

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77003

(P2010-77003A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
C O 1 B 33/12	(2006.01)	C O 1 B 33/12		B	4 E O 9 2
B 2 2 C 3/00	(2006.01)	B 2 2 C 3/00		B	4 G O 7 2
B 2 2 D 25/04	(2006.01)	B 2 2 D 25/04		G	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-250628 (P2008-250628)	(71) 出願人	507182807
(22) 出願日	平成20年9月29日 (2008. 9. 29)		コバレントマテリアル株式会社
			東京都品川区大崎一丁目6番3号
		(74) 代理人	110000235
			特許業務法人 天城国際特許事務所
		(72) 発明者	大橋 忠
			神奈川県秦野市曽屋30番地 コバレント
			マテリアル株式会社コアテクノロジーセン
			ター内
		(72) 発明者	梅木 浄二郎
			神奈川県秦野市曽屋30番地 コバレント
			マテリアル株式会社コアテクノロジーセン
			ター内

最終頁に続く

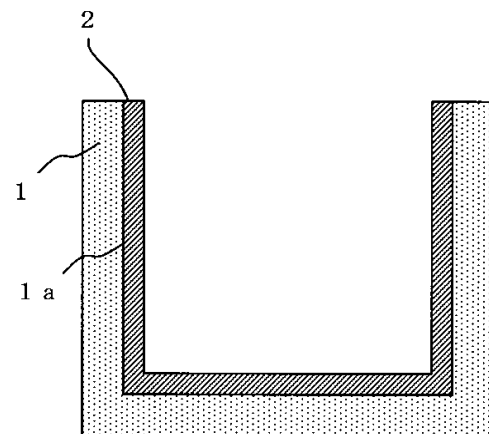
(54) 【発明の名称】 シリコン溶融ルツボおよびこれに用いられる離型材

(57) 【要約】

【課題】 シリコンブロックを該ルツボから脱型する際、保護膜とシリコンブロックとの付着に伴うシリコンブロックのカケや割れの発生を、保護膜自身が壊れることによって抑制することができる離型性に優れた保護膜を備えたシリコン溶融ルツボやそれに用いられる離型材を提供する。

【解決手段】 本発明に係るシリコン溶融ルツボは、耐熱性部材からなるルツボ本体1の少なくとも内表面1a上に保護膜2が設けられたシリコン溶融ルツボであって、保護膜2は、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x>0$ 、 $y>0$) 組成を有する第1の固体粒子と、前記第1の固体粒子よりも粒径が小さい SiO_2 組成を有する第2の固体粒子とを含有してなり、前記第2の固体粒子は、前記第1の固体粒子間の界面の一部で前記第1の固体粒子同士を連結させている。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐熱性部材からなるルツボ本体の少なくとも内表面上に保護膜が設けられたシリコン溶融ルツボであって、

前記保護膜は、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) 組成を有する第 1 の固体粒子と、前記第 1 の固体粒子よりも粒径が小さい SiO_2 組成を有する第 2 の固体粒子とを含有してなり、

前記第 2 の固体粒子は、前記第 1 の固体粒子間の界面の一部で前記第 1 の固体粒子同士を連結させていることを特徴とするシリコン溶融ルツボ。

【請求項 2】

前記耐熱性部材は、石英であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン溶融ルツボ。

【請求項 3】

シリコン溶融ルツボの少なくとも内表面に設けられる保護膜を形成するために用いられる離型材であって、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) 組成を有する第 1 の固体粒子と、前記第 1 の固体粒子よりも粒径が小さい SiO_2 組成を有する第 2 の固体粒子と、を含有してなる粉体で構成されていることを特徴とする離型材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、太陽電池の形成に使用される多結晶シリコン基板の製造に用いられるシリコン溶融ルツボおよびこれに用いられる離型材に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池を形成するための基板として、チョクラルスキー法により製造される単結晶シリコン基板の他、大型化が容易な多結晶シリコン基板が用いられている。このような多結晶シリコン基板は、シリコン溶融ルツボ（以下、単に、ルツボともいう）内で高純度のシリコンを溶融させ、又は、高温で溶融させたシリコン融液を該ルツボ内に注湯して、その後、凝固させることによって形成したシリコン結晶（以下、シリコンブロックという）をルツボ内から脱型して、こうして取り出したシリコンブロックを一定の厚さにスライス加工することによって製造されている。

