合、微細な粒子の窒化珪素粉末ほど、酸素を含む雰囲気流通下加熱によって酸化を受け易く、粗大な粒子の窒化珪素粉末ほど酸化を受け難い。したがって、所定温度で加熱酸化処理することにより粒子表面を酸化させた酸素含有量の異なる窒化珪素粉末を調製でき、平均短軸粒子径が $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $0.3 \sim 1.0 \text{ wt } \%$ の窒化珪素粉末(A) (以下窒化珪素粉末(A)とする)と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $1.3 \sim 20 \text{ wt } \%$ の酸素を含有する窒化珪素粉末(B) (以下窒化珪素粉末(B)とする)とを調製することが可能である。

[0025] スラリー形成工程において、用いられる窒化珪素粉末(A)は、平均短軸粒子径が $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ であり、 $0.66 \sim 12.9 \mu\text{m}$ が、好ましい。また、酸素含有量が $0.3 \sim 1.0 \text{ wt } \%$ であり、 $0.37 \sim 0.96 \text{ wt } \%$ が、好ましい。

[0026] 窒化珪素粉末(A)の平均短軸粒子径が $0.6 \mu\text{m}$ 未満では、窒化珪素粉末(B)との粒子径の差が少なく、窒化珪素粉末を配合したスラリーを塗布し、鋳型の毛細管力による吸水の際に、粒度による移動速度の違いを利用した離型層内での粒度を偏在させることができない。また、平均短軸粒子径が $13 \mu\text{m}$ を超える粒子を調製するためには、熱分解温度を 500°C 未満に下げるか、或いは熱分解を行なわないで、更に結晶化焼成時の $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 間の昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ 未満に下げることが必要であることから、生産性は非常に悪く実用的でない。

[0027] 更に、窒化珪素粉末(A)の酸素含有量が $1.0 \text{ wt } \%$ を超えると、シリコンインゴット側の離型層の粒子同士の密着性と離型層の強度は高くなるものの、酸素濃度が高くなることでシリコン融液との反応性が高くなり好ましくない。また窒化珪素粉末(A)の酸素含有量が $0.3 \text{ wt } \%$ 未満では、粒

子同士の密着性と離型層の強度が低下し、離型層が剥離し易くなり好ましくない。

[0028] 窒化珪素粉末（A）は、例えば、イミド法によって得ることができ、その製造工程中の非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度と、得られた非晶質窒化珪素粉末中の酸素濃度と、結晶化焼成時の昇温速度とを調整することによって窒化珪素粉末（A）の平均短軸粒子径と酸素含有量とを調製できる。

[0029] 具体的には、窒化珪素粉末（A）は、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を500～800℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を2vol%未満とし、および非晶質窒化珪素粉末中に、レーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕し、並びに結晶化焼成の1100～1250℃間の昇温速度を10～50℃/hrに調整することによって得られる。

[0030] 例えば、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度が800℃を超えた場合は、結晶化焼成時の1100～1250℃間の昇温速度を10～50℃/hrとした場合でも、結晶化焼成後粉末の平均短軸粒子径は0.6μmよりも小さくなり易く、しかも結晶化速度が速い非晶質窒化珪素粉末原料であることで針状結晶粒子や微細凝集粒子が生成し、粒度の揃った窒化珪素粉末を調製することが難しく、平均短軸粒子径が0.6μm以上の窒化珪素粉末（A）を調製することが困難となり、好ましくない。

[0031] 非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度が500～800℃であって、得られた非晶質窒化珪素粉末中の酸素含有量が低い場合は、更に結晶化焼成時の1100～1250℃間の昇温速度を遅くすることによって結晶化粒子成長をゆっくり進行させることで平均短軸粒子径の大きな窒化珪素粉末を調製できる。

[0032] 更に、非晶質窒化珪素粉末のレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布で粒子径が50μm以上の粗大な凝集粒子が存在する場合は、粗大な凝集粒子内では結晶焼成化の際に異常結晶成長による粗大粒子、針状結晶粒子お

よび微細凝集粒子の同時生成による粒度と粒子径の不均一な粒子が生成して、粒度の揃った窒化珪素粉末を調製することが不可能で、粒度制御し難く好ましくない。

[0033] また、結晶化焼成時の $1100\sim1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ を超えると、急激な結晶化により粒子成長速度制御が困難となり、針状結晶粒子や微細凝集粒子を生成し易く、平均短軸粒子径が $0.6\mu\text{m}$ 以上の粒度の揃った窒化珪素粉末の調製は困難となる。また、 $1100\sim1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 未満でも平均短軸粒子径が $0.6\sim13\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末（A）の調製は可能であるものの、結晶化焼成に時間を要し生産性を悪化させるので好ましくない。

[0034] なお、窒化珪素粉末（A）は、あらためて酸化工程を経なくても、得られた非晶質窒化珪素粉末を原料として結晶化焼成させることで、酸素含有量が $0.3\sim1.0\text{wt}\%$ の範囲の窒化珪素粉末を得ることができる。

[0035] すなわち、例えば、平均短軸粒子径 $13\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製する場合には、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を 500°C とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $1\text{vol}\%$ 未満とすることによって、結晶化焼成時の結晶化開始温度を下げ、結晶化速度を遅くすることのできる非晶質窒化珪素粉末を調製し、更に非晶質窒化珪素粉末中にレーザー一回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕する。この非晶質窒化珪素粉末を用い、結晶化焼成時の $1100\sim1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ とすることで結晶化粒子成長をゆっくり進行させて、平均短軸粒子径が $13\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $0.3\sim0.6\text{wt}\%$ 未満である窒化珪素粉末は調製可能となる。

[0036] また、例えば平均短軸粒子径 $0.6\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製する場合には、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を $500\sim800^{\circ}\text{C}$ とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $2\text{vol}\%$ 未満とすることによって、結晶化焼成時の結晶化開始温度を上げ、結晶化速度を速くすること

のできる非晶質窒化珪素粉末を調製し、更に非晶質窒化珪素粉末中にレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕する。この非晶質窒化珪素粉末を用い、結晶化焼成時の $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下とすることで結晶化粒子成長をゆっくり進行させることで、平均短軸粒子径が $0.6\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $0.3\sim 1.0\text{wt}\%$ 未満である窒化珪素粉末は調製可能となる。

