

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（鋳型側）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（シリコンインゴット側）の微粒の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層とから形成されたシリコンインゴット鋳造用鋳型の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インゴットと鋳型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素地の離型層により、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記載のシリコン鋳造用鋳型は、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、シリコン融液と固溶して、鋳型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離型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、シリコン融液と固溶して、鋳型表面と固着し、凝固したシリコンのインゴットを離型する際に欠けが発生し、歩留まりを低下するという問題がある。

[0008] さらに、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があるが、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と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、異なる粒径の窒化珪素粉末を離型層の原料として用いることによって、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ことを見出した。すなわち、本発明は、平均短軸粒子径が $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ 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 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 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 $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ 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

発明の効果

ソイソゴット鋳造用鋳型の離型材用窒化珪素粉末に関する。さらに、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ソゴット鋳造用鋳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ソゴット鋳造用鋳型である。

[0012]

以上のように、本発明によれば、シリコンソゴットと鋳型表面との固着や、凝固したシリコンソ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ソ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ソゴット鋳造用鋳型及びその製造方法並びに多結晶シリコンソゴット鋳造用鋳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グラフである。

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ソゴット鋳造用鋳型の製造

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 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である窒化珪素粉末を水に混合した窒化珪素粉末含有スラリーを鋳型の内側に塗布することにより、鋳型の毛細管力による吸水の際の粒度による移動速度の違いを利用して、図1に記載のように離型層の内側 (鋳型側) には酸化され易い微細粒子を偏在させ、離型層の外側 (シリコンソゴット側) には酸化され難い粗大粒子を偏在させた離型層を形成することを可能とする。離型層内の鋳型側表面には酸化され易い微細粒子が偏在することによって、焼付けによって酸化された粒子同士と鋳型を密着させ、シリコンソゴット側には酸化され難い粗大粒子が偏在することによって

、シリコン融液との反応を防ぎ離型する際の離型性を改善することができる。

[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鑄造用鑄型の製造方法によれば、離型層を低コストで形成した鑄型の製造が可能であり、得られた鑄型は、離型層の金属不純物量が少なく、高密度で離型層と鑄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、鑄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することで、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鑄造用鑄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 $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ である窒化珪素粉末（A）と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である窒化珪素粉末（B）とを重量割合で $5 : 5 \sim 9 : 1$ 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した平均短軸粒子径は、図2に記載の $\times 5000$ 倍のSEM画像に $50 \sim 200$ 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、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。また粗大粒子の場合は、 $\times 1000$ 倍のSEM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を熱分解して得られた非晶質窒化珪素粉末を結晶化焼成する方法（イミド法）や、金属珪素粉末の直接窒化により得られた塊状の窒化珪素粉末を粉砕、分級する方法（直接窒化法）によって得ることができる。

- [0019] 例えば、イミド法において、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濃度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濃度が高い程、結晶化は高温で開始し、結晶化速度は速くなる。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い。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濃度が低い程、結晶化は低温で開始し、結晶化速度は遅くなる。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い。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）とを調製することができる。
- [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 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とで、結晶化焼成の際の異常結晶成長による粗大粒子や粗大な凝集粒子、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] イミド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2007-2

6 1 8 3 2 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 2 9 0 7 3 6 6 号公報、特許第 2 9 0 7 3 6 7 号公報及び特許第 3 2 8 2 4 5 6 号公報に記載されている方法が好ましい。

[0023] 直接窒化法は、金属シリコンを窒素やアンモニア雰囲気下で加熱処理を行った後に、得られた窒化後の塊を粉砕、純化処理工程を経て窒化珪素粉末を得る方法である。直接窒化法によって窒化珪素粉末を製造する場合、窒化後の塊を微粉砕するために、粉砕に時間を要し、粉砕メディアの金属不純物が大量に混入し、粉砕後粉末を、鉬酸を用いて純化処理を行っても数 1 0 0 p p m 以上の金属不純物が残存する。特に粉砕メディアに用いられている硬度の高い材質には、鉬酸を用いた純化処理の際に、溶解し難い C r や W の多価金属が多く含まれ、純化処理後にも多量に残存している。このため、本発明に用いられる窒化珪素粉末を得る方法としては、イミド法の方が優れている。

