

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-525384

(P2014-525384A)

(43) 公表日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 3 0 B 29/06 (2006.01) C 3 0 B 29/06 5 0 1 Z 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-527567 (P2014-527567)	(71) 出願人	505036009 イーエスケイ セラミクス ゲーエムペー ハー アンド カンパニー カーゲー ドイツ連邦共和国 ケンプテン マックス -シャイドハーフーストラッセ 25
(86) (22) 出願日	平成24年8月2日 (2012.8.2)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(85) 翻訳文提出日	平成26年2月27日 (2014.2.27)	(74) 代理人	100120891 弁理士 林 一好
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/065182	(72) 発明者	ウイベル クリシュナ ドイツ国 87437 ヴァルテンホーフ エン ツェットラーシュトラッセ 11
(87) 国際公開番号	W02013/029920		
(87) 国際公開日	平成25年3月7日 (2013.3.7)		
(31) 優先権主張番号	61/529, 552		
(32) 優先日	平成23年8月31日 (2011.8.31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 優れた硬度の窒化ケイ素含有剥離層

(57) 【要約】

本発明は、しっかりと接着する剥離層を有する基材を含み、この剥離層は、92～98重量%の窒化ケイ素 (Si_3N_4) 及び2～8重量%の二酸化ケイ素 (SiO_2) を含み、かつ、8重量%の合計酸素含有量、及びDIN EN ISO 6506-1により、少なくとも10HB 2.5/3の硬度を有する。本発明は更に、そのような成形物品を作製するための方法、そのような方法で使用するためのコーティング懸濁液、及び、腐食性非鉄金属融解物の分野における本発明による成形物品の使用に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

しっかりと接着する剥離層を有する基材を含み、前記剥離層は、92～98重量%の窒化ケイ素 (Si_3N_4) 及び2～8重量%の二酸化ケイ素 (SiO_2) を含み、かつ、8重量%の合計酸素含有量、及びDIN EN ISO 6506-1により、少なくとも10HB 2.5/3の硬度を有する、成形物品。

【請求項 2】

前記剥離層が、融剤の形態でのドーパントの残留含有量を更に含む、請求項1に記載の成形物品。

【請求項 3】

前記ドーパントが、アルカリ金属化合物、好ましくはナトリウム化合物を含む、請求項2に記載の成形物品。

【請求項 4】

前記ドーパントの割合が、前記剥離層のアルカリ金属含有量として表わした場合、最高150ppm、好ましくは最高50ppmである、請求項3に記載の成形物品。

【請求項 5】

前記剥離層の合計酸素含有量が<5重量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の成形物品。

【請求項 6】

前記剥離層が、94～98重量%の Si_3N_4 及び2～6重量%の SiO_2 、好ましくは>95～97重量%の Si_3N_4 及び3～<5重量%の SiO_2 を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の成形物品。

【請求項 7】

前記剥離層の硬度が、DIN EN ISO 6506-1により、少なくとも15HBW 2.5/3、好ましくは少なくとも20HBW 2.5/3である、請求項1～6のいずれか一項に記載の成形物品。

【請求項 8】

前記基材が、セラミックスからなり、好ましくは SiO_2 (溶融シリカ) からなる、請求項1～7のいずれか一項に記載の成形物品。

【請求項 9】

下記の工程：

- a) Si_3N_4 及び SiO_2 系結合剤と、しっかりと接着する剥離層を作製するための融剤を含むコーティング懸濁液の形態のドーパントとを提供する工程、
- b) 基材を提供する工程、
- c) 前記基材に前記コーティング懸濁液を適用する工程、並びに
- d) 高温で焼結することにより、前記適用されたコーティング懸濁液を硬化させ、これによりしっかりと接着する剥離層を形成する工程、を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の成形物品を作製するための方法。

【請求項 10】

前記工程 a) が、下記のサブ工程：

- 1) SiO_2 系結合剤原材料、分散媒体、及び前記ドーパントを混合することにより、前駆体Aを作製する工程、
- 2) 窒化ケイ素粉末及び所望により補助剤を前記前駆体A中に分散させることにより、前記コーティング懸濁液を作製する工程、を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記工程 a) が、下記のサブ工程：

- 1) 前記ドーパントを分散媒体中に沈殿させ、ドーピングされた分散媒体に窒化ケイ素粉末を分散させて、一緒に共破砕することにより、前駆体Bを作製する工程、
- 2) 前記前駆体Bを、前記 SiO_2 系結合剤原材料、及び所望により補助剤と一緒に共破砕することで、均質化することによって、前記コーティング懸濁液を作製する工程、を

10

20

30

40

50

含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記コーティング懸濁液が、固体粒子と前記ドーパントとの懸濁液を含み、前記固体粒子が、88～98重量%の窒化ケイ素、及び2～12重量%のSiO₂系結合剤とを含む、請求項10又は11に記載の方法。

【請求項 13】

前記SiO₂系結合剤が、粒子状SiO₂、及び/又は、300 超の温度で焼結することによりSiO₂を形成する化合物からなる、請求項9～12のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 14】

前記窒化ケイ素が、0.5～20μm、好ましくは1～5μm、特に好ましくは1.5～3μmの範囲の平均粒径又は粒塊寸法(d₅₀)を有する、請求項9～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記コーティング懸濁液の前記ドーパントが、アルカリ金属化合物、好ましくはナトリウム化合物を含む、請求項9～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記コーティング懸濁液のアルカリ金属含有量が、30～500ppm、より好ましくは50～400ppm、特に好ましくは80～300ppmであり、前記ドーパントの量は、前記結合剤の熱分解後に前記コーティング懸濁液の合計固形物含有量に基づく、請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

前記ドーパントが、不溶性又は難溶性の化合物として前記コーティング懸濁液中に存在する、請求項9～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記工程d)の硬化が、前記コーティングを、空气中又は低酸素分圧下において、300～1300、好ましくは900～1200、より好ましくは1000～1100で焼結することにより実施される、請求項9～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

分散媒体中での、固体粒子と、融剤の形態でのドーパントとの懸濁液を含み、前記固体粒子は、88～98重量%のSi₃N₄、及び2～12重量%のSiO₂系結合剤を含む、請求項9に記載の成形物品を作製するための方法に使用するためのコーティング懸濁液。

【請求項 20】

腐食性非鉄金属融解物分野における、請求項1～8のいずれか一項に記載の成形物品の使用で、特に、シリコン融解物作製のための溶融るつぼの形態での成形物品の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、摩耗、衝撃及びスクラッチに対する耐性があり、かつ温度安定性である堅固に接着する窒化ケイ素含有剥離層を有する基材を含む成形物品に関するものであり、これにより、成形物品が輸送時に安定となる。また本発明は、そのような成形物品を作製するための方法、そのような方法に使用するためのコーティング懸濁液、及び腐食性非鉄金属融解分野におけるそのような成形物品の使用、特に、太陽電池用シリコン加工分野における使用のための溶融るつぼとしての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン粒、シリコンペレット又はシリコン片からのシリコン(silicone)ブロック(インゴット)の融解及び再結晶は、グラファイト又は窒化ケイ素製のるつぼを使用して実施されるが、主にSiO₂(溶融シリカ)製である。望ましい微細構造と純度を有するイ