[0037] 結晶化焼成によって得られた窒化珪素粉末（A）は、軽い凝集粒子状態となっており、そのままでは水に分散させてスラリーとする際に、スラリー粘度が高くなり易いことから、軽く壊砕処理を行なう。凝集を軽く壊砕する工程では、壊砕に用いるメディアは、金属球を樹脂でコーティングした材質や、窒化珪素焼結体を用い、金属不純物の混入量は非常に少なく、数ppm程度に止まり、多結晶シリコンインゴットを鑄造する鑄型用の離型材の原料に適した粉末となる。

[0038] スラリー形成工程において、用いられる窒化珪素粉末（B）は、平均短軸粒子径が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、 $0.15\sim 0.3\mu\text{m}$ が、好ましい。また、酸素含有量が $1.3\sim 2.0\text{wt}\%$ であり、 $2\sim 1.8\text{wt}\%$ が、好ましい。

[0039] 窒化珪素粉末（B）の平均短軸粒子径が $0.3\mu\text{m}$ を超える場合は、窒化珪素粉末（A）との粒子径との差が少なく、窒化珪素粉末を配合したスラリーを塗布し、鑄型の毛細管力による吸水の際に、粒度による移動速度の違いを利用した離型層内での粒度を偏在させることができない。また、平均短軸粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒子を調製することは、粉碎工程を経ないイミド法では困難である。例えば、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解温度を 1100°C 以上に上げ、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $5\text{vol}\%$ 以上とすることで得られる非晶質窒化珪素粉末中の酸素濃度を高くし、結晶化焼成時の結晶化開始温度を上げ、結晶化速度を速くできる非晶質窒化珪素粉末を原料として用いた場合でも、また結晶化焼成時の $1100\sim 125$

0℃間の昇温速度を、100℃/h rを超えた速度に速めることで得ることはできるが針状結晶粒子や超微細凝集粒子の生成割合も増すことから粉碎工程を必要とする。従って、平均短軸粒子径が0.1 μm未満の粒子を調製するためには粉碎工程を経る必要があり、金属不純物の混入を避けられないことから離型材の原料として好ましくない。

[0040] 更に、窒化珪素粉末（B）の酸素含有量が20 wt %を超えると、シリコン融液との反応性が高くなり好ましくない。また窒化珪素粉末（B）の酸素含有量が1.3 wt %未満では、離型層の焼付けを行っても粒子同士の密着性が悪く、離型層の強度も低下し、離型層が剥れ易くなり好ましくない。

[0041] 窒化珪素粉末（B）は、窒化珪素粉末（A）と同様に、例えばイミド法によって得ることができ、その製造工程中の非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度と、得られた非晶質窒化珪素粉末中の酸素濃度と、結晶化焼成時の昇温速度とを調整することによって、平均短軸粒子径を調製し、次いで酸化焼成処理を行って窒化珪素粒子表面を酸化させることで、酸素含有量を調整した粉末を得ることができる。

[0042] 非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を高くし、得られた非晶質窒化珪素粉末中の酸素濃度を高くすることで、結晶化開始温度は高く、また結晶化速度が速くなり、平均短軸粒子径の小さい結晶粒子粉末を得ることができる。但し、結晶化焼成時の異常な粒成長や針状結晶粒子および微細凝集粒子の混合粒子の生成を抑えるために、非晶質窒化珪素粉末中にレーザー一回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50 μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊碎する必要がある。更に結晶化焼成時の1100～1250℃間の昇温速度を調整し、急激な結晶化の進行に伴う針状結晶粒子および微細凝集粒子の生成を抑えることで、粒度の揃った焼成後窒化珪素粉末を調製できる。

[0043] 具体的には、窒化珪素粉末（B）は、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を800～1100℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を2.2～5 vol %未満とすることによって、および非晶質窒化珪

素粉末中に、レーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕し、並びに結晶化焼成時の $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を $50\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ に調整することによって結晶化焼成後粉末を得て、得られた結晶化焼成後粉末を、酸素を含むガス流通下、 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で $0.25\sim 4\text{ hr}$ 加熱酸化処理することによって得ることができる。

[0044] 窒化珪素粉末 (B) を調製するための酸素を含むガス流通下の加熱酸化処理は、 800°C 未満では、酸化は殆ど進まず、所望の酸素含有量の窒化珪素粉末を得ることはできない。また、加熱酸化処理温度が 1200°C を超えた場合は、急激に酸化は進行し、酸素含有量の調整が困難となるとともに、過剰に酸化することでシリコン融液との反応性を高めることとなり好ましくない。酸素を含むガス流通下、所定の温度 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で、 $0.25\sim 4\text{ hr}$ 加熱酸化処理することによって、平均短軸粒子径が $0.1\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $1.3\sim 20\text{ wt}\%$ の窒化珪素粉末 (B) を得ることが可能となる。

[0045] また、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度が 1100°C を超えた場合は、得られた非晶質窒化珪素粉末を原料に用いた場合、結晶化時の結晶化開始温度は更に高く、結晶化速度は更に速くなることで、結晶化焼成時の $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を調整しても、粒度の揃った平均短軸粒子径が $0.1\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製することは困難となり、結晶化焼成後粉末中には針状結晶粒子や微細凝集粒子の生成割合が増し、塗布後離型層密度は低下し、更に窒化珪素粉末を配合したスラリーを塗布し、鋳型の毛細管力による吸水の際に、粒度による移動速度の違いを針状結晶粒子が邪魔することで利用できなくなり好ましくない。熱分解加熱温度が 800°C 未満の非晶質窒化珪素粉末を原料に用いた場合では、結晶化開始温度は低く、結晶化速度は遅くなることで平均短軸粒子径は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の焼成後粉末を得ることが困難となり、粒度の揃った平均短軸粒子径が $0.1\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製することができなくなる。