[0024] 窒化珪素粉末の製造の際の原料である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を用いることができる。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得ることができる。また、非晶質窒化珪素粉末は、公知方法、例えば、含窒素シラン化合物を窒素やアンモニアガス雰囲気下で 1 2 0 0 ~ 1 4 6 0 °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得ることができる。

[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 $0.6 \sim 1.3 \mu\text{m}$ であり、 $0.7 \sim 1.2 \mu\text{m}$ が、好ましい。平均短軸粒子径が $0.6 \mu\text{m}$ 未満の場合、窒化珪素粉末（B）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 $1.3 \mu\text{m}$ 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、更に結晶化焼成時に $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 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、生産性が非常に悪く実用的でない。

[0026] 平均短軸粒子径が $0.6 \sim 1.3 \mu\text{m}$ である窒化珪素粉末（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を調整することによって調製できる。

[0027] 平均短軸粒子径を大きくする場合は、非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を低くし、得られた非晶質窒化珪素粉末中の酸素濃度を低くし、更に結晶化焼成時の $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 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調製できる。

[0028] 例えば平均短軸粒子径 $1.3 \mu\text{m}$ 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 $50 \mu\text{m}$ 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ることで $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 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、調製可能となる。

[0029] 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 $500 \sim 800^\circ\text{C}$

とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を1～2 vol %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て1100～1250℃間の昇温速度を50℃/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、調製可能となる。

[0030] 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く、得られた非晶質窒化珪素粉末中の酸素濃度が高い場合は、結晶化焼成時の結晶化開始温度が高く、また結晶化速度が速くなることで、急激に結晶化が進行し易くなり、粒度の揃った窒化珪素粉末を調製することが難しくなる。

[0031] 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、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0.6 μm よりも小さくなり易く、しかも結晶化速度が速い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なり好ましくない。

[0032] さらに、結晶化焼成の際に、1100～1250℃間の昇温速度が50℃/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、粒度の揃った窒化珪素粉末の調製は困難となる。

[0033] また、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50 μm 以上の粗大凝集粒子が存在する場合は、粗大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や粗大な凝集粒子、針状結晶粒子および微細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。

[0034] 平均短軸粒子径が0.6～13 μm の窒化珪素粉末(A)の調製は、非晶

質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $0.4\sim 2\text{ vol}\%$ とし、得られた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 $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕し、結晶化焼成時の $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を $10\sim 50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の間で調整することで可能となる。

[0035] 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。平均短軸粒子径が $0.3\mu\text{m}$ を超える場合、窒化珪素粉末(A)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 $0.1\mu\text{m}$ 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。平均短軸粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒子は、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 より上げ、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、また結晶化焼成の際の $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を、 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ を超えた速度に速めることで得ることは出来るが、針状結晶粒子や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、 $0.1\mu\text{m}$ 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用原料として好ましくない。

[0036] 平均短軸粒子径が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ である窒化珪素粉末(B)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を調整することによって調製できる。

[0037] 平均短軸粒子径を小さくする場合は、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した非晶質窒化珪素粉末を原料粉末に用いる。この非晶質窒化珪素粉末を用いた場合、結晶化速度が速くなることで微細な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する必要がある。更に結晶化焼成時の $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を調整することで、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、粒度の揃った窒化珪素粉末を調製できる。

[0038] 例えば平均短軸粒子径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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温度を 1000°C とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $4\sim 5\text{ vol}\%$ 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、結晶化速度を速く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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕する。この非晶質窒化珪素粉末を用いて $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇温速度を $80\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 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 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製可能となる。

[0039] また、例えば $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 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温度を $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $2.2\sim 4\text{ vol}\%$ 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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕する。この非晶質窒化珪素粉末を用いて $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間の昇

温速度を $60 \sim 80^\circ\text{C}/\text{h}$ 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 $0.3 \mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製可能と