10

20

30

40

50

ンゴットは、正確に画定された冷却プロセスによって融解物から結晶化し、このインゴットを次に薄いスライスに切断して、光起電システムの有効構成要素を形成する。

【0003】

ここにおいて、太陽電池用シリコンの品質が、プロセス中に使用される材料（例えば溶融るつぼなど）によって悪影響を受けないこと、並びに、シリコン融解物が欠陥なく固化でき、かつ損傷なしにるつぼから取り出すことができることが、必須である。この文脈において、るつぼ材料に対する液体シリコン金属の腐食性攻撃を防ぐことが重要となる。さもないと、融解物が汚染してしまう可能性があるからである。更に、インゴットを成形型から外す際に、接着、浸透及び拡散により問題が生じ、よって多結晶シリコンブロックにクラック又は破断を生じ得る危険性がある。

10

【0004】

腐食性シリコン融解物は、SiとSiO₂との間に化学反応を起こして揮発性SiOを形成するため、SiO₂るつぼに対する攻撃をもたらす。更に、るつぼ材料に由来する酸素及び望ましくない不純物が、この経路でシリコン融解物内に入り込む。

【0005】

特に、シリコンは非常に大きな熱膨張を起こし、この際に、非常に小さな程度の接着であっても、機械的応力を生じ、これにより結晶構造の破壊を起こし、すなわちシリコン材料として不合格になるので、固化しつつある又は固化したシリコンブロックのいかなる接着はぜひとも回避しなければならない。

20

【0006】

先行技術

石英、グラファイト又はセラミック製の溶融るつぼで、その溶融るつぼが、固化しつつある非鉄金属融解物（例えばシリコン融解物）に接触した後に、溶融るつぼと非鉄金属との間の付着を防ぐ目的での窒化ケイ素層を備えたものは、欧州特許第963 464 B 1号で知られており、ここにおいてこの層は、高純度窒化ケイ素粉末からなる。これらの粉末コーティングは、溶融るつぼを使用する前にユーザーが直接適用し、高純度の窒化ケイ素粉末を溶媒中に分散させ、次いでそれをるつぼ上に適用（例えば懸濁液をスプレー）することによって作製される。溶媒、及び所望により使用される有機結合剤成分は、熱による後処理によって除去しなければならない。欧州特許第963 464 B 1号の窒化ケイ素層は粉末であり、接触に対して耐性ではなく機械的に不安定であるという欠点を有する。この層は低硬度であり、るつぼ基材に対する接着強度は不良である。不良な機械的特性のため、この層は、輸送中に不安定であるという欠点を有し、よってエンドユーザーに届いてから1回だけ適用することができる（国際特許第2007/039310 A 1号の[0009]項を参照）。更に、この層には、シリコンインゴット中への窒化ケイ素のキャリアオーバーが生じ、及び、シリコン片を充填しているときに、コーティングに欠陥が生じる可能性がある、という欠点がある。

30

【0007】

これらの問題を解決するために、国際特許第2007/039310 A 1号は、80～95重量%の窒化ケイ素と5～20重量%の無機低温結合剤とからなるコーティングを有する溶融るつぼを提案しており、このコーティングの合計酸素含有量は5～15重量%の範囲である。好ましくは、この低温結合剤はSiO₂系結合剤であるが、オキシ窒化ケイ素も使用することができる。ただし、この低温無機結合剤は、ゾル-ゲル結合剤若しくはシリコン化学系有機金属化合物であってもよく、又は、SiO₂ナノ粒子からなってもよい。このコーティングは温度800以下で、好ましくは窒化ケイ素の酸化を低く抑えるために500以下で、焼結される。この層は低硬度であり、最小限の接着強度しか有さない。加えてこの層は粉末状であり、接触に対する耐性がない。すぐに使用できる状態になっているコーティングの酸素含有量は5～15重量%、好ましくは8～12重量%である。

40

【0008】

ドイツ特許第10 2005 050 593 A 1号は、耐久性のある硬質コーティ

50

ングを作製するための、窒化ケイ素及び結合剤からなる成形型洗浄剤について記述しており、この結合剤は、ゾル-ゲルプロセスを介した作製から得た、ナノスケール固体粒子及び/又はその前駆体からなる。それらから作製され得る層は、上述の層に比べ、より良好な接着強度と、より高い硬度とを有する。加えて、この層は粉末状ではなく、接触に対して耐性を有する。これらの層は、使用する原材料ケイ素及びそれぞれのプロセス条件によっても異なるが、多くの適用について、10重量%超の高すぎる酸素含有量を有するという欠点がある。結合剤の蒸発及び基材内への拡散により、その理論的酸素含有量は高いが、それが達成されることはない。

【0009】

国際特許第2007/039310 A1号及びドイツ特許第10 2005 050 593 A1号に記述されているコーティング方法において、活性化(例えば酸、塩基、及び/又は水で)又は不活性化された状態で、 SiO_2 のゾル又はセラミック前駆体(例えば塩又は有機金属化合物)が使用されている。しかしながら、これらのコーティング剤が使用された場合、コーティング中の欠陥形成は避けられないことが示されている。

【0010】

例えば層表面に対して垂直なクラック、及び、特にチップング(場合により、るつぼ材料を含め、深さ全体にわたってコーティングの破片が剥落)などの、コーティング中に発生する層欠陥は、インゴット製造中にシリコンのるつぼ材料に対する接着を引き起こし得る。チップングはコーティングと基材との接触領域範囲におけるクラックによって生じ、コーティングの局所的な剥落をもたらす。その結果、るつぼを使用した場合に、るつぼ壁に対する金属融解物の接着が起こり得る。この接着は、金属融解物がコーティングを侵食している場合に更に増大し得る。特に、るつぼ中のシリコンが液体であるプロセス段階において、るつぼ材料に対するシリコンの接着が形成される。接着が大きくなるほど、又はより多くの接着が形成されるほど、固化中にインゴット内にクラックが形成される危険性が大きくなり、これにより、太陽電池製造に使用可能なシリコンの収率が低下する。

【0011】

この層欠陥は、ドイツ特許第10 2007 053 284 A1号に提案されているコーティングで大半が回避される。ドイツ特許第10 2007 053 284 A1号は、基材上にしっかりと接着する耐久性のある剥離層作製のための、固体粒子懸濁液を含む成形型洗浄剤を開示しており、ここにおいてこの固体粒子は、67~95重量%の窒化ケイ素及び5~33重量%の SiO_2 系高温結合剤を含み、この SiO_2 系高温結合剤は、 SiO_2 前駆体から誘導され、温度範囲300~1300の熱処理による前処理が行われたものである。高温結合剤の熱処理は好ましくは、窒化ケイ素と共に実行され、これにより、窒化ケイ素及び高温結合剤が、コーティング懸濁液中、並びに混合顆粒状材料としてすぐに使用できる状態になっているコーティング中に存在する。