[0046] また、非晶質窒化珪素粉末の酸素含有量によって結晶化焼成後粉末中の粒子形態や粒度は変動する。例えば非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を5 vol %以上とした場合には、結晶化焼成の際に針状結晶粒子や微細凝集粒子が生成し易く、塗布した離型層密度を低下させるために好ましくない。また、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を更に高くした場合は、結晶相の異なる酸窒化珪素粒子となり、本来の窒化珪素粒子表面に酸化層を偏在させ塗布後離型層の焼付けの際の密着性と強度を向上させることができなくなり好ましくない。

[0047] 更に、結晶化焼成時の1100～1250℃間の昇温速度が、100℃/hr以上を超えた場合、急激な結晶化と粒子成長による針状結晶粒子や微細凝集粒子が生成することで0.1 μm以上の平均短軸粒子径の粒度制御は困難となるので好ましくない。

[0048] すなわち、例えば、平均短軸粒子径0.1 μmの窒化珪素粉末を調製する場合には、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を900～1100℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を4～5 vol %とすることによって、結晶化焼成時の結晶化開始温度を上げ、結晶化速度を早くすることのできる非晶質窒化珪素粉末を調製し、更に、非晶質窒化珪素粉末中にレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50 μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕する。この非晶質窒化珪素粉末を用い、結晶化焼成時の1100～1250℃間の昇温速度を70～100℃/hrとすることで結晶化粒子成長を速く進行しながら急激な結晶化の進行に伴う針状結晶粒子および微細凝集粒子の生成を抑えて、粒度の揃った平均短軸粒子径が0.1 μmの焼成後窒化珪素粉末を調製可能となる。そして、得られた窒化珪素粉末を、酸素を含む雰囲気流通下1120℃で4 hr加熱酸化処理することによって酸素含有量が20 wt %である窒化珪素粉末が調製可能となる。

[0049] また、例えば、0.3 μmの窒化珪素粉末を調製する場合には、非晶質窒

化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を800～900℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を2.2～4vol%とすることによって、結晶化時の結晶化開始温度を上げ、結晶化速度を速くすることのできる非晶質窒化珪素粉末を用いる。更に、非晶質窒化珪素粉末中にレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕する。この非晶質窒化珪素粉末を用い、結晶化焼成時の1100～1250℃間の昇温速度を60～80℃/hrとすることで結晶化粒子成長を速く進行しながら急激な結晶化の進行に伴う針状結晶粒子および微細凝集粒子の生成を抑えて、粒度の揃った平均短軸粒子径が0.3μmの焼成後窒化珪素粉末を調製可能となる。そして、得られた窒化珪素粉末を、酸素を含む雰囲気流通下1130℃で4hr加熱酸化処理することによって酸素含有量が12wt%である窒化珪素粉末が調製可能となる。

[0050] 結晶化焼成によって得られた窒化珪素粉末（B）は、軽い凝集粒子状態になっており、そのままでは水に分散させてスラリーとする際に、スラリー粘度が高くなり易いことから、軽く壊砕する処理を行なう。凝集を軽く壊砕する工程では、壊砕に用いるメディアは、金属球を樹脂でコーティングした材質や、窒化珪素焼結体を用い、金属不純物の混入量は非常に少なく、数ppm程度に止まり、多結晶シリコンインゴットを鑄造する鑄型用の離型材の原料に適した粉末となる。

[0051] また、本発明に係る製造方法において、窒化珪素粉末（A）と、窒化珪素粉末（B）との配合は、重量割合で5：5～9：1であることが重要である。例えば窒化珪素粉末（B）の重量割合が5：5より多い場合は、窒化珪素粉末を配合したスラリーを塗布し、鑄型の毛細管力による吸水の際に、粒度による移動速度の違いによる離型層の粒度勾配はできるものの、図1に示す状態よりもシリコンインゴット側で微細粒子割合が多くなり、焼付け温度は低温でも離型層全体の密着性と強度は高まるが、焼付け時の収縮による亀裂や破損の発生する危険性が増し、更にシリコンインゴット側の離型層の酸素濃度が増すことでシリコン融液との反応性が高くなり好ましくない。また、

例えば窒化珪素粉末（B）の重量割合が9：1より少ない場合は、離型層の鋳型への密着性と離型層の強度の低下が著しく好ましくない。

[0052] スラリー形成工程に用いられる窒化珪素粉末含有スラリーは、前記記載の粒度と酸素含有量の異なる窒化珪素粉末（A）と、窒化珪素粉末（B）とを重量割合で5：5～9：1に配合した窒化珪素粉末を水に分散させた多結晶シリコンコップト製造用鋳型の離型層を形成するための窒化珪素粉末含有スラリーである。

[0053] 前記窒化珪素粉末含有スラリーの混合は、前記窒化珪素粉末を蒸留水とともに容器に入れ、金属球を樹脂でコーティングした材質のボールや窒化珪素焼結体製ボールを充填して振動ミル、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。但し、粉碎効率の高い湿式のアトライターやビーズミルを用い長時間の処理を行った場合は、メディアや容器からの不純物の混入や粘度増加する恐れがあり好ましくない。

[0054] 本発明に係る離型層を有する多結晶シリコンコップト製造用鋳型の製造方法において、スラリー塗布工程は、上記窒化珪素粉末含有スラリーを粒子の流動性を保ったまま、鋳型表面に塗布する工程である。上記窒化珪素粉末含有スラリーは、鋳型である気孔率16～26%の石英坩堝の内表面に、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い、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鋳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。

[0055] 鋳型に塗布した窒化珪素粉末含有スラリーは、離型層の粒子鋳型内の細孔による毛管現象の吸水によって、鋳型表面近傍においては、微粒であるほど鋳型に引き寄せられて、内側（鋳型側）には微粒が偏在し、外側（シリコンコップト側）には微粒が減ることによって粗粒が偏在した離型層が形成され、図1に示す離型層内の粒子の偏在状態を表した概念図の状態となる。従って、窒化珪素粉末含有スラリーの粘度が500P（ポイズ）以上の場合

、窒化珪素粉末含有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、粒子の偏在は起こり難い。また、前記記載の窒化珪素粉末含有スラリーの粘度が1.5 cP（センチポイズ）以下の場合、窒化珪素粉末含有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ことから、粒子の流動性を保て、垂れないスラリー粘度に調整する必要がある。