なる。

[0040] 非晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解温度が 1100°C を超え、熱分

解時に導入するガス中の酸素濃度が $5 \sim 10\%$ 以上の場合は、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、 $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 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 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の窒化珪素

粉末 (B) 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。

[0041] さらに、 $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 間の昇温速度が $100^\circ\text{C}/\text{h}$ を超えると

、急激な結晶化の進行に伴い結晶化制御は困難となり、異常粒成長や針状結晶粒子および微細凝集粒子が混合生成することで平均短軸粒子径が $0.1 \sim$

$0.3 \mu\text{m}$ の窒化珪素粉末 (B) を調製することは困難となる。

[0042] 平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の窒化珪素粉末 (B) の調製は、非

晶質窒化珪素粉末を調製する際の熱分解加熱温度を $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $2 \sim 5 \sim 10\%$ とし、得られ

た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 $50 \mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集粒子を含まない状態まで壊砕し、結晶

化焼成時の $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 間の昇温速度を $60 \sim 100^\circ\text{C}/\text{h}$ の間で調整することで可能となる。

[0043] また、本発明に係る製造方法において、平均短軸粒子径が $0.6 \sim 1.3 \mu$

m である窒化珪素粉末 (A) と、平均短軸粒子径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である窒化珪素粉末 (B) とを配合した高純度な窒化珪素粉末は、重量割合で 5

： 5 ～ 9 ： 1 に配合す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、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。

[0044] 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、上記窒化珪素粉末を水に混合させたスラリーであり、所定量の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。

[0045] 上記結晶化焼成によって得られた窒化珪素粉末（A）及び（B）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、軽く壊砕する処理を行なう。凝集粒子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鋳造する鋳型用の離型材の原料に適した粉末となる。

[0046] 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。

[0047] 鋳型に塗布した窒化珪素粉末含有スラリーは、鋳型内の細孔による毛管現象の吸水によって、鋳型表面近傍においては、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）には微粒が偏在し、離型層の外側（シリコンインゴット側）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1.5cP（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。

[0048] 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は、塗布した窒化珪素粉末含有スラリーの鋳型内の細孔による毛管現象によって吸水を十分に行なうために、スラリーの水分を鋳型内に浸透させる水分浸透工程をさら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。

[0049] さらに、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鋳造用鋳型の製造方法において、加熱工程は、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800～1200℃で加熱処理を行う工程である。窒化珪素粉末は、大気下では800℃以上で酸化が進行し、1200℃を超えると過度な酸化状態となり、図3に示すように微粒であるほどより酸化され易く、粗粒になるほど酸化し難い。微細な窒化珪素粉末と粗大な窒化珪素粉末を配合した窒化珪素粉末を用いることによって、離型層の内側（鋳型側）には酸化され易い微細粒子が偏在することで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）は酸化され難い粗大粒子が偏在するこ

とで離型層表面の酸素濃度は低く、シリコン融液の固溶を抑えて浸透を防止できる。窒化珪素粉末含有スライアの塗布は、一度塗りでも上記記載の離型層が形成されるが、二度塗り以上でも同様の効果を得られ、多結晶シリコンインゴット製造用鑄型を低コストで製造でき、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、高い歩留まりのシリコンインゴットが生産できる。

[0050] 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製造用鑄型の製造

方法によって製造された多結晶シリコンインゴット製造用鑄型は、多結晶シリコンインゴットを鑄造するための鑄型であり、鑄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（鑄型側）には酸化され易い微細粒子が偏在し、外側（シリコンインゴット側）には酸化され難い粗大粒子が偏在することを特徴とするため、鑄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製造用鑄型を用いることにより、離型層の内側（鑄型側）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鑄型とが密着し、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、鑄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。鑄型の材料としては、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。

実施例

[0051] 以下では、具体的例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

[0052] （実施例 1 ～ 15）

最初に、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製造用鑄型の製造に必要な結晶質窒化珪素を作製した。

[0053] 先ず、四塩化珪素濃度が 30vol% のトルエンの溶液を液体アモニア

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を作製した。

[0054] 得られたシリコンジイミド粉末を、粉末 1 k g 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 0.4～2 v o l %）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、また粉末 1 k g 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 2.2～4 v o l %）流通下 800～1100℃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ることができる。

