

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/162721 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/956 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/004556
- (22) 国際出願日: 2023年2月10日(10.02.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-027085 2022年2月24日(24.02.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 福永 豊 (FUKUNAGA Yutaka); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 前田・鈴木国際特許弁理士法人 (MAEDA & SUZUKI); 〒1010003 東京都千代田区一ツ橋2丁目5番5号 岩波書店一ツ橋ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: SILICON CARBIDE POWDER, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 炭化ケイ素粉末及びその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a silicon carbide powder in which both Si-based impurities and free carbon are significantly reduced. [Solution] The silicon carbide powder contains at most 0.04 mass% of free carbon, and has a ratio of silicon atoms to carbon atoms (Si/C molar ratio) of 1.00-1.02. The silicon carbide powder can be produced by a method for producing a silicon carbide powder, the method comprising: a combustion synthesis step in which a mixed powder that is a mixture of a metal silicon powder and a carbon powder and has a Si/C molar ratio of 1.00 to 1.02 is preheated at 900-1,300 °C in an inert atmosphere, and then a part of the mixed powder is ignited to perform combustion synthesis, thereby obtaining a crude silicon carbide powder; and a heating step in which the crude silicon carbide powder is heated at 2,000-2,500 °C in an inert atmosphere. Further, the silicon carbide powder can be obtained, without undergoing the heating step, by preheating the mixed powder at 900-1,300 °C under atmospheric pressure in an inert atmosphere, and then igniting a part of the mixed powder to perform combustion synthesis.

(57) 要約: 【課題】 Si系不純物と遊離炭素の双方を高度に低減させた炭化ケイ素粉末を提供すること。
【解決手段】 遊離炭素含有量が0.04質量%以下、ケイ素原子と炭素原子との比(Si/Cモル比)が1.00~1.02である炭化ケイ素粉末。前記炭化ケイ素粉末は、Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合粉末を不活性雰囲気下で温度900~1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火して燃焼合成を行い、粗炭化ケイ素粉末を得る燃焼合成工程と、前記粗炭化ケイ素粉末を、不活性雰囲気下で温度2000℃~2500℃に加熱する加熱工程、とを含む、炭化ケイ素粉末の製造方法により、製造することができる。また、前記混合粉末を、大気圧下、かつ不活性雰囲気下で温度900~1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火して燃焼合成を行うことで、前記加熱工程を経ることなく、前記炭化ケイ素粉末を得ることもできる。

WO 2023/162721 A1

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：炭化ケイ素粉末及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化ケイ素粉末及び炭化ケイ素粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭化ケイ素（SiC）は、高硬度、高強度、高耐熱性、高熱伝導率など優れた特性を持つことから、研磨剤、耐火物、発熱体等に利用されてきた。近年ではSiC半導体ウェハ用の原料としても需要が増えている。これら用途に応じた炭化ケイ素粉末が製造されており、SiC半導体ウェハ用の原料や、半導体製造用途等のSiC焼結体原料には特に高純度の炭化ケイ素粉末が求められている。炭化ケイ素粉末の純度が低下する原因としては、製造時の原料に由来する未反応のケイ素、炭素があり、これらを含む炭化ケイ素粉末を原料とすると、製品に悪影響を及ぼすことが知られている。例えば特許文献1には、SiC単結晶を昇華再結晶法で作製するための原料炭化ケイ素粉末に未反応の炭素（遊離炭素）が含まれると、SiC単結晶中に炭素が取り込まれて欠陥生成の原因となることが開示されている。また特許文献2には、炭化ケイ素焼結体を作製するための原料炭化ケイ素粉末に遊離Siが含まれると、焼結を阻害したり、焼結体内の欠陥生成を引き起こしたりすることが開示されている。

[0003] 炭化ケイ素の製法としては（1）珪砂とコークスを通電加熱により高温加熱するアチソン法（例えば、特許文献1、3）、（2）シリカと炭素粉末の混合物を外部加熱して還元、炭化反応させる方法（例えば、特許文献4）、（3）金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合物を外部加熱して炭化させる方法（例えば、特許文献5）、（4）金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合物を予熱した後に試料の一部に着火して燃焼させる方法（例えば、特許文献6）、が知られている。