[0056] 本発明に係る窒化珪素粉末含有スラリーを用いて離型層を形成すると、例えば特許文献1記載の、窒化珪素粉末と微粒のシリカ粉末の混合比を変えたスラリーを各々塗布した場合に比べ、同一のスラリーを塗布することから、塗布順序を間違えることによる不良な離型層を形成する心配は無く、1度塗りで離型層として十分な効果を得られ、多層塗りしてもその効果を損なうことは無く、シリコン融液の浸透を防ぎ、凝固したシリコンインゴットの離型性は改善して、高い歩留まりが得られる。

[0057] 本発明に係る離型層を有する多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の製造方法は、塗布した窒化珪素粉末含有スラリーの鑄型内の細孔による毛管現象による吸水を十分に行なうために、スラリーの水分を鑄型内に浸透させる水分浸透工程を更に備えていても良く、水分浸透工程としては、例えば、30～120℃で乾燥させることなどがある。

[0058] 水分浸透工程の結果、図1に記載のように、離型層内の鑄型側には酸素含有量の多い微細粒子が偏在し、シリコンインゴット側は酸素濃度の少ない粗大粒子が偏在した層を形成することができ、乾燥時の収縮応力を鑄型側の微細で酸素含有量の多い粒子の密着力で対応し、更に離型層の密着性を高めるための焼付け温度は、従来の800～1200℃の高温と比較し、400～800℃の低い温度による焼付けが可能となり、焼付け時の収縮応力を低減できることで、亀裂や剥離現象の発生することの無い離型層を簡単に低コストに形成でき、高純度で密度が高く、離型層を構成する粉末同士および、鑄型との接着強度に優れ、離型層の亀裂や破損による融液の浸透を防ぐことができる。

[0059] 更に、本発明に係る離型層を有する多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型

の製造方法において、加熱工程とは、窒化珪素粉末含有スラリーを塗布した鋳型を、酸素を含む雰囲気下で400～800℃で加熱処理を行う工程である。離型層の焼付け温度が400℃未満の場合は、離型層の粒子同士の融着が進まず、密着性と強度は低く好ましくない。また、離型層の焼付け温度が800℃を超えた場合は、焼付け時の収縮応力が高く、離型層の亀裂や破損によるシリコン融液の浸透する場合があります、好ましくない。

[0060] また、焼付け後のシリコンインゴット側の離型層の酸素濃度を下げることが可能で、シリコン融液との反応性が低くなる。このような離型層を有する多結晶シリコンインゴット鋳造用鋳型を用いることにより、シリコン融液と離型層との固溶反応を防ぎ、鋳型と凝固したシリコンインゴットの離型性を大幅に改善し、凝固した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。

[0061] 本発明に係る離型層を有する多結晶シリコンインゴット鋳造用鋳型の製造方法によって製造された多結晶シリコンインゴット鋳造用鋳型は、多結晶シリコンインゴットを鋳造するための鋳型であり、鋳型の内側には窒化珪素粉末を含有する離型層が形成されており、その離型層は、内側（鋳型側）には酸化され易い酸素含有量の多い微細粒子が偏在し、外側（シリコンインゴット側）には酸化され難い酸素含有量の少ない粗大粒子が偏在することを特徴とするため、鋳型側は酸素含有量が高く、シリコンインゴット側は酸素含有量が低くなる。このような離型層を有する多結晶シリコンインゴット鋳造用鋳型を用いることにより、離型層の内側（鋳型側）は酸素を含む雰囲気下焼成による焼付けによって酸化された粒子同士および粒子と鋳型が密着し、離型層の外側（シリコンインゴット側）は酸素濃度が下がり、シリコン融液の固溶を抑えて浸透を防止でき、鋳型と凝固したシリコンインゴットの離型性を大幅に改善し、凝固した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。鋳型の材料としては、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。

[0062] 本発明に係る多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型は、前記記載の窒化珪素粉末（A）と、窒化珪素粉末（B）とを重量割合で5：5～9：1に配合した離型材から形成された離型層を鑄型内壁面に有する。すなわち気孔率16～26%の石英坩堝や、黒鉛坩堝に内装できる石英坩堝の内壁表面に、スプレーや刷毛もしくはへらを使用して本発明の窒化珪素粉末含有スラリーを塗布し、30～120℃で乾燥後、大気雰囲気下400～800℃の所定の温度で加熱焼付け処理を行い、離型層を鑄型に固着させた鑄型である。

[0063] 本発明に係る窒化珪素粉末を用いることによって、シリコンインゴット鑄造用鑄型の内壁の鑄型側に緻密で高い接着強度を有する層と、シリコンインゴット側にシリコン融液との反応性を抑えた層を持つ離型層を低コストで形成することができ、凝固した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。

[0064] また、本発明に係る多結晶シリコン鑄造用鑄型は、前記離型層を鑄型の内壁面に形成した鑄型であり、本発明の多結晶シリコン鑄造用鑄型は、例えば特許文献1記載の、窒化珪素粉末と微粒のシリカ粉末の混合比を変えたスラリーを各々塗布して離型層を形成した鑄型に比べ、シリコン融液との反応性が低く、凝固したシリコンインゴットの離型性が改善して、高い歩留まりが得られる。

実施例

[0065] 以下では、具体的例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

[0066] （実施例1～9）

まず、本発明に必要なシリコンジイミドを、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、乾燥して調製した。

[0067] 次に、前記シリコンジイミド粉末を、粉末1kg当たり70リッター／時の空気－窒素混合ガス（混合ガスの酸素濃度は0.4～2vol%）流通下

、500～800℃で加熱分解して窒化珪素粉末（A）を調製するための非晶質窒化珪素粉末を得た。この非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて壊砕後、炭素製の坩堝に入れて、室温から1100℃までを4時間、1100℃から1250℃までを10～50℃/hr、1250℃から1550℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持後、冷却した後に取り出し、金属球をナイロンでコーティングした材質のボール、または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凝集の軽壊砕を行ない、平均短軸粒子径が0.66～12.9μmであり、酸素含有量が0.37～0.96wt%の窒化珪素粉末（A）を得た。