【0012】

ドイツ特許第10 2007 053 284 A1号に開示されているコーティングは、6~18重量%の酸素含有量を有する。このコーティングの酸素含有量の高さに加え、ドイツ特許第10 2007 053 284 A1号は、顆粒状材料を最初に、結合剤及び窒化ケイ素から作製しなければならず、かつ、その後、300~1300で熱処理をも行なってから、コーティング懸濁液を作製できるようにしなければならない。よって、これらのコーティングを作製するための方法は、合わせると非常に高価である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

よって、本発明の目的は、しっかりと接着する剥離層を有する基材を含む成形物品を提供することであり、この剥離層は特に、先行技術で知られる欠点を有することなく太陽電池用シリコン加工分野での用途に好適であり、特に、欠陥がなく、高い耐摩耗性を有するコーティングの作製を可能にする。更に、そのような成形物品を作製するための方法、及びそのような方法で使用するためのコーティング懸濁液の作製のための、シンプルかつコ

スト効率の良い方法が提示される。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の目的は、請求項1によるしっかりと接着する剥離層を有する基材を含む成形物品と、請求項9による成形物品を作製するための方法と、請求項19による方法で使用するためのコーティング懸濁液と、請求項20による腐食性非鉄金属融解物分野でのその成形物品の使用とにより達成される。

【0015】

よって本発明の対象は、成形物品であり、この成形物品は、しっかりと接着する剥離層を有する基材を含み、この剥離層は、92～98重量%の窒化ケイ素(Si_3N_4)及び2～8重量%の二酸化ケイ素(SiO_2)を含み、かつ、8重量%の合計酸素含有量、及びDIN EN ISO 6506-1により、少なくとも10HB 2.5/3の硬度を有する。

【0016】

本発明の対象は更に、本発明による成形物品を作製するための方法であり、この方法は、

- a) Si_3N_4 及び SiO_2 系結合剤と、しっかりと接着する剥離層を作製するための融剤を含むコーティング懸濁液の形態のドーパントとを提供する工程、
- b) 基材を提供する工程、
- c) その基材にコーティング懸濁液を適用する工程、及び
- d) 高温で焼結することにより、適用されたコーティング懸濁液を硬化させ、これによりしっかりと接着する剥離層を形成する工程、を含む。

【0017】

工程a)のコーティング懸濁液は、固体粒子とドーパントとの懸濁液を含み、この固体粒子は、88～98重量%の窒化ケイ素及び2～12重量%の SiO_2 系結合剤を含む。好適には、この SiO_2 系結合剤は、粒子状 SiO_2 、及び/又は300の温度で焼結することにより SiO_2 を形成する化合物からなる。 SiO_2 系結合剤の量は、結合剤を300で温度処理又は熱分解した後生じる含有量を指す。

【0018】

本発明の対象は同様に、本発明による成形物品の作製中に使用するためのコーティング懸濁液であり、これは、分散媒体中での、固体粒子と、融剤の形態でのドーパントとの懸濁液を含み、この固体粒子は、88～98重量%の Si_3N_4 及び2～12重量%の SiO_2 系結合剤を含む。

【0019】

本発明の対象は、本発明による成形物品の、腐食性非鉄金属融解物分野における使用を更に含み、特に、シリコン融解物作製のための溶融るつぼの形態での成形物品の使用を含む。

【0020】

驚くべきことに、低酸素含有量及び低結合剤含有量を有する、特に硬い接着性の層を、本発明による方法で実現できることが見出されている。

【0021】

高酸素含有量では、半導体(シリコンインゴット)への酸素拡散量が多くなり、高品質の半導体材料が得られにくくなり、特に、太陽電池作製のための高品質のシリコンインゴット及びこれによる高品質シリコンウェハを作製できにくくなるため、合計酸素含有量が低いコーティングが好ましい。

【0022】

よって、ドイツ特許第10 2005 050 593 A1号、同第10 2007 053 284 A1号、及び国際特許第2007/039310 A1号のコーティングと比較して、これは、太陽電池用シリコンの作製中にシリコンインゴットに過剰な酸素が入り込む欠点を克服することが可能となった。これは、インゴット製造において、低

10

20

30

40

50

酸素で高品質のシリコン収率を高め、太陽電池の効率を高める。

【0023】

1000 を超える温度で焼結することによって、ドーパントが完全又はほぼ無残留物で蒸発し、同時に、ドーパントの存在なしでも、またごくわずかな残留含有量がある状態でも、ドーパントの予想外の効果、すなわち、剥離層中の応力の低減、基材に対する良好な接着の形成、及び硬度の増加が維持されることは、特に驚くべきことである。

【0024】

この文脈において、ガラス製造及び加工のドーパントとして知られ、そこでは数パーセントの含有量で使用されている融剤が、この場合はppmの範囲で有効であることも、特に驚くべきことである。ガラス製造及び加工の分野では、融剤は最終製品までガラス内に残るが、本発明によるコーティング又は剥離層では、焼結プロセス中に、融剤はほとんどが一時的なものとなり得る。

10

【0025】

更に、コーティング中の低結合剤含有量及び低酸素含有量にもかかわらず、欧州特許第963 464 B1号のコーティングとは対照的に、輸送中に安全でありかつ接触に対して耐性のある層を得ることが可能であり、シリコン片を充填している時に欠陥が形成されなかった。国際特許第2007/039310 A1号及び欧州特許第963 464 B1号とは異なり、本発明による層は、粉末状ではない。

【0026】

上述のコーティングすべて(ドイツ特許第10 2005 050 593 A1号、同第10 2007 053 284 A1、欧州特許第963 464 B1号、及び国際特許第2007/039310 A1号)とは対照的に、本発明による剥離層は、同等又はより少ない結合剤及び酸素含有量を有しながら、より高い硬度の特長をもつ。

20

【0027】

本発明による剥離層は、基材に対して良好な接着強度を有する。

【0028】

この良好な層特性により、シリコンインゴット製造中に、優れたプロセス関連特性がもたらされる。

【0029】

ドイツ特許第10 2005 050 593 A1号及び同第10 2007 053 284 A1号の層と同様に、非粉末状の層であるため、シリコンインゴットには、窒化ケイ素による汚染はないか、あってもごくわずかである。しかしながら、欧州特許第963 464 B1号及び国際特許第2007/039310 A1号によるパウダーコーティングと比較して、本発明によるコーティング中の窒化ケイ素によるSiインゴットの汚染は、顕著に低減される。

30

【0030】

このコーティングは衝撃に対する感受性が低く、溶融するつばに使用した場合に、このコーティングされたるつばにピースを充填するのが非常に容易になり、更に、大きなつばをコーティングすることも可能である。