【0003】

このようなルツボとしては、シリコンブロックを該ルツボから脱型しやすくするために、シリコン融液を保持するルツボの内表面に、窒化珪素（ Si_3N_4 ）やシリカ（ SiO_2 ）等の離型材を塗布又はコーティングして、保護膜（以下、離型材層ともいう）を形成させたものが一般的に使用されている。

【0004】

しかしながら、離型材として窒化珪素のみを用いた保護膜は、強度的に脆弱であることから、保護膜自身が破損されやすく、破損した窒化珪素がシリコン融液に混入し、窒化珪素の析出物を生成させてしまうという問題がある。そのため、窒化珪素にシリカを特定の重量比率で混合させることで保護膜としての強度を向上させる技術が一般的に知られている（例えば、特許文献 1）。

【0005】

しかしながら、シリカは、シリコンブロックとの付着性が高いために、シリコンブロックと接する保護膜の最表面にシリカ成分が多く存在する場合には、シリコンブロックと保護膜との付着性が高くなり、シリコンブロックを該ルツボから脱型する際に、シリコンブロックにカケや割れが発生する危険性が高くなる。

【0006】

また、これらの問題を解決するために、表面にシリカ層が形成された窒化珪素粉末を用いて、窒化珪素粉末の含有比率を変えた二層の離型材層を形成したルツボが提案されてい

10

20

30

40

50

る（例えば、特許文献２）。

【０００７】

また、本願発明者は、溶融シリコンと濡れ難い材料として、 SiO_xN_y （ $x \neq 0$ 、 $y \neq 0$ ）が有効である点を見出し、 SiO_xN_y （ $x \neq 0$ 、 $y \neq 0$ ）組成を有する保護膜を備えるシリコン溶融ルツボを提案している（例えば、特許文献３）。

【特許文献１】特開平９－１７５８０９号公報（〔請求項１〕等）

【特許文献２】特開２００５－９５９２４号公報（〔請求項１〕等）

【特許文献３】特開２００８－１１５０５６号公報（〔請求項１〕等）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００８】

しかしながら、特許文献２に記載の技術は、シリコン融液と接する保護膜の最表面及び窒化珪素粉末間にもシリカ層が存在しているため、実質的に、前記保護膜の最表面から前記ルツボと接する部分まで保護膜の厚さ方向にシリカ層がマトリックス状に連結して形成されていることになる。従って、保護膜として強度が高いため、保護膜の最表面に存在するシリカ層とシリコンブロックとが付着し、保護膜自身が破壊されずに、シリカ層とシリコンブロックとの付着が維持される可能性があり、結果的に、シリコンブロックを該ルツボから脱型する際に、シリコンブロックにカケや割れが発生する危険性がある。

【０００９】

また、特許文献２に記載のように、保護膜を多層で構成すると、それぞれの層に使用する離型材を各々調合して形成させなければならず、生産性に悪く、手間がかかるものであり、更に、保護膜に熱的衝撃（例えば、高温で溶融させたシリコン融液を該ルツボ内に注湯する等）や物理的衝撃（例えば、多結晶シリコン塊をルツボ内に載置する際、該塊と保護膜とが接触した場合等）が生じた場合には、積層した層間で保護膜が剥がれてしまうという危険性もある。

20

【００１０】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、シリコンブロックを該ルツボから脱型する際、保護膜とシリコンブロックとの付着に伴うシリコンブロックのカケや割れの発生を、保護膜自身が壊れることによって抑制することができる離型性に優れた保護膜を備えたシリコン溶融ルツボを提供することを目的とする。

30

【００１１】

また本発明は、このような効果を有するシリコン溶融ルツボの製造に用いられる離型材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】

【００１２】

本発明に係るシリコン溶融ルツボは、耐熱性部材からなるルツボ本体の少なくとも内表面上に保護膜が設けられたシリコン溶融ルツボであって、前記保護膜は、少なくとも表面が SiO_xN_y （ $x > 0$ 、 $y > 0$ ）組成を有する第１の固体粒子と、前記第１の固体粒子よりも粒径が小さい SiO_2 組成を有する第２の固体粒子とを含有してなり、前記第２の固体粒子は、前記第１の固体粒子間の界面の一部で前記第１の固体粒子同士を連結させていることを特徴とする。