[0068] 具体的には、実施例1～4に記載の窒化珪素粉末（A）は、次のように調製した。まず、前記シリコンジイミド粉末を、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を500℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を0.4vol%とし、得られた非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いてレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕した。壊砕後の非晶質窒化珪素粉末を黒鉛製坩堝に仕込み、1100℃まで4時間で昇温し、1100～1250℃間の昇温速度を10℃/hrとし、1550℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持焼成し、冷却後取り出した。取り出した焼成後粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて軽壊砕することで、実施例1～4に係る平均短軸粒子径12.9μm、酸素含有量が0.37wt%の窒化珪素粉末を調製した。

[0069] 次いで、実施例5～7に記載の窒化珪素粉末（A）は、次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を700℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を0.9vol%とし、得られた非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いてレーザー回折

散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕した。壊砕後の非晶質窒化珪素粉末を黒鉛製坩堝に仕込み、 1100°C まで4時間で昇温し、 $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を $20^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ とし、 1550°C まで4時間で昇温し、 1550°C で1時間保持焼成し、冷却後取り出した。取り出した焼成後粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて軽壊砕することで、実施例5～7に係る平均短軸粒子径 $6.6\mu\text{m}$ 、酸素含有量が $0.52\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末を調製した。

[0070] 次いで、実施例8および9に記載の窒化珪素粉末(A)は、次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を 800°C とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $1.8\text{vol}\%$ とし、得られた非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いてレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕した。壊砕後の非晶質窒化珪素粉末を黒鉛製坩堝に仕込み、 1100°C まで4時間で昇温し、 $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ とし、 1550°C まで4時間で昇温し、 1550°C で1時間保持焼成し、冷却後取り出した。取り出した焼成後粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて軽壊砕することで、実施例8および9に係る平均短軸粒子径 $0.66\mu\text{m}$ 、酸素含有量が $0.96\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末を調製した。

[0071] また、次に、前記シリコンジイミド粉末を、粉末 1kg 当たり $70\text{リッター}/\text{時の空気}-\text{窒素混合ガス}$ (混合ガスの酸素濃度は $3.5\sim 4.7\text{vol}\%$)流通下、 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で加熱分解して窒化珪素粉末(B)を調製するための非晶質窒化珪素粉末を得た。この非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて壊砕後、炭素製の坩堝に入れて、室温から 1100°C までを4時間、 1100°C から 1250°C までを $50\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、 1250°C から 15

50℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持後、冷却した後に取り出し、金属球をナイロンでコーティングした材質のボール、または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凝集の軽壊砕を行ない、酸化焼成後、平均短軸粒子径が0.18~0.29μmであり、酸素含有量が1.4~18.1wt%の窒化珪素粉末(B)を得た。

[0072] 具体的には、実施例1~3に記載の窒化珪素粉末(B)は、次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を800℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を3.8vol%とし、得られた非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いてレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕した。壊砕後の非晶質窒化珪素粉末を黒鉛製坩堝に仕込み、1100℃まで4時間で昇温し、1100~1250℃間の昇温速度を60℃/hrとし、1550℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持焼成し、冷却後取り出した。取り出した焼成後粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて軽壊砕し、平均短軸粒子径0.29μmの窒化珪素粉末を調製した。次いで、前記軽壊砕後平均短軸粒子径0.29μmの窒化珪素粉末を、アルミナ製の皿形容器に、厚さが10mm程度となるように敷き詰め、大気流通下バッチ式電気炉で1000℃の温度で4時間保持酸化焼成後冷却し取り出すことで、実施例1~3に係る平均短軸粒子径が0.29μmであり、酸素含有量が7.6wt%の窒化珪素粉末(B)を得た。大気流通下バッチ式電気炉で1080℃の温度で4時間保持焼成後粉末は、SEM像から僅かに融着した粒子は観られるものの、×10000倍のSEM画像を400%拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定した平均短軸粒子径に変化は無かった。

[0073] また、実施例4に記載の窒化珪素粉末(B)は、前記記載の実施例1~3で調整した窒化珪素粉末(B)の大気流通下バッチ式電気炉を用いた酸化条

件を変更することによって得られた。平均短軸粒子径が $0.29\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を、同様にアルミナ製の皿形容器に、厚さが 10mm 程度となるように敷き詰め、大気流通下バッチ式電気炉で 1100°C の温度で4時間保持酸化焼成後冷却し取り出すことで、実施例4に係る平均短軸粒子径が $0.29\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $15.2\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(B)を得た。大気流通下バッチ式電気炉で 1170°C の温度で4時間保持焼成後粉末は、SEM像から若干融着した粒子は観られるものの、 $\times 10000$ 倍のSEM画像を 400% 拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定した平均短軸粒子径に変化は無かった。

[0074] また、実施例7および9に記載の窒化珪素粉末(B)は、前記記載の実施例1～3で調整した窒化珪素粉末(B)の大気流通下バッチ式電気炉を用いた酸化条件を変更することによって得られた。平均短軸粒子径が $0.29\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を、同様にアルミナ製の皿形容器に、厚さが 10mm 程度となるように敷き詰め、大気流通下バッチ式電気炉で 1150°C の温度で4時間保持酸化焼成後冷却し取り出すことで、実施例7に係る平均短軸粒子径が $0.29\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $18.1\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(B)を得た。大気流通下バッチ式電気炉で 1200°C の温度で4時間保持焼成後粉末は、SEM像から少し融着した粒子は観られるものの、 $\times 10000$ 倍のSEM画像を 400% 拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定した平均短軸粒子径に変化は無かった。

[0075] 次いで、実施例5に記載の窒化珪素粉末(B)は、次のように調製した。先ず、同シリコンジイミド粉末を、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を 1050°C とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $3\text{vol}\%$ とし、得られた非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いてレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕した。壊砕後の非晶質窒化珪素粉末を黒鉛製坩堝に仕込み、 1100°C まで4時間で昇温し、 $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速

度を $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ とし、 1550°C まで4時間で昇温し、 1550°C で1時間保持焼成し、冷却後取り出した。取り出した焼成後粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて軽壊砕することで、実施例5に係る平均短軸粒子径 $0.18\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $1.4\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(B)を調製した。