【0031】

たとえ、コーティングの適用中又は焼結中に、不均質性又は欠陥がすでに形成されていなくとも、シリコン塊をるつばに充填する時又は融解させる時には、一般的に、コーティングに対する損傷が起こり得る。欧州特許第963 464 B1号及び国際特許第2007/039310 A1号によるコーティングでは、層強度が低く、基材に対する接着強度が低いため、衝撃、剪断、スクラッチ又は摩擦によって生じる応力による層腐食の程度が大きくなり、残留層は薄い、又は残らない。しかしながら、本発明による層は、充填の時の機械的応力による損傷がないか、又は顕著に少なくなる。本発明による層は、ドイツ特許第10 2005 050 593 A1号及び同第10 2007 053 284 A1号の層に比べ、強度がより高いため、充填中に損傷を受けにくい。しかしながら、層腐食が生じる場合は、本発明によるコーティングでは顕著にその程度が低いため

40

50

、剥離効果及び層の機能を保持する。

【0032】

本発明によるコーティングで、このたび初めて、高い接着強度を有し、結合材及び合計酸素含有量が<5重量%である剥離層を得ることができた。従来知られている、欧州特許第963464B1号及び国際特許第2007/039310A1号による低酸素含有量の層において、その接着強度は不十分である(国際特許第2007/039310A1号の[0019]及び実施例3、並びに比較実施例1及び2を参照)。

【0033】

本発明によるコーティング懸濁液は、ディップコーティング、フローコーティング及びウェット・オン・ウェットスプレーの、好ましい適用方法を用いて適用することができる。これらの方法は、ドライスプレー(パウダー適用)とは異なり、より均質で密度の高い層を形成することが可能なため、好ましい。これらの適用方法による層は、パウダー技法によって適用された層と比較して、焼結されたコーティングの孔径はより小さくなり、接着強度、耐衝撃性及び耐スクラッチ性が増大する。このコーティングは接触に対して耐久性があり、輸送中に安定で、層構成成分によるインゴットの汚染が顕著に減少する。

10

【0034】

フローコーティングによる単純な適用により、るつぼ材料へのコーティング適用の時間が顕著に短縮できる。国際特許第2007/039310A1号及び欧州特許第963464B1号による、粉末状層を作製するためのSolarるつぼへのスプレー適用は、通常、20~50分間かかる。本発明によるコーティング懸濁液を用いれば、フローコーティングによる適用は約5~10分間かかる。この適用は、同様に、スプレーによって迅速化することが可能であり、通常、標準的なるつぼ(例えば、底表面積690×690mm²、壁表面積690×400mm²)に対して、10~15分間かかる。

20

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明による剥離層は、92~98重量%の窒化ケイ素(Si₃N₄)及び2~8重量%の二酸化ケイ素(SiO₂)を含み、好ましくは94~98重量%のSi₃N₄及び2~6重量%のSiO₂を含み、特に好ましくは>95~97重量%のSi₃N₄及び3~<5重量%のSiO₂を含む。

【0036】

本発明による剥離層において、SiO₂は窒化ケイ素のための結合剤である。剥離層のSiO₂含有量は、コーティングの合計酸素含有量を分析し、これをSiO₂に換算することによって決定することができる。

30

【0037】

剥離層の合計酸素含有量は8重量%であり、好ましくは<5重量%である。この合計酸素含有量は、SiO₂結合剤の酸素、窒化ケイ素粉末に不可避に含まれる酸素、及びコーティングを焼結したときに窒化ケイ素酸化により形成される酸素成分からなる。

【0038】

本発明による剥離層作製のためのコーティング懸濁液に含まれるドーパントが、焼結によるコーティング懸濁液の硬化中に、完全に残留物がない状態で蒸発しない場合、この剥離層は同様に、ドーパントの残存含有量を、融剤の形態で含む可能性がある。

40

【0039】

融剤の形態でのドーパントは、好ましくはアルカリ金属化合物であり、より好ましくはナトリウム化合物である。剥離層のアルカリ金属含有量として表わされるドーパントの割合は、好ましくは最高150ppm、より好ましくは最高50ppmである。

【0040】

剥離層の硬度は、DIN EN ISO 6506-1により、少なくとも10HBW 2.5/3であり、好ましくは少なくとも15HBW 2.5/3であり、特に好ましくは少なくとも20HBW 2.5/3である。

【0041】

50

酸素含有量に勾配を有する層を形成することも可能であり、ここにおいて、半導体材料（例えば太陽電池用シリコン）に接触する層は、例えば、最大で8重量%の酸素、好ましくは5重量%未満の酸素を含み、同時に、硬度HBW 2.5/3が少なくとも10である。

【0042】

本発明による成形物品は、次の工程を含む方法を使用して作製することができる：

- a) Si_3N_4 及び SiO_2 系結合剤と、しっかりと接着する剥離層を作製するための融剤を含むコーティング懸濁液の形態のドーパントとを提供する工程、
- b) 基材を提供する工程、
- c) その基材にコーティング懸濁液を適用する工程、並びに
- d) 高温で焼結することにより、適用されたコーティング懸濁液を硬化させ、これによりしっかりと接着する剥離層を形成する工程。

10

【0043】

工程 a) のコーティング懸濁液は好ましくは、固体粒子とドーパントとの懸濁液を含み、この固体粒子は、88~98重量%の窒化ケイ素及び2~12重量%の SiO_2 系結合剤を含む。

【0044】

水又は有機の分散媒体をベースにした窒化ケイ素含有コーティング懸濁液は、好ましくは、高純度の窒化ケイ素を含み、平均粒径又は粒塊寸法 (d_{50}) は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。

20

【0045】

コーティング懸濁液中の SiO_2 系結合剤は、例えば、二酸化ケイ素前駆体を含むか又は形成する物質又は物質混合物から誘導され、あるいは二酸化ケイ素粒子として、又は二酸化ケイ素粒子前駆体と二酸化ケイ素粒子との混合物として、すでに存在する物質又は物質混合物から誘導され、これらは、300 での熱分解中に、 SiO_2 を形成し、その純度は $> 99.95\%$ 、好ましくは $> 99.99\%$ である。よって、焼結した、すぐに使用できる状態になっているコーティングは、高純度の SiO_2 結合剤を含む。本発明による SiO_2 系結合剤はよって、好ましくは、ナノ分散相として、若しくはゾルとして、若しくはセラミック前駆体として、又はこれらの混合物（前駆体、単量体、単量体又は重縮合体のフラクタルクラスター）として、コーティング懸濁液中に存在する。

30

【0046】

コーティング懸濁液、又はコーティング懸濁液中の SiO_2 系結合剤は、ドーパントを含む。ドーパントは、 SiO_2 のための融剤である。融剤は一般に、 SiO_2 の融点又は軟化点を下げ、ガラス転移温度を下げる。 SiO_2 の融点又は軟化点を顕著に下げることができ、またごく少量のみを使用したときであってもその作用をもたらすことができるような融剤が好ましい。ドーパントとして好ましく使用されるのは、アルカリ金属化合物、例えばアルカリ金属炭酸塩（例えば炭酸カリウム又は炭酸ナトリウム）、又はナトリウム若しくはカリウムの水ガラス、及びこれらの物質の組み合わせを含む、物質又は物質混合物である。ナトリウム化合物は、特に好ましいドーパントとして使用される。