40

【００１３】

このような構成とすることで、シリコンブロックを該ルツボから脱型する際、保護膜とシリコンブロックとの付着に伴うシリコンブロックのカケや割れの発生を、保護膜自身が壊れることによって抑制することができる離型性に優れた保護膜を備えたシリコン溶融ルツボを得ることができる。

【００１４】

前記耐熱性部材は、石英であることが好ましい。

【００１５】

このような構成とすることで、前記第１の固体粒子や前記第２の固体粒子とルツボ本体

50

との熱膨張係数が他の材料に比べて近く又は同じとなり、組成差に起因する熱応力の発生が抑制されるため、シリコン溶融ルツボに熱的衝撃や物理的衝撃が生じた場合でも、保護膜全体の破壊や剥離を防止することができる。

【0016】

本発明に係る離型材は、シリコン溶融ルツボの少なくとも内表面に設けられる保護膜を形成するために用いられる離型材であって、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) 組成を有する第1の固体粒子と、前記第1の固体粒子よりも粒径が小さい SiO_2 組成を有する第2の固体粒子と、を含有してなる粉体で構成されていることを特徴とする。

【0017】

このような構成を備えた離型材を用いることで、上述した効果を有する保護膜を備えたシリコン溶融ルツボを得ることができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明は、シリコンブロックを該ルツボから脱型する際、保護膜とシリコンブロックとの付着に伴うシリコンブロックのカケや割れの発生を、保護膜自身が壊れることによって抑制することができる離型性に優れた保護膜を備えたシリコン溶融ルツボが提供される。

【0019】

また、本発明は、このような効果を有するシリコン溶融ルツボの製造に用いられる離型材が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0021】

図1は、本発明に係るシリコン溶融ルツボの一例を示す斜視図であり、図2は、図1のA-A方向の断面図である。

【0022】

本実施形態に係るシリコン溶融ルツボは、図1及び図2に示すように、ルツボ本体1と、ルツボ本体1の内表面1a上に設けられた保護膜2とを備えている。

【0023】

ルツボ本体1は、耐熱性部材からなり、図1に示すように、例えば、全体が一体に成形された一体成型型のルツボで構成されている。なお、耐熱性部材としては、石英が好適に用いられる。この石英には、石英ガラスのみならず、溶融石英も含まれる。

【0024】

保護膜2は、図2に示すように、ルツボ本体1の内表面1a上に設けられた単一層で構成されている。

【0025】

図3は、図2における保護膜2近傍の領域を拡大させた拡大概略断面図である。なお、図3に示す図はあくまで概略的なものであり、図3に示す固体粒子の形状や大きさ、固体粒子によって形成される保護膜2の厚さは、実際の寸法と異なる。

【0026】

保護膜2は、図3に示すように、第1の固体粒子2aと、第1の固体粒子2aよりも粒径が小さい第2の固体粒子2bとを含有してなり、第2の固体粒子2bは、第1の固体粒子2a間の界面3の一部で前記第1の固体粒子2a同士を連結させた構成を備えている。

【0027】

前記第1の固体粒子2aは、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) 組成を有している。

【0028】

図4は、本発明に係る第1の固体粒子2aの具体的な構成を示す概略断面図である。

【0029】

10

20

30

40

50

第1の固体粒子2aは、具体的には、図4(a)に示すように、表面層2a1が SiO_xN_y ($X>0$ 、 $Y>0$)で構成され、芯部2a2がシリカ(SiO_2)で構成された固体粒子2aa、又は、図4(b)に示すように、表面層2a1が SiO_xN_y ($X>0$ 、 $Y>0$)で構成され、芯部2a3が窒化珪素(Si_3N_4)で構成された固体粒子2ab、又は、図4(c)に示すように、粒子全体が SiO_xN_y ($X>0$ 、 $Y>0$)で構成された固体粒子2acのいずれかで構成されている。

【0030】

第2の固体粒子2bは、 SiO_2 組成を有する固体粒子、すなわち、シリカ粒子で構成されている。

【0031】

本発明に係るシリコン溶融ルツボは、上述したような構成を備えているため、シリコンブロックを該ルツボから脱型する際、保護膜とシリコンブロックとの付着に伴うシリコンブロックのカケや割れの発生を、保護膜自身が壊れることによって抑制することができる離型性に優れた保護膜を備える。