[0055] 実施例 1～5 に記載の窒化珪素粉末（A）を次のように調製した。まず、前記シリコンジイミド粉末の熱分解温度を 700℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を 1 v o l %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 μ 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℃まで4時間で昇温し、1100～1250℃間の昇温速度を 20℃／h r 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く壊砕することで、実施例 1～5 に係る平均短軸粒子径 6.5 μ m の窒化珪素粉末を調製した。

[0056] 同様に、実施例 6～10 に記載の窒化珪素粉末（A）を次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を熱分解温度を 750℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を 2 v o l %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 μ 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℃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く壊砕することで、実施例6～10に係る平均短軸粒子径0.65μmの窒化珪素粉末を調製した。

[0057] また同様に、実施例11～15に記載の窒化珪素粉末(A)を次のように調製した。熱分解温度を500℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を0.5vol%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く壊砕することで、実施例11～15に係る平均短軸粒子径12.8μmの窒化珪素粉末を調製した。

[0058] 次いで、実施例1～10に記載の窒化珪素粉末(B)を次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を熱分解温度を1050℃とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を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100℃/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1～10

に係る平均短軸粒子径 $0.18\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製した。

- [0059] 同様に、実施例11～15に記載の窒化珪素粉末(B)を次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を熱分解温度を 900°C とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を $4\text{vol}\%$ 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 $60^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 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11～15に係る平均短軸粒子径 $0.28\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を調製した。

- [0060] 得られた窒化珪素粉末(A)の比表面積は $0.2\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均短軸粒子径は $12.8\sim 0.65\mu\text{m}$ で、窒化珪素粉末(B)の比表面積は $7\sim 12.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均短軸粒子径は $0.29\sim 0.18\mu\text{m}$ であった。

この窒化珪素粉末(A)と(B)を重量割合 $5:5\sim 9:1$ 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。

- [0061] 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 1100°C まで4時間で昇温し、 1100°C 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点測定で平均で $100\sim 200\mu\text{m}$ となった。

- [0062] 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℃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、型離れ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、底部離型層付近の断面をカットし、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った。結果を表1に示す。

[0063] 表1中の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。

[0064] [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		Si融液 坩堝 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)	SSA (m ² /g)	平均短軸粒子径 (μm)	(A)	(B)		
実施例-1	0.3	6.5	12.0	0.18	5	5	○	◎
実施例-2	0.3	6.5	12.0	0.18	6	4	◎	◎
実施例-3	0.3	6.5	12.0	0.18	7	3	◎	◎
実施例-4	0.3	6.5	12.0	0.18	8	2	○	◎
実施例-5	0.3	6.5	12.0	0.18	9	1	○	○
実施例-6	3.0	0.65	12.0	0.18	5	5	○	○
実施例-7	3.0	0.65	12.0	0.18	6	4	◎	◎
実施例-8	3.0	0.65	12.0	0.18	7	3	◎	◎
実施例-9	3.0	0.65	12.0	0.18	8	2	○	◎
実施例-10	3.0	0.65	12.0	0.18	9	1	○	◎
実施例-11	0.2	12.8	7.0	0.29	5	5	◎	◎
実施例-12	0.2	12.8	7.0	0.29	6	4	◎	◎
実施例-13	0.2	12.8	7.0	0.29	7	3	○	◎
実施例-14	0.2	12.8	7.0	0.29	8	2	○	○
実施例-15	0.2	12.8	7.0	0.29	9	1	○	○
比較例-1	A2(第1層)		B2(A2:シリカ=9:1 第2層)				△	△
比較例-2	A2(第1層)		B3(A2:シリカ=8:2 第2層)				×	×
比較例-3	0.3	6.5	12.0	0.18	3	7	△	△
比較例-4	0.3	6.5	12.0	0.18	10	0	×	×
比較例-5	3.0	0.65	12.0	0.18	3	7	△	△
比較例-6	3.0	0.65	12.0	0.18	10	0	△	×
比較例-7	0.2	12.8	7.0	0.29	3	7	△	△
比較例-8	0.2	12.8	7.0	0.29	10	0	×	×
比較例-9	0.3	6.5	4.5	0.43	7	3	△	△
比較例-10	3.0	0.65	4.5	0.43	7	3	△	△