【0047】

すぐに使用できる状態になっているコーティング懸濁液中の、ドーパントの活性化化合物の含有量（例えばアルカリ金属化合物中のアルカリ金属含有量で、例えば炭酸カリウム中のカリウム含有量、又はナトリウム水ガラス中のナトリウム含有量）は、好ましくは $30 \sim 500 \text{ ppm}$ であり、より好ましくは $50 \sim 400 \text{ ppm}$ であり、特に好ましくは $80 \sim 300 \text{ ppm}$ であり、ここにおいて、ドーパントの量は、結合剤の熱分解後にコーティング懸濁液の合計固形物含有量に基づき、すなわち、合計固形物含有量を SiO_2 として決定する時に、結合剤が考慮に入れられる。

40

【0048】

ドーパントは、コーティングの熱処理中に少なくとも部分的に一過性であることが好ましく、よって、コーティングの焼結後、又は使用中でシリコンが融解し始める前に、コー

50

ティング中に一部分だけが存在するか、又はほぼ若しくは完全に消滅していることが好ましい。これにより、ドーパントが望ましくない量の不純物としてシリコンインゴットに移入するのが防止される。

【0049】

ドーパントは、コーティング懸濁液の分散媒体に添加され、好ましくはその中に、不溶性又は難溶性の化合物として存在する。

【0050】

溶融シリカ製の多孔性Solarるつぼでは、結合剤の一部が毛管力によりるつぼ壁内に引き込まれ、これにより、もはやコーティングの構成成分ではなくなる。同様に、有機金属化合物（例えばテトラエチルオルトシリケート及びそれから作製されるゾル-ゲル系）などのSiO₂前駆体の使用により、低分子量化合物が層の乾燥中に蒸発する可能性があり、よって、コーティングの実際の結合剤含有量は、コーティング懸濁液配合において設定された結合剤含有量よりも顕著に低くなる。

10

【0051】

ドーパント添加によって改変された結合剤の結合メカニズムは、先行技術で知られている低温結合剤が使用された場合のコーティングとは異なる。ドーパント単独の場合と結合剤単独の場合のいずれも、窒化ケイ素粉末と合わせて、本発明による、低酸素含有量で高硬度と高接着強度を備えた機能的な窒化ケイ素層を作製することはできなかったことが示されている（参考実施例を参照）。

【0052】

ドーパントの添加により改変された結合剤は、ドーピングされていない元の結合剤とはその特性が顕著に異なる。低含有量の結合剤と同時にドーパントを用いることにより、剥離層に生じる応力が低くなり、コーティング又は焼結後及びプロセス中の両方について、チッピング（場合により、るつぼ材料を含め、深さ全体にわたってコーティングの破片が剥落）、又はクラック及びマイクロクラック、又は更にはクラックの全体網状構造の形成といった、基材表面又は剥離層に生じる欠陥は顕著に少なくなる。ドイツ特許第10 2007 053 284 A1号に示されているものとは異なり、これは、焼結活性を低減することによって達成されるのではなく、ガラス転移温度を低減するドーパントを用いることによって達成される。このドーパントは、<400 すでにコーティング中の富ドーパント領域を軟化させており、よって、剥離層に欠陥を生じさせる可能性がある応力を低減する。

20

30

【0053】

窒化ケイ素含有剥離層を備えた、本発明による成形物品を作製するためのコーティング懸濁液は、下記の方法工程を含む方法によって作製することができる：

1) SiO₂系結合剤原材料、分散媒体、及びドーパントを混合することにより、前駆体Aを作製する工程、

2) 窒化ケイ素粉末及び所望により補助剤を前駆体A中に分散させることにより、コーティング懸濁液を作製する工程。

【0054】

工程1)と2)とを組み合わせ、窒化ケイ素粉末を、結合剤原材料、ドーパント及び所望により補助剤と一緒に、分散媒体中に分散させることが可能である。

40

【0055】

例えば液体ドーパントを用いる場合に使用可能な、コーティング懸濁液の更なる作製方法には、下記の方法工程が含まれる：

1) ドーパントを分散媒体中に沈殿させ、そのドーピングされた分散媒体に窒化ケイ素粉末を分散させて、一緒に共破砕することにより、前駆体Bを作製する工程、

2) 前駆体Bを、SiO₂系結合剤原材料、及び所望により補助剤と一緒に共破砕することで、均質化することによって、コーティング懸濁液を作製する工程。

【0056】

上記の方法1)及び2)の変化要素である結合剤原材料は、好ましくは二酸化ケイ素又

50

は窒化ケイ素の前駆体であり、これは例えば、有機ケイ素化合物、その加水分解生成物、及びその縮合生成物、また更に有機ケイ素化合物の混合物、その加水分解生成物及び縮合生成物（これらはゾル-ゲルプロセスを経て作製される）、並びにノ又はケイ素の塩（例えば、四塩化ケイ素）であり、所望により、二酸化ケイ素ナノ粒子又はサブミクロン範囲の二酸化ケイ素粒子が添加される。

【0057】

好適な有機ケイ素化合物の例は、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）及びメチルトリエトキシシラン（MTEOS）である。また、有機ケイ素化合物を追加せずに、結合剤原材料としてSiO₂ナノ粒子のみを使用することも可能である。SiO₂ナノ粒子の平均粒径は、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下である。

10

【0058】

1)のドーパントは、好ましくはアルカリ金属化合物、特に好ましくはナトリウム化合物を含む。アルカリ炭酸塩（例えば炭酸カリウム又は炭酸ナトリウム）を、例えばドーパントとして使用することができ、又はカリウム若しくはナトリウムの水ガラスも使用することができる。

【0059】

ドーパントは、コーティング懸濁液の分散媒体に添加され、好ましくはその中に、不溶性又は難溶性の化合物として存在する。

【0060】

好ましくは30~500ppm、より好ましくは50~400ppm、特に好ましくは80~300ppmのドーパントが添加され、ここにおいてドーパントの量は、結合剤の熱分解後にコーティング懸濁液の合計固形物含有量に基づき、すなわち、SiO₂としての合計固形物含有量を決定する時に、結合剤が考慮に入れられる。

20

【0061】

拡散媒体としては、水及びノ又は有機溶媒（例えば、エタノールなどのアルコール）を使用することができる。

【0062】

工程1)又は2)における混合及び拡散は、例えば湿潤破碎プロセス又はその他の混合装置で実施することができる。

【0063】

2)又は1)の窒化ケイ素粉末としては、高純度粉末を使用することが好ましい。窒化ケイ素粉末中の金属不純物の合計含有量は、好ましくは100ppm未満であり、特に好ましくは50ppm未満である。窒化ケイ素粉末の酸素含有量は好ましくは2重量%未満であり、合計炭素含有量は好ましくは0.35重量%未満である。窒化ケイ素粉末の平均粒径又は粒塊寸法（d₅₀）は、好ましくは0.5~20μm、より好ましくは1~5μm、特に好ましくは1.5~3μmの範囲である。

30

【0064】

2)における補助剤は、例えば、ポリビニルブチラル（PVB）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレングリコール（PEG）、ろう、又はエタノール可溶性ポリマーなどの有機化合物であり得る。