【0032】

すなわち、本発明に係るシリコン溶融ルツボの保護膜を構成する第1の固体粒子2aは、上述したように、少なくとも表面が SiO_xN_y ($X>0$ 、 $Y>0$)組成を有しているため、 SiO_2 や、 Si_3N_4 よりも溶融シリコンと濡れ難いという効果を有する。また、第2の固体粒子2bは、前記第1の固体粒子2a間の界面3の一部で第1の固体粒子2a同士を連結させているため、保護膜2は、第1の固体粒子2a同士の剥がれが生じない程度に高い強度を有している。さらに、前述しているように、第2の固体粒子2bは、前記第1の固体粒子2a間の界面3の全体ではなく一部で、第1の固体粒子2a同士を連結させているため、全体で連結させるよりも強度的に低下している。従って、保護膜2の最表面に存在する第2の固体粒子2bや、仮に、第1の固体粒子2aとシリコンブロックとが付着しても、シリコンブロックを該ルツボから脱型する際、保護膜2が先に壊れてしまうため、保護膜2とシリコンブロックとの付着に伴うシリコンブロックのカケや割れの発生を防止することができる。

【0033】

前記第1の固体粒子2aの少なくとも表面に設けられた SiO_xN_y ($X>0$ 、 $Y>0$)組成は、例えば、 $0.2 \leq X \leq 0.8$ 、 $0.8 \leq Y \leq 1.2$ である。このX、Yの分析は、酸素・窒素同時分析法で求めることができる。

【0034】

前記第1の固体粒子2a、第2の固体粒子2bの粒径やその重量比は、前述したような保護膜2を形成することができれば特に限定されない。第1の固体粒子2aの粒径は、例えば、100nm以上1000nm以下であり、第2の固体粒子2bの粒径は、例えば、1nm以上10nm以下であり、第2の固体粒子2bの重量比は、例えば、第1の固体粒子2aに対して、0.1wt%以上5wt%以下である。

【0035】

本発明に係る離型材としては、前述したような保護膜2を備えることができる材料で構成されている。すなわち、本発明に係る離型材は、少なくとも表面が SiO_xN_y ($X>0$ 、 $Y>0$)組成を有する第1の固体粒子2aと、前記第1の固体粒子2aよりも粒径が小さい SiO_2 組成を有する第2の固体粒子2bと、を含有してなる粉体で構成されている。

【0036】

このような構成を備えた離型材を使用することで、上述した効果を有する保護膜を備えたシリコン溶融ルツボを得ることができる。

【0037】

次に、ルツボ本体1に保護膜2を形成して、本実施形態に係わるシリコン溶融ルツボを製造する製造方法について説明する。

【0038】

保護膜 2 に用いられる第 1 の固体粒子 2 a の製造には、原料として高純度（例えば、純度 99.9% 以上）のシリカ微粒子の集合体である粉体を用い、これを窒化処理することで、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) 組成を有する固体粒子（図 4 (a)、(c)）の粉体を製造し、これを離型材として使用する。又は、原料として高純度（例えば、純度 99.9% 以上）の窒化珪素微粒子の集合体である粉体を用い、これを酸化処理することで、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) 組成を有する固体粒子（図 4 (b)、(c)）の粉体を製造し、これを離型材（第 1 の固体粒子 2 a）として使用する。

【0039】

前記シリカ微粒子の窒化処理は、窒素系ガス含有雰囲気中（例えば、水素ガスとアンモニアガスとの混合ガス雰囲気中）、高温（例えば、1100℃）で所定時間熱処理を行うことにより、シリカ微粒子の少なくとも表面を窒化させることができる。なお、この窒化処理の処理条件（例えば、熱処理時間）を制御することにより、窒化率が異なるシリカ微粒子、すなわち、 SiO_xN_y 粉末を得ることができる。更に、熱処理時間をより長くすることで、粒子全体が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) で構成された固体粒子（図 4 (c)）を製造することができる。