[0065] (比較例1～2)

シリコンジイミドの熱分解法によって得られた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が $0.22\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末（宇部興産SN-E10）を、大気雰囲気下、バッチ式電気炉で $1000^{\circ}\text{C}\times 3\text{hr}$ 加熱処理を行うことによって酸素濃度 $7.5\text{wt}\%$ の窒化珪素粉末（A2）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（A2） 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。

[0066] 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 1100°C まで4時間で昇温し、 1100°C 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 $100\mu\text{m}$ となった。

[0067] 次に、上述の窒化珪素粉末（A2）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 $0.05\mu\text{m}$ のシリカ粉末を $9:1$ （B2）、 $8:2$ （B3）の割合で混合し、前記同様に $20\text{wt}\%$ 水スラリーを調製し、前記（A1）を塗布した各石英坩堝の上にスプレー塗布し、大気雰囲気下で 1100°C 4時間保持して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 $200\mu\text{m}$ となった。

[0068] 次に、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、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 $\times 100$

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った。結果を表 1 に示す。

[0069] (比較例 3 ～ 10)

実施例 1 ～ 15 と同様に多結晶シリコンインゴット鑄造用鑄型の製造方法に必要な結晶質窒化珪素を作製した。

[0070] 比較例 3、4、9 に記載の窒化珪素粉末 (A) は、実施例 1 ～ 5 に記載の窒化珪素粉末 (A) を用いた。

[0071] 同様に、比較例 5、6、10 に記載の窒化珪素粉末 (A) は、実施例 6 ～ 9 に記載の窒化珪素粉末 (A) を用いた。

[0072] また同様に、比較例 7、8 に記載の窒化珪素粉末 (A) は、実施例 11 ～ 15 に記載の窒化珪素粉末 (A) を用いた。

[0073] 次に、比較例 3 ～ 6 に記載の窒化珪素粉末 (B) は、実施例 1 ～ 10 に記載の窒化珪素粉末 (B) を用いた。

[0074] 同様に、比較例 7、8 に記載の窒化珪素粉末 (B) は、実施例 11 ～ 15 に記載の窒化珪素粉末 (B) を用いた。

[0075] また同様に、比較例 9、10 に記載の窒化珪素粉末 (B) を次のように調製した。まず、同シリコンジイミド粉末を 850℃ とし、熱分解時に導入するガス中の酸素濃度を 2 vol % として、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 9、10 に係る平均短軸粒子径 0.43 μm の窒化珪素粉末を調製した。

[0076] 得られた窒化珪素粉末 (A) の比表面積は 0.2 ～ 3.0 m²/g、平均短

軸粒子径は $12.8 \sim 0.65 \mu\text{m}$ で、窒化珪素粉末（B）の比表面積は $4.5 \sim 12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均短軸粒子径は $0.43 \sim 0.18 \mu\text{m}$ であった。

[0077] 上記の数種の窒化珪素粉末（A）と（B）とを、表1に記載の組み合わせと配合割合で採取した窒化珪素配合粉末 10 g と蒸留水 40 g および $10 \phi \text{ mm}$ 窒化珪素ボール 100 g を、 100 cc のポリエチレン製の瓶に入れ密栓し、振幅 5 mm 、振動数 1780 spm 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 5 cm 角 $\times$ 深さ 4 cm 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 1100°C まで4時間で昇温し、 1100°C 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 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ となった。

[0078] 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 75 g 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 $\times 100$ 倍の離型層の断面像を撮りSi融液浸透状況観察を行った。結果を表1に示す。

符号の説明

- [0079]
- | | |
|---|-----------|
| 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 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 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鋳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さらに備え、
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1記載の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。
- [請求項3] 平均短軸粒子径が $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ 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鋳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鋳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鋳造用鋳型。