40

【0065】

コーティング懸濁液中の固形物含有量は、好適には、フローコーティングを介した適用には40~65重量%、及びウェット・オン・ウェットスプレーを介した適用には35~55重量%である。

【0066】

本発明による成形物品を作製するための方法の工程c)において作製された懸濁液の適用は、無機基材（例えば溶融シリカ）の上に、標準のコーティング方法、例えばスプレー（好ましくはウェット・オン・ウェット）又はフローコーティングを用いて実施される。

【0067】

工程d)における本発明による成形物品の剥離層の形成は、空気中においては、300

50

～1300、好ましくは900～1200、より好ましくは1000～1100で、あるいは、低酸素分圧又は減圧下又は不活性雰囲気下では、800～1750、好ましくは1000～1725、特に好ましくは1100～1700で、あるいはガス圧力下（例えば窒素、アルゴン）では、1000～2000、好ましくは1500～1900、特に好ましくは1600～1800で、コーティングを焼結することにより好適に実施することができる。加熱及び冷却時間は、例えば各8時間であり、最高温度での保持時間は好ましくは約1時間である。低酸素分圧のガス燃焼炉は、コーティングの窒化ケイ素を酸化する程度が低いため、この中でコーティングを焼結させるのが好ましい。

【0068】

高純度の出発物質（窒化ケイ素粉末、有機ケイ素化合物、アルコールなど）の使用が好ましく、これにより、太陽電池分野の要件に特に好適な高純度層を得ることができる。

10

【0069】

本発明による成形物品において、基材は好適には、セラミックス（窒化ケイ素セラミックスを含む）、又はSiO₂（溶融シリカ）、又は繊維性マット若しくは布地からなる。好ましい実施形態において、成形物品は、腐食性非鉄金属融解物、特にシリコン融解物を処理するのに好適な、SiO₂（溶融シリカ）で作製された基材を有する溶融るつぼである。

【実施例】

【0070】

実施例及び比較実施例

20

ブリネル硬度測定：

コーティングの硬度は、DIN EN ISO 6506-1により、ボール直径2.5mm、加重3kgを用い、ブリネル硬度を測定した。

【0071】

引き剥がし試験（接着強度）：

接着強度は、コーティングされたサンプルの焼結済みコーティングに接着されたプレートを引き剥がすのに必要な力を計測することによって測定された（接着表面積500mm²）。プレートは2液型エポキシ樹脂接着剤を用いて接着された。この接着剤は、その高粘性により、最高50～80μmまでコーティングに浸透した。接着強度は、層表面に対して垂直に測定された（単位N/mm²）。試験されたコーティング済みサンプルの層厚さは、150～250μmの範囲であった。

30

【0072】

コーティングの合計酸素含有量及びナトリウム含有量の測定：

コーティングは窒化ケイ素スクレイパーで除去し、このようにして得られた粉末を、乾燥させずに分析に使用した。合計酸素含有量は、担体ガス高温抽出によって測定された。ナトリウム含有量は、電熱気化誘導結合プラズマ発光分光分析（ETV-ICP-OES）によって測定した。

【0073】

比較実施例1：標準懸濁液

50重量%の窒化ケイ素粉末（UBE E10）をエタノール中で均質化する。この懸濁液を、きれいでダストのない、乾燥した溶融シリカるつぼに適用する。フローコーティングによるるつぼのコーティングは、コーティング厚さ150～200μmですでに乾燥時にコーティングにクラックが形成され、これによりコーティングの焼結前にコーティングの多大な剥落が生じたため、不可能である。適用前にるつぼをエタノールで湿潤させても、この効果を防ぐことはできなかった。2% PVA Celvol E 04/88（Celanesse Emulsions GmbH）をこのエタノール窒化ケイ素懸濁液に添加した場合であっても、フローコーティングで適用を実施した場合に、厚さ>250μmの無クラック層を達成することはできない。表1は、コーティングの酸素含有量を示す。これは、硬度を測定することは不可能であった。

40

【0074】

50

比較実施例 2：標準懸濁液

50重量%の窒化ケイ素粉末（UBE E10）をエタノール中で均質化する。この懸濁液を、きれいでダストのない、乾燥した溶融シリカ管つぼに適用する。コーティングを、スプレーにより適用する。コーティング厚さ約200 μ mですでにコーティングにクラックが形成されたため、この懸濁液のウェット・オン・ウェットスプレーは不可能であることが見出された。コーティングはパウダースプレーにより適用する。

【0075】

乾燥後、コーティングを約1000 で焼結させてから、管つぼとして使用する。このようにして作製された窒化ケイ素層は、限定的な程度でのみ接触に対して耐性であり、注意して取り扱うべきである。

10

【0076】

コーティングの接着強度は0.18N/mm²、硬度は2HBW 2.5/3である（表1を参照）。

【0077】

比較実施例 3：

国際公開第2007/039310 A1号、実施例1bに従って、コーティング懸濁液が作製された。このコーティングをパウダースプレー又はフローコーティングで適用し、500（3a）及び750（3b）で焼結した。

【0078】

焼結後、コーティングは粉末状であり、接触に対する耐性はない。

20

【0079】

表1は、パウダースプレーで適用されたコーティングの、酸素含有量、コーティングの硬度及び接着強度を示す。

【0080】

フローコーティングを介してコーティングを適用すると、コーティングは乾燥中又は焼結中にすでに、層厚さ>80~150 μ mで破断し、剥落する。よって、接着強度は測定できず、また硬度を測定するのも不可能であった。

【0081】

比較実施例 4：

ドイツ特許第10 2005 050 593 A1号に従って、コーティングが作製される。

30

【0082】

600gの窒化ケイ素粉末（H.C.Starck、M11 h.p.、平均粒径 $d_{50} < 1\mu$ m、Mastersizer 2000（Malvern）で測定）を、900gエタノール及び95gの結合剤Inosil S38（Inomat GmbH、Germany）（灰含有量中のSiO₂固形物含有量が33重量%）の混合液に5時間、窒化ケイ素破碎ボールを用いてPEドラム中のローラーブロック上で分散させる。この懸濁液は38重量%の窒化ケイ素を含有している。融解シリカSolar管つぼに、フローコーティングによりこの懸濁液を適用し、層厚さ100 μ mとする。乾燥後、層を500で30分間焼結する。表1は、コーティングの酸素含有量、硬度及び接着強度を示す。

40

【0083】

比較実施例 5：

ドイツ特許第10 2005 050 593 A1号に従って、コーティングが作製される。

【0084】

600gの窒化ケイ素粉末（H.C.Starck、M11 h.p.、 $d_{50} < 1\mu$ m）を、800gエタノール及び190gの結合剤Inosil S38（Inomat GmbH、Germany）（灰含有量中のSiO₂固形物含有量が33重量%）の混合液に5時間、窒化ケイ素破碎ボールを用いてPEドラム中のローラーブロック上で分散させる。この懸濁液は38重量%の窒化ケイ素を含有している。融解シリカSolar