【0040】

前記窒化珪素微粒子の酸化処理は、酸化系ガス含有雰囲気中（例えば、大気雰囲気中）、高温（例えば、800℃）で所定時間熱処理を行うことにより、窒化珪素微粒子の少なくとも表面を酸化させることができる。なお、この酸化処理の処理条件（例えば、熱処理時間）を制御することにより、酸化率が異なる窒化珪素微粒子、すなわち、 SiO_xN_y 粉末を得ることができる。更に、熱処理時間をより長くすることで、粒子全体が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) で構成された固体粒子（図 4 (c)）を製造することができる。なお、前記酸化処理により固体粒子表面に酸化膜 SiO_2 ($x = 2$ 、 $y = 0$) が形成される場合には、希 HF 処理を行うことで前記酸化膜を除去することができる。

【0041】

また、保護膜 2 に用いられる第 2 の固体粒子 2 b には、第 1 の固体粒子 2 a よりも粒径が小さい高純度（例えば、純度 99.9% 以上）のシリカ微粒子の粉体を用いる。

【0042】

ルツボ本体 1 の内表面 1 a への保護膜 2 の形成は、次のようにして行うことができる。

【0043】

最初に、少なくとも表面が SiO_xN_y ($x > 0$ 、 $y > 0$) で構成された第 1 の固体粒子 2 a、第 1 の固体粒子 2 a よりも粒径が小さい SiO_2 組成を有する第 2 の固体粒子 2 b、純水およびバインダ（例えば、ポリビニルアルコール（PVA））を用いて懸濁液を作製する。この懸濁液を、例えば、凹形状のルツボ本体 1 の内表面 1 a へスプレー塗布し、乾燥させる。塗布膜が所望の厚さとなるまで、このスプレー塗布と乾燥とを繰り返す。

【0044】

続いて、塗布膜が形成されたルツボ本体 1 を非酸化性雰囲気下（例えば、アルゴン雰囲気下）で所定温度（例えば、800℃）に加熱し、焼成する。

【0045】

このとき、その昇温過程でバインダ（例えば、PVA）をガス化（焼失）させる。また、前記固体粒子が溶けて重力の作用で下方へ垂れて膜がずり落ちたり膜厚が変化したりすることのないように、塗布膜の内部に一定の空隙が残った状態で前記固体粒子同士を焼成して溶着させることが好ましい。こうしてルツボ本体 1 と密着した保護膜 2 を形成することができる。

【0046】

本実施形態に係わるシリコン溶融ルツボは、上述したような製造方法で得ることができるため、研磨等の後処理や、CVD法を用いることなく、ルツボ本体への保護膜の形成が容易であるため生産経済性がよく、低コストで製造することができる。

【0047】

また、ここまで、前記ルツボ本体 1 を、一体成型型のルツボを例に挙げて説明したが、本願発明はこれに限定されることがなく、分割型のルツボを用いてもよい。なお、分割型のルツボを用いる場合の本実施形態に係わるシリコン溶融ルツボを製造する場合は、耐熱性部材からなる複数の板状体（図示せず）を準備し、その板状体の少なくとも一方の面に、上述したスプレー塗布、乾燥、焼成を行って、各々保護膜を形成した後、少なくとも保護膜が形成された面がルツボ形状とした際、内表面側になるように、前記複数の板状体を、接合部等を介して組み合わせられることによって製造することができる。

【0048】

また、ルツボ本体は、石英で構成されていることが好ましい。

【0049】

このような構成とすることで、前記第 1 の固体粒子 2 a や前記第 2 の固体粒子 2 b とルツボ本体 1 との熱膨張係数が他の材料に比べて近く又は同じとなり、組成差に起因する熱応力の発生が抑制されるため、シリコン溶融ルツボに熱的衝撃や物理的衝撃が生じた場合でも、保護膜 2 の破壊や剥離を防止することができる。

【実施例】

【0050】

（実施例 1）

高純度 SiO_2 粉末（純度 99.9% 以上、平均粒径が 100 nm で、アルカリ金属、アルカリ土類金属、フッ化物、塩化物、炭素、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、タングステン、モリブデン、チタンの合算濃度が 2 ppm）を、水素とアンモニアを体積比で 1 : 3 に調整した混合ガス雰囲気下、1100℃で 5 時間保持して、 SiO_xN_y 粉末を作製した。