[0076] また、実施例6に記載の窒化珪素粉末(B)は、実施例5に記載の窒化珪素粉末(B)を用い、アルミナ製の皿形容器に、厚さが 10mm 程度となるように敷き詰め、大気流通下バッチ式電気炉で 1000°C の温度で4時間保持酸化焼成後冷却し取り出すことで、平均短軸粒子径が $0.18\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $10.3\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(B)を得た。大気流通下バッチ式電気炉で 1080°C の温度で4時間保持焼成後粉末は、SEM像から若干融着した粒子は観られるものの、 $\times 10000$ 倍のSEM画像を 400% 拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定した平均短軸粒子径に変化は無かった。

[0077] また、実施例8に記載の窒化珪素粉末(B)は、実施例5に記載の窒化珪素粉末(B)を用い、アルミナ製の皿形容器に、厚さが 10mm 程度となるように敷き詰め、大気流通下バッチ式電気炉で 975°C の温度で4時間保持酸化焼成後冷却し取り出すことで、平均短軸粒子径が $0.18\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $5.5\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(B)を得た。大気流通下バッチ式電気炉で 950°C の温度で4時間保持焼成後粉末は、SEM像から僅かに融着した粒子は観られるものの、 $\times 10000$ 倍のSEM画像を 400% 拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定した平均短軸粒子径に変化は無かった。

[0078] この窒化珪素粉末(A)と(B)を重量割合で $5:5\sim 9:1$ として採取した窒化珪素配合粉末 10g と蒸留水 40g および $10\phi\text{mm}$ 窒化珪素ボール 100g を、 100cc のポリエチレン製の瓶に入れ密栓し、振幅 5mm 、振動数 1780spm の振動ミル上に固定して、5分間混合することで $20\text{wt}\%$ 水スラリーを調製した。

[0079] 前記の20wt%水スラリーを、予め40℃で加温した気孔率16%の5cm角×深さ4cmの石英坩堝にスプレー塗布し、40℃乾燥した。塗布後石英坩堝は、更に40℃乾燥を一夜行った。乾燥後は、箱型電気炉を用い、大気雰囲気下で400～800℃の所定の温度まで4時間で昇温し、400～800℃の所定の温度で4時間保持後降温することで離型層を石英坩堝に焼き付けた。各々の離型層の厚みは5点測定の平均で150～200μmとなった。

[0080] 離型層を焼き付けた石英坩堝に、純度99.999%で2～5mmのSi顆粒を75g充填し、箱型電気炉を用い、Ar雰囲気大気圧流通下、1000℃まで3時間、1000℃から1450℃まで3時間、1450℃で4時間保持して降温した。降温後、炉から取り出し、離型性状況の観察評価を行い、坩堝底中央部のSi融液浸透状況の目視観察、および坩堝底中央部をエポキシ樹脂で包埋し、断面カットし、FE-SEMを用いて×100倍の離型層の断面像を撮りSi融液浸透状況観察評価を行なった。結果を表1に示す。

[0081] [表1]

区分	窒化珪素粒子配合比									離型層評価結果	
	窒化珪素粉末(A)			窒化珪素粉末(B)			重量混合比		焼付け温度(℃)	Si融液浸透状況	シリコンインゴット型離れ状況
	SSA(m ² /g)	平均短軸粒子径(μm)	酸素含有量(wt%)	SSA(m ² /g)	平均短軸粒子径(μm)	酸素含有量(wt%)	(A)	(B)			
実施例-1	0.2	12.9	0.37	7.0	0.29	7.6	5	5	700	◎	◎
実施例-2	0.2	12.9	0.37	7.0	0.29	7.6	7	3	700	○	◎
実施例-3	0.2	12.9	0.37	7.0	0.29	7.6	9	1	700	○	○
実施例-4	0.2	12.9	0.37	12.0	0.29	15.2	7	3	500	◎	◎
実施例-5	0.3	6.6	0.52	12.0	0.18	1.4	5	5	800	○	○
実施例-6	0.3	6.6	0.52	12.0	0.18	10.3	7	3	800	◎	◎
実施例-7	0.3	6.6	0.52	12.0	0.29	18.1	6	4	400	◎	◎
実施例-8	3.0	0.66	0.96	12.0	0.18	5.5	7	3	700	○	◎
実施例-9	3.0	0.66	0.96	12.0	0.29	18.1	7	3	500	◎	◎
比較例-1	第1層(C1 0.22μmOx=7.5wt%)			第2層(C1:シリカ粉末=9:1混合)					800	△	△
比較例-2	第1層(C1 0.22μmOx=7.5wt%)			第2層(C1:シリカ粉末=8:2混合)					800	×	×
比較例-3	第1層(C2 0.66μmOx=3.1wt%)			第2層(C2:シリカ粉末=8:2混合)					800	○	△
区分	窒化珪素粉末(D)			窒化珪素粉末(E)			(D)		(E)		
	SSA(m ² /g)	平均短軸粒子径(μm)	酸素含有量(wt%)	SSA(m ² /g)	平均短軸粒子径(μm)	酸素含有量(wt%)	(A)	(B)			
比較例-4	0.2	12.9	0.37	7.0	0.29	7.6	3	7	700	△	△
比較例-5	0.2	12.9	0.37	7.0	0.29	26.3	5	5	400	×	×
比較例-6	0.3	6.6	0.20	12.0	0.18	10.3	3	7	800	△	△
比較例-7	3.0	0.66	0.96	12.0	0.18	15.2	3	7	500	×	×
比較例-8	3.0	0.66	2.1	12.0	0.18	5.5	7	3	700	○	△

[0082] 表1中、シリコン融液の坩堝浸透状況の◎はシリコン融液の浸透が離型層表面で止まる、○はシリコン融液の浸透が離型層までで止まる、△はシリコン融液が石英坩堝の一部に少量浸透、×はシリコン融液が石英坩堝まで浸透し坩堝底の反対面まで漏れ出ている状態を意味する。また、シリコンインゴ

ット型離れ状況の◎は石英坩堝と一部の固着も無く完全に型離れする、○は石英坩堝と僅かに固着するが型離れする、△は石英坩堝の側面は型離れするが底面は固着する、×は石英坩堝全体に固着して型離れしない状態を意味する。また、比表面積値は、島津社製のフローソープ2300型を用いて測定した。