50

つばに、フローコーティングによりこの懸濁液を適用し、層厚さ100 μ mとする。乾燥後、層を500で30分間焼結する。表1は、コーティングの酸素含有量、硬度及び接着強度を示す。

【0085】

比較実施例6：

ドイツ特許第10 2007 053 284 A1号に従って、コーティングが作製される。

【0086】

2450gのInosil S-B結合剤(Inomat GmbH、灰含有量中のSiO₂固形物含有量が33重量%)、1200gのエタノール、4580gの窒化ケイ素UBE E10、及び200gのPVBを、PE容器中の懸濁液の形状で、窒化ケイ素破碎ボールを用いて均質化する。この懸濁液を、スプレー顆粒化により顆粒状材料に転換する。顆粒状材料を空气中450で焼きなました後、閉じたるつば内において900で1時間焼きなましを実施する。焼きなましを行った顆粒状材料750gを、500gのエタノール中で、破碎ボールを用いて均質化し、粒塊寸法4 μ mになるまで、懸濁液の形態で摩擦を行う。融解シリカルつばに、フローコーティングによりこの懸濁液を適用し、層厚さ350 μ mとする。この層を空气中で乾燥させ、ガス燃焼炉中1125で1時間焼結させ、この際、加熱及び冷却時間をそれぞれ8時間とする。表1は、コーティングの酸素含有量、硬度及び接着強度を示す。

10

【0087】

参考実施例1：結合剤を含まないコーティング

12gのナトリウム水ガラス(固形物8%、超純度)を、462gのエタノール中に、激しく攪拌しながら滴下で沈殿させた。この懸濁液で、1150gの窒化ケイ素粉末(HC Starck、M11 h.p.、粗目、 $d_{50} = 1.9\mu$ m、Mastersizer 2000(Malvern)で測定)を、PE容器中のローラブロック上で6時間、窒化ケイ素破碎ボールを用いて均質化して、コーティング懸濁液を作製する。コーティング懸濁液の合計固形物含有量に基づいて、ナトリウム200ppmでドーピングを実施する。懸濁液の合計固形物含有量は66重量%である。コーティング懸濁液を、溶融シリカルつばに1回のフローコーティングで適用し、層厚さ約200 μ mとする。この層を空气中で24時間乾燥させ、その後、加熱及び冷却速度2.3/分で、1100で1

20

30

【0088】

表1は、コーティングの合計酸素含有量を示す。

【0089】

焼結したコーティングは、測定中にすでに基材から剥落していたため、コーティングの硬度を測定することはできなかった。接着強度も、同じ理由で測定できなかった。

【0090】

参考実施例2：ドーピングなし、結合剤を伴うコーティング

1090gの窒化ケイ素粉末(HC Starck、M11 h.p.、粗目、 $d_{50} = 1.9\mu$ m、Mastersizer 2000(Malvern)で測定)を、462gのエタノールに入れ、PE容器中のローラブロック上で6時間、窒化ケイ素破碎ボールを用いて均質化する。174gのInosil S-P(Inosil S-P 38、Inomat、Germany)を加え、乾燥と熱分解(灰含有量)の後に生じる34.5重量%のSiO₂固形物と共に、更に4時間均質化することによって、コーティング懸濁液が形成される。コーティング懸濁液内の結合剤由来の、結果として得られるSiO₂固形含有量は、5重量%である。懸濁液の合計固形物含有量は、結合剤の灰含有量に対して66重量%である(乾燥及び熱分解後)。コーティング懸濁液を、溶融シリカルつばに1回のフローコーティングで適用し、層厚さ180 μ mとする。この層を空气中で24時間乾燥させ、その後、加熱及び冷却速度2.3/分で、1100で1時間焼結させる。このコーティングは接触に対して耐性ではない。

40

50

【0091】

表1は、コーティングの合計酸素含有量を示す。

【0092】

焼結したコーティングは、この場合も測定中にすでに基材から剥落していたため、コーティングの硬度を測定することはできなかった。この理由から、接着強度も測定できなかった。

【0093】

参考実施例3：

比較実施例3を繰り返し、ただし結合剤含有量を4重量%に減らした。コーティングをパウダースプレーにより適用し、500 で焼結させた。

【0094】

表1は、焼結したコーティングの合計酸素含有量を示す。このコーティングは接触に対して耐性ではない。この層は、サンプル作製中にチップングで剥落したため、層の硬度及び接着測定を実施することはできなかった。

【0095】

(実施例1)：

12gのナトリウム水ガラス(固形物8%、超純度)を、462gのエタノール中に、激しく攪拌しながら滴下で沈殿させた。この懸濁液で、1090gの窒化ケイ素粉末(HC Starck、M11 h.p.、粗目、 $d_{50} = 1.9 \mu\text{m}$ 、Mastersizer 2000 (Malvern)で測定)を、PE容器中のローラーブロック上で2時間、窒化ケイ素破碎ボールを用いて均質化する。174gのInosil S-P(タイプInosil S-P 38、Inomat GmbH、乾燥と熱分解の後に生じる34.5重量%の SiO_2)を加え、更に4時間均質化することによって、コーティング懸濁液が形成される。コーティング懸濁液内の結合剤由来の、結果として得られる SiO_2 固形含有量は、5重量%である。結合剤の熱分解後、コーティング懸濁液の合計固形物含有量に対して200ppmのナトリウムで、ドーピングを行う。懸濁液の合計固形物含有量は、結合剤の灰含有量に対して66重量%である(乾燥及び熱分解後)。

【0096】

コーティング懸濁液を、溶融シリカるつばに1回のフローコーティングで適用し、層厚さ約150 μm とする。この層を空气中で24時間乾燥させ、その後、加熱及び冷却速度2.3 /分で、1100 で1時間焼結させる。コーティングは欠陥がなく、粉末状でもない。

【0097】

(実施例2~23)：

本発明による更なる実施例が、結合剤及びドーパントの様々な割合を用い、様々な温度で焼結させて、実施例1と同様にして行われた。表1に、試験結果を示す。

【0098】

表1で、実施例1~23は本発明によるものであり、実施例V1~V6は比較実施例であり、実施例R1~R3は参考実施例である。

【0099】

表1で、結合剤含有量(SiO_2 系結合剤含有量)及びNaドーピングの値は、各事例においてコーティング懸濁液に関連付けられている。表1は更に、それぞれのコーティング焼結温度、焼結したコーティングで測定した酸素及びナトリウム含有量、並びに硬度及び接着強度を示している。

【0100】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 :