【0051】

こうして得られた SiO_xN_y 粉末に対して、高純度 SiO_2 粉末（純度 99.9% 以上、平均粒径が 5 nm で、アルカリ金属、アルカリ土類金属、フッ化物、塩化物、炭素、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、タングステン、モリブデン、チタンの合算濃度が 2 ppm）を前記 SiO_xN_y 粉末に対して重量比で、0.1 wt% 混合し、純水と PVA とを用いて懸濁液を作製した。

【0052】

次に、内容積が 678 mm × 678 mm × 400 mm である溶融石英製のルツボ本体の内表面へ各々作製した懸濁液のスプレー塗布および乾燥を、膜厚が 500 μm となるまで繰り返し行い、塗布膜を形成した。

【0053】

こうして塗布膜を形成したルツボを、塗布膜の内部に一定の空隙が残った状態で、非酸化性雰囲気（アルゴン雰囲気）中、800℃で 60 分保持して、保護膜を形成し、 SiO_xN_y 粒子と SiO_2 粒子とを備える保護膜が形成されたルツボを作製した。

【0054】

（実施例 2）

高純度 Si_3N_4 粉末（純度 99.9% 以上、平均粒径が 100 nm で、アルカリ金属、アルカリ土類金属、フッ化物、塩化物、炭素、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、タングステン、モリブデン、チタンの合算濃度が 2 ppm）を、大気雰囲気下、800℃で 5 時間程度保持して、 SiO_xN_y 粉末を作製した。

【0055】

その他は、実施例 1 と同様な方法で行い、 SiO_xN_y 粒子と SiO_2 粒子とを備える保護膜が形成されたルツボを作製した。

【0056】

（比較例 1）

平均粒径が 5 nm の高純度 SiO_2 粉末を用いなくて、その他は、実施例 1 と同様な方法で、 SiO_xN_y 粒子のみを備える保護膜が形成されたルツボを作製した。

【0057】

(比較例 2)

平均粒径が 5 nm の高純度 SiO_2 粉末を用いなくて、その他は、実施例 2 と同様な方法で、 SiO_xN_y 粒子のみを備える保護膜が形成されたルツボを作製した。

【0058】

(比較例 3)

高純度 Si_3N_4 粉末 (純度 99.9% 以上、平均粒径が 100 nm で、アルカリ金属、アルカリ土類金属、フッ化物、塩化物、炭素、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、タングステン、モリブデン、チタンの合算濃度が 2 ppm) を、大気雰囲気下、1000℃で 3 時間加熱することで、 Si_3N_4 粒子の表面に酸化膜 (SiO_2) を形成させた Si_3N_4 粉末を作製した。

10

【0059】

こうして得られた Si_3N_4 粉末に対して、前記平均粒径が 5 nm の高純度 SiO_2 粉末を用いなくて、純水と PVA とを用いて懸濁液を作製した。

【0060】

次に、内容積が 678 mm × 678 mm × 400 mm である熔融石英製のルツボ本体の内表面へ各々作製した懸濁液のスプレー塗布および乾燥を、膜厚が 500 μm となるまで繰り返し行い、塗布膜を形成した。

【0061】

こうして塗布膜を形成したルツボを、塗布膜の内部に一定の空隙が残った状態で Si_3N_4 粉末同士が溶着するように、非酸化性雰囲気 (アルゴン雰囲気) 中、800℃で 60 分保持して、保護膜を形成し、前記 Si_3N_4 粉末のみを備える保護膜が形成されたルツボを作製した。

20

【0062】

(比較例 4)

SiO_xN_y 粉末を作製しないで、高純度 SiO_2 粉末 (純度 99.9% 以上、平均粒径が 100 nm で、アルカリ金属、アルカリ土類金属、フッ化物、塩化物、炭素、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、タングステン、モリブデン、チタンの合算濃度が 2 ppm) のみを用い、その他は、実施例 1 と同様な方法で、前記 SiO_2 粒子のみを備える保護膜が形成されたルツボを作製した。

【0063】

(保護膜のシリコンとの濡れ性の評価)

次に、上記作製したルツボに対して、多結晶シリコンの塊を積載し、加熱させてシリコン融液とし、その後、冷却固化させた。こうして作製したシリコンブロックから困難無くルツボ断片を除去できたもの「評価“ A ”」、シリコンブロックの最終固化部分に僅かなクラックが入った状態でルツボ断片を除去できたものを「評価“ B ”」、シリコンブロックとルツボが広範囲に接着し容易にルツボ断片を除去することができず、シリコンブロックに相当な破損が生じたものを「評価“ C ”」とした。