[0083] (比較例1～3)

シリコンジイミドの熱分解法によって得られた平均短軸粒子径が $0.22\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末(宇部興産(株)SN-E10)を、大気雰囲気気流通下、バッチ式電気炉で $1075^{\circ}\text{C}\times 3\text{hr}$ 加熱処理を行うことによって酸素含有量 $7.5\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(C1)を得た。また、 $0.65\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末(宇部興産(株)SN-E03)を、大気雰囲気下、バッチ式電気炉で $950^{\circ}\text{C}\times 3\text{hr}$ 加熱処理を行うことによって酸素含有量 $3.1\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(C2)を得た。酸素濃度はLECO社製TC-136型酸素窒素同時分析装置を用いて測定した。この窒化珪素粉末(C1)または(C2)10gと蒸留水40gおよび $10\phi\text{mm}$ 窒化珪素ボール100gを、100ccのポリエチレン製の瓶に入れ密栓し、振幅5mm、振動数1780spmの振動ミル上に固定して、5分間混合することで $20\text{wt}\%$ 水スラリーを調製した。

[0084] 比較例1および2には前記窒化珪素粉末(C1)の $20\text{wt}\%$ 水スラリーを、比較例3には前記窒化珪素粉末(C2)の $20\text{wt}\%$ 水スラリーを、予め 40°C で加温した気孔率16%の5cm角×深さ4cmの石英坩堝にスプレー塗布し、 40°C 乾燥した。塗布後石英坩堝は、更に 40°C 乾燥を一夜行った。

[0085] 次に、上述の窒化珪素粉末(C1)と、X線回折装置により非晶質であることを確認したレーザー法拡散式粒度分布装置で測定した平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ のシリカ粉末とを、比較例1では9:1の重量割合で、比較例2では8:2の重量割合で混合し、また、比較例3では窒化珪素粉末(C2)と同シリカ粉末とを8:2の重量割合で混合し、前記同様に $20\text{wt}\%$ 水スラリ

一を調製し、予め40℃で加温した前記（C1）または（C2）を塗布した各石英坩堝の上にスプレー塗布し、40℃で乾燥した。乾燥後は、バッチ炉を用い、大気雰囲気下で800℃4時間保持して2層の離型層を石英坩堝に焼き付けた。各々の離型層の厚みは5点測定の平均で190～220μmとなった。

[0086] 次に、離型層を焼き付けた石英坩堝に、純度99.999%で2～5mmのSi顆粒を75g充填し、箱型電気炉を用い、Ar雰囲気大気圧流通下、1000℃まで3時間、1000℃から1450℃まで3時間、1450℃で4時間保持して降温した。降温後、炉から取り出し、離型性状況の観察評価を行い、坩堝底中央部のSi融液浸透状況の目視観察、および坩堝底中央部をエポキシ樹脂で包埋し、断面カットし、FE-SEMを用いて×100倍の離型層の断面像を撮りSi融液浸透状況観察評価を行なった。結果を表1に示す。

[0087] （比較例4～8）

前記シリコンジイミド粉末を、粉末1kg当たり70リッター／時の空気－窒素混合ガス（混合ガスの酸素濃度は0.001～2vol%）下、400～700℃で加熱分解して窒化珪素粉末（D）を調製するための非晶質窒化珪素粉末を得た。この非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて壊砕後、炭素製の坩堝に入れて、室温から1100℃までを4時間、1100℃から1250℃までを10～50℃／hr、1250℃から1550℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持後、冷却した後に取り出し、金属球をナイロンでコーティングした材質のボール、または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凝集の軽壊砕を行ない、平均短軸粒子径が0.66～12.9μmであり、酸素含有量が0.20～2.1wt%の窒化珪素粉末（D）を得た。

[0088] 具体的には、比較例4および5の窒化珪素粉末（D）は、実施例1～4に記載の平均短軸粒子径12.9μmであり、酸素含有量が0.37wt%の

窒化珪素粉末（A）を用いた。

[0089] 次いで、比較例6の窒化珪素粉末（D）は、次のように調製した。まず、前記シリコンジイミド粉末を、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を700℃とし、熱分解時に導入するガスの酸素濃度を0.001 vol %未満とし、得られた非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いてレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50 μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕した。壊砕後の非晶質窒化珪素粉末を黒鉛製坩堝に仕込み、1100℃まで4時間で昇温し、1100～1250℃間の昇温速度を20℃/hrとし、1550℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持焼成し、冷却後取り出した。取り出した焼成後粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて軽壊砕することで、比較例6に係る平均短軸粒子径6.6 μmであり、酸素含有量が0.20 wt %の窒化珪素粉末（D）を得た。

[0090] また、比較例7の窒化珪素粉末（D）は、実施例8および9に記載の窒化珪素粉末（A）を用いた。

[0091] 次いで、比較例8の窒化珪素粉末（D）は、次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を700℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を4.5 vol %とし、得られた非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いてレーザー回折散乱法により測定した体積法粒度分布の粒子径で50 μm以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕した。壊砕後の非晶質窒化珪素粉末を黒鉛製坩堝に仕込み、1100℃まで4時間で昇温し、1100～1250℃間の昇温速度を50℃/hrとし、1550℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持焼成し、冷却後取り出した。取り出した焼成後粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて軽壊砕することで、比較例8に係る平均短軸粒子径0.66 μmであり、酸素含有

量が2.1 wt %の窒化珪素粉末(D)を調製した。

[0092] また、次に、前記シリコンジイミド粉末を、粉末1 kg当たり70リッター／時の空気－窒素混合ガス（混合ガスの酸素濃度は3.5～4.7 vol %）、800～1100℃で加熱分解して窒化珪素粉末(E)を調製するための非晶質窒化珪素粉末を得た。この非晶質窒化珪素粉末を、金属球をナイロンでコーティングした材質のボールを充填した連続式振動ミルを用いて壊砕後、炭素製の坩堝に入れて、室温から1100℃までを4時間、1100℃から1250℃までを60～100℃／hr、1250℃から1550℃まで4時間で昇温し、1550℃で1時間保持後、冷却した後に取り出し、金属球をナイロンでコーティングした材質のボール、または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凝集の軽壊砕を行ない、酸化焼成後、平均短軸粒子径が0.18～0.29 μmであり、酸素含有量が5.5～26.3 wt %の窒化珪素粉末(E)を得た。