実施例 番号	結合剤 含有量 [重量%]	Naドーパント [ppm]	焼結温度 [°C]	Na含有量 [ppm]	合計 酸素量 [重量%]	ブリネル硬度 [HBW 2.5/3]	接着強度 [N/mm ²]
1	5	200	1100	6	4.9	29	0.92
2	2	150	1100	6	4.8	15	0.30
3	4	150	1100	4	4.6	20	0.47
4	5	50	300	30	1.7	12	0.39
5	5	50	500	26	1.9	14	0.22
6	5	50	750	22	2.1	15	0.38
7	5	50	1000	3	3.1	17	0.26
8	5	50	1100	2	4.5	26	0.16
9	5	120	1100	4	4.5	28	0.74
10	5	150	300	111	1.8	13	0.57
11	5	150	500	94	1.8	16	0.78
12	5	150	750	79	2.3	18	1.02
13	5	150	1000	6	3.6	22	0.71
14	5	150	1100	5	4.9	25	1.29
15	5	200	300	119	1.7	16	0.33
16	5	200	500	108	1.9	18	0.69
17	5	200	750	98	2.1	19	0.95
18	5	200	1000	9	3.9	28	0.71
19	5	350	1100	14	7.0	29	0.21
20	6	150	1100	4	4.7	28	0.71
21	3	150	1100	7	3.7	16	0.23
22	8	150	500	70	4.0	22	1.03
23	8	150	1100	7	4.2	30	1.69
V1	0	0	1000	未分析*)	2.8	未測定**)	未測定**)
V2	0	0	1000	未分析*)	2.8	2.0	0.18
V3a	15	0	500	未分析*)	8.6	2.7	0.23
V3b	15	0	500	未分析*)	8.9	3.0	0.27
V4	5	0	500	未分析*)	1.9	6.4	1.77
V5	10	0	500	未分析*)	2.8	8.0	0.64
V6	15	0	1100	未分析*)	9.2	6.7	0.56
R1	0	150	1100	22	8.2	未測定**)	未測定**)
R2	5	0	1100	<1	4.0	未測定**)	未測定**)
R3	4	0	500	未分析*)	3.5	未測定**)	未測定**)

*) 未分析

**) 測定前又は測定中に層が既に剥落していたため測定不能

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/EP2012/065182
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C18/12 C03C17/22 C30B11/00 C30B15/10 C30B35/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C C03C C30B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/039310 A1 (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; RANCOULE GILBERT [FR]) 12 April 2007 (2007-04-12) cited in the application paragraphs [0032] - [0035]; example 3a -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2007 053284 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 20 May 2009 (2009-05-20) cited in the application paragraphs [0028], [0057] -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2005 050593 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 26 April 2007 (2007-04-26) cited in the application paragraphs [0004], [0010], [0014]; examples ----- -/--	1,2, 7-14, 17-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search 5 October 2012		Date of mailing of the international search report 15/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Brisson, Olivier

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/065182

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2006 003819 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 2 August 2007 (2007-08-02) example 4	1,2, 5-14, 17-20
A	----- HIDE I ET AL: "Mould shaping silicon crystal growth with a mould coating material by the spinning method", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 79, no. 1-3, 2 December 1986 (1986-12-02), pages 583-589, XP024739688, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/0022-0248(86)90524-5 [retrieved on 1986-12-02] the whole document -----	1-20

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/065182

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007039310 A1	12-04-2007	AT 439461 T	15-08-2009
		AU 2006298957 A1	12-04-2007
		CA 2624887 A1	12-04-2007
		CN 101278078 A	01-10-2008
		EP 1954856 A1	13-08-2008
		ES 2327570 T3	30-10-2009
		JP 4917607 B2	18-04-2012
		JP 2009510387 A	12-03-2009
		KR 20080051144 A	10-06-2008
		US 2008260608 A1	23-10-2008
		WO 2007039310 A1	12-04-2007
		ZA 200803754 A	30-09-2009

DE 102007053284 A1	20-05-2009	CA 2702380 A1	14-05-2009
		CN 101429051 A	13-05-2009
		DE 102007053284 A1	20-05-2009
		EP 2058289 A1	13-05-2009
		JP 2011507981 A	10-03-2011
		KR 20100074256 A	01-07-2010
		TW 200920797 A	16-05-2009
		US 2009119882 A1	14-05-2009
		WO 2009059756 A1	14-05-2009

DE 102005050593 A1	26-04-2007	CN 1955228 A	02-05-2007
		DE 102005050593 A1	26-04-2007
		EP 1780307 A2	02-05-2007
		JP 2007146132 A	14-06-2007
		KR 20070043681 A	25-04-2007
		US 2007089642 A1	26-04-2007

DE 102006003819 A1	02-08-2007	DE 102006003819 A1	02-08-2007
		WO 2007085520 A1	02-08-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065182

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C23C18/12	C03C17/22	C30B11/00 C30B15/10 C30B35/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)		
C23C C03C C30B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/039310 A1 (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; RANCOULE GILBERT [FR]) 12. April 2007 (2007-04-12) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0032] - [0035]; Beispiel 3a -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2007 053284 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 20. Mai 2009 (2009-05-20) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0028], [0057] -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2005 050593 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 26. April 2007 (2007-04-26) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0004], [0010], [0014]; Beispiele ----- -/--	1,2, 7-14, 17-20
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipa oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Oktober 2012		15/10/2012
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Brisson, Olivier

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065182

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 003819 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 2. August 2007 (2007-08-02) Beispiel 4 -----	1,2, 5-14, 17-20
A	HIDE I ET AL: "Mould shaping silicon crystal growth with a mould coating material by the spinning method", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 79, Nr. 1-3, 2. Dezember 1986 (1986-12-02), Seiten 583-589, XP024739688, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/0022-0248(86)90524-5 [gefunden am 1986-12-02] das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065182

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
WO 2007039310 A1	12-04-2007	AT 439461 T	15-08-2009		
		AU 2006298957 A1	12-04-2007		
		CA 2624887 A1	12-04-2007		
		CN 101278078 A	01-10-2008		
		EP 1954856 A1	13-08-2008		
		ES 2327570 T3	30-10-2009		
		JP 4917607 B2	18-04-2012		
		JP 2009510387 A	12-03-2009		
		KR 20080051144 A	10-06-2008		
		US 2008260608 A1	23-10-2008		
		WO 2007039310 A1	12-04-2007		
		ZA 200803754 A	30-09-2009		
		DE 102007053284 A1	20-05-2009	CA 2702380 A1	14-05-2009
				CN 101429051 A	13-05-2009
DE 102007053284 A1	20-05-2009				
EP 2058289 A1	13-05-2009				
JP 2011507981 A	10-03-2011				
KR 20100074256 A	01-07-2010				
TW 200920797 A	16-05-2009				
US 2009119882 A1	14-05-2009				
WO 2009059756 A1	14-05-2009				
DE 102005050593 A1	26-04-2007	CN 1955228 A	02-05-2007		
		DE 102005050593 A1	26-04-2007		
		EP 1780307 A2	02-05-2007		
		JP 2007146132 A	14-06-2007		
		KR 20070043681 A	25-04-2007		
US 2007089642 A1	26-04-2007				
DE 102006003819 A1	02-08-2007	DE 102006003819 A1	02-08-2007		
		WO 2007085520 A1	02-08-2007		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ヴォルゼイ デイヴィッド ダブリュー .

アメリカ合衆国 ジョージア州 30656 モンロー レイクランド ドライブ 1528
Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CD08 ED06 EE06 EG02 MA02 MB08 MB14