30

【0064】

(評価結果)

形成した保護膜のシリコンとの濡れ性の評価結果を表 1 に示す。

40

【表 1】

	濡れ性
実施例 1	A
実施例 2	A
比較例 1	B
比較例 2	B
比較例 3	B
比較例 4	C

50

以上の結果からわかるように、実施例 1、2 の結果が最も良く、比較例 1 から比較例 3 はほぼ同レベルであった。

【0065】

なお、実施例 1、2 における保護膜の断面を SEM にて観察したところ、図 3 に示すような粒子構造を備えていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図 1】本発明に係るシリコン溶融ルツボの一例を示す斜視図である。

【図 2】図 1 の A-A 方向の断面図である。

【図 3】図 2 における保護膜 2 近傍の領域を拡大させた拡大概略断面図である。

【図 4】本発明に係る第 1 の固体粒子 2 a の具体的な構成を示す概略断面図である。

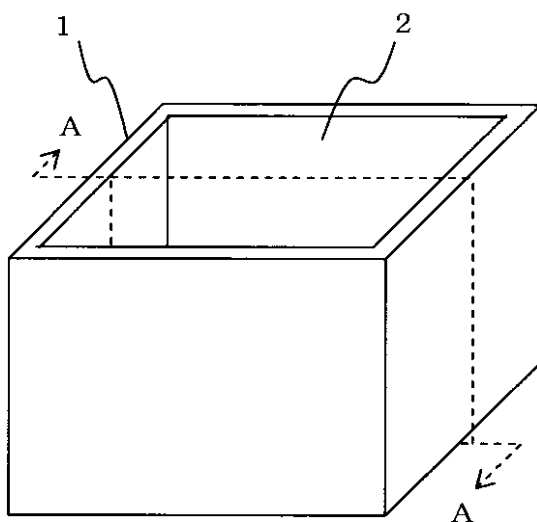
【符号の説明】

【0067】

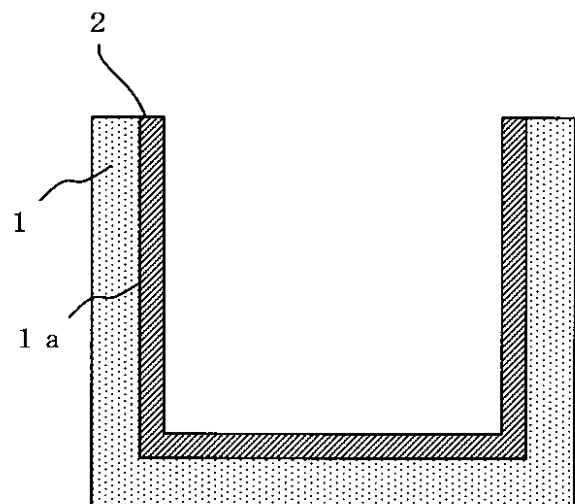
- 1 ルツボ本体
- 2 保護膜
- 3 界面

10

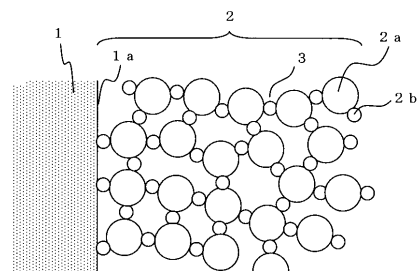
【図 1】



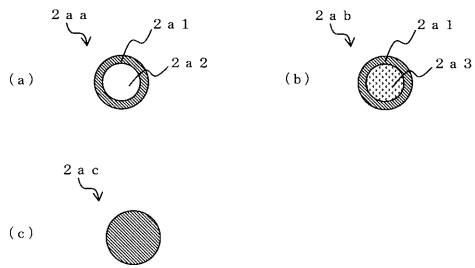
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 一木 豪

神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 コバレントマテリアル株式会社コアテクノロジーセンター内

Fターム(参考) 4E092 GA01

4G072 AA30 BB01 BB12 GG02 HH15 HH26 NN01 QQ09 RR13 UU30