[0093] 具体的には、比較例4の窒化珪素粉末(E)は、実施例1～3に記載の平均短軸粒子径0.29 μmであり、酸素含有量が7.6 wt %の窒化珪素粉末(B)を用いた。

[0094] 次いで、比較例5の窒化珪素粉末(E)は、実施例1～3に記載の軽壊砕後平均短軸粒子径0.29 μmの酸化焼成前の窒化珪素粉末(B)を用い、アルミナ製の皿形容器に、厚さが10 mm程度となるように敷き詰め、大気流通下バッチ式電気炉で1200℃の温度で5時間保持酸化焼成後冷却し取り出すことで、平均短軸粒子径が0.29 μmであり、酸素含有量が26.3 wt %の窒化珪素粉末(E)を得た。大気流通下バッチ式電気炉で1200℃の温度で5時間保持後粉末は、SEM像から融着した粒子は観られるものの、×10000倍のSEM画像を400%拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定した平均短軸粒子径に変化は無かった。

[0095] また、比較例6の窒化珪素粉末(E)は、実施例6に記載の平均短軸粒子径0.18 μmであり、酸素含有量が10.3 wt %の窒化珪素粉末(B)を用いた。

[0096] 次いで、比較例7の窒化珪素粉末(E)は、実施例6に記載の平均短軸粒子径 $0.18\mu\text{m}$ の酸化焼成前の窒化珪素粉末(B)を用い、アルミナ製の皿形容器に、厚さが 10mm 程度となるように敷き詰め、大気流通下バッチ式電気炉で 1140°C の温度で4時間保持酸化焼成後冷却し取り出すことで、平均短軸粒子径が $0.18\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $15.2\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(E)を得た。大気流通下バッチ式電気炉で 1140°C の温度で4時間保持焼成後粉末は、SEM像から少し融着した粒子は観られるものの、 $\times 10000$ 倍のSEM画像を 400% 拡大コピーし、そのコピー画像を用い同様に円を描き測定した平均短軸粒子径に変化は無かった。

[0097] また、比較例8の窒化珪素粉末(E)は、実施例8に記載の平均短軸粒子径 $0.18\mu\text{m}$ であり、酸素含有量が $5.5\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末(B)を用いた。

[0098] この窒化珪素粉末(D)と(E)を重量割合 $3:7\sim 7:3$ として採取した窒化珪配合素粉末 10g と蒸留水 40g および $10\text{mm}\phi$ 窒化珪素ボール 100g を、 100cc のポリエチレン製の瓶に入れ密栓し、振幅 5mm 、振動数 1780spm の振動ミル上に固定して、5分間混合することで $20\text{wt}\%$ 水スラリーを調製した。前記記載の $20\text{wt}\%$ 水スラリーを、予め 40°C で加温した気孔率 16% の 5cm 角 $\times$ 深さ 4cm の石英坩堝にスプレー塗布し、 40°C 乾燥した。塗布後石英坩堝は、更に 40°C 乾燥を一夜行った。乾燥後は、箱型電気炉を用い、大気雰囲気下で室温から $400\sim 700^\circ\text{C}$ までの所定の温度に4時間で昇温し、 $400\sim 700^\circ\text{C}$ の所定の温度で4時間保持後恒温することにより離型層を石英坩堝に焼き付けた。各々の離型層の厚みは5点測定の平均で $175\sim 210\mu\text{m}$ となった。

[0099] 離型層を焼き付けた石英坩堝に、純度 99.999% で $2\sim 5\text{mm}$ のSi顆粒を 75g 充填し、箱型電気炉を用い、Ar雰囲気大気圧流通下、 1000°C まで3時間、 1000°C から 1450°C まで3時間、 1450°C で4時間保持して降温した。降温後、炉から取り出し、型離れ状況観察を行い、坩堝底中央部のSi融液浸透状況の目視観察、および坩堝底中央部をエポキシ

樹脂で包埋し、断面カットし、FE-SEMを用いて×100倍の離型層の断面像を撮りSi融液浸透状況観察を行なった。結果を表1に示す。

符号の説明

[0100]	1	鋳型
	2	粗大な窒化珪素粒子
	3	微細な窒化珪素粒子

請求の範囲

- [請求項1] 平均短軸粒子径が $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $0.3 \sim 1.0 \text{ wt} \%$ である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $1.3 \sim 20 \text{ wt} \%$ である窒化珪素粉末（B）とを、重量割合で $5 : 5 \sim 9 : 1$ に配合した窒化珪素粉末を水に混合してスラリーを形成するスラリー形成工程と、
該スラリーを鋳型表面に塗布するスラリー塗布工程と、
該スラリー塗布工程後、酸素を含む雰囲気下 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ で、鋳型を加熱する加熱工程と、
を備えることを特徴とする離型層を有する多結晶シリコンインゴット製造用鋳型の製造方法。
- [請求項2] 前記鋳型表面に塗布されたスラリーの水分を鋳型内に浸透させる水分浸透工程を更に備え、
前記加熱工程は、該水分浸透工程後に行なうことを特徴とする請求項2記載の離型層を有する多結晶シリコンインゴット製造用鋳型の製造方法。
- [請求項3] 平均短軸粒子径が $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $0.3 \sim 1.0 \text{ wt} \%$ である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり酸素含有量が $1.3 \sim 20 \text{ wt} \%$ である窒化珪素粉末（B）とが重量割合 $5 : 5 \sim 9 : 1$ で含まれていることを特徴とする多結晶シリコンインゴット製造用鋳型の離型材用窒化珪素粉末。
- [請求項4] 請求項3記載の窒化珪素粉末を水に混合させることを特徴とする多結晶シリコンインゴット製造用鋳型の離型材用窒化珪素粉末含有スラリー。
- [請求項5] 請求項3記載の窒化珪素粉末を用いて離型層が鋳型内面に形成されたことを特徴とする多結晶シリコンインゴット製造用鋳型。