[0004] （1）の方法は最も一般的な炭化ケイ素粉末の製法で、大規模な設備を使

用して比較的安価に製造できるが、炉内に温度ムラがあるため、遊離Siや遊離炭素が発生しやすく、高純度品が得られにくい。(2)の製法は高純度なシリカ、炭素粉末を原料として使用することで比較的高純度な炭化ケイ素粉末が得られやすいが、シリカを原料としており、遊離SiO₂が発生する傾向にある。(3)の製法は高純度な金属ケイ素粉末、炭素粉末を原料として使用することで比較的高純度の炭化ケイ素粉末が得られやすいが、高温焼成時にSiが揮散し、遊離炭素を高度に低減することはできていない。(4)の製法は(3)に比べると低温で合成可能なため、Siの揮散は抑制できるが、反応温度が低いため炭化ケイ素への転換率が抑えられ、未反応のケイ素や遊離炭素が多くなる。

[0005] また、例えば特許文献1、4に記載されているように、製造した炭化ケイ素粉末から不純物を除去することで純度を向上させることも試みられているが、純度向上には限界があった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2019-151533
特許文献2：特開昭63-17258
特許文献3：特開2015-157737
特許文献4：特開2012-246165
特許文献5：WO2012-157293
特許文献6：特開昭53-25300

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のように、未反応のケイ素や遊離SiO₂などのSi系不純物や、遊離炭素が少ない炭化ケイ素粉末が求められているが、これらの双方を高度に低減した炭化ケイ素粉末はこれまで得られていなかった。そこで本発明は、Si系不純物と遊離炭素の双方を高度に低減させた炭化ケイ素粉末を提供する

ことを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、特定の比率で金属ケイ素粉末と炭素粉末とを混合した混合粉末を原料とし、低温で予熱して燃焼合成反応を行った後に、高温で加熱して未反応部分を反応させることで、Si系不純物と遊離炭素の双方が従来の方法では実現出来なかったレベルまで抑制された、高純度炭化ケイ素粉末が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち本発明は、遊離炭素含有量が0.04質量%以下、ケイ素原子と炭素原子との比(Si/Cモル比)が1.00~1.02である炭化ケイ素粉末である。前記炭化ケイ素粉末は、金属不純物量が200ppm以下であることが好ましい。

[0010] また、本発明によれば、Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合粉末を、不活性雰囲気下で温度900~1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火して燃焼合成を行い、粗炭化ケイ素粉末を得る燃焼合成工程と、前記粗炭化ケイ素粉末を、不活性雰囲気下で温度2000℃~2500℃に加熱する加熱工程、とを含む、炭化ケイ素粉末の製造方法が提供される。

[0011] また、本発明によれば、Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合粉末を、大気圧下、かつ不活性雰囲気下で温度900~1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火して燃焼合成を行い、炭化ケイ素粉末を得る燃焼合成工程、とを含む、炭化ケイ素粉末の製造方法が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、Si系不純物と遊離炭素が少ない高純度炭化ケイ素粉末を得ることができる。その結果、昇華再結晶法で作製するSiC単結晶用の原料とすると欠陥の少ない単結晶が作製出来る。また、焼結体用の原料とすると、焼結性が良く、欠陥の少ない焼結体を作製出来る。

発明を実施するための形態

[0013] <炭化ケイ素粉末>

本発明の炭化ケイ素粉末は、遊離炭素が0.04質量%以下である。遊離炭素が0.04質量%以下とすることで、高純度が求められる半導体用途に対して、特に好適に使用できる。遊離炭素は0.02質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以下であることがより好ましい。遊離炭素はJIS R 1616 : 2007の850℃燃焼－重量補正法に準じて測定することができる。

[0014] 本発明の炭化ケイ素粉末は、Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である。炭化ケイ素粉末においては、炭素原子は、炭化ケイ素もしくは遊離炭素として存在する。本発明の炭化ケイ素粉末のように、遊離炭素が0.04質量%以下であれば、炭素原子の大部分は炭化ケイ素として存在している。そのため、Si/Cが前記範囲であることは、炭化ケイ素以外のケイ素原子（すなわち、Si系不純物）が少ないことを意味する。Si/Cモル比は1.00以上1.01以下であることがより好ましい。なお、Si/Cモル比は脱水重量ICP発光分光法（JIS R 1616 : 2007）で測定した全ケイ素量と、燃焼（抵抗加熱）－赤外線吸収法（JIS R 1616 : 2007）で測定した全炭素量の比から算出することができる。

[0015] 本発明の炭化ケイ素粉末は、平均粒径0.5 μm～50.0 μmであることが好ましく、1.0～35.0 μmであることがより好ましい。粒径はレーザー回折・散乱法により測定できる。本発明の炭化ケイ素粉末の比表面積は、0.2 m²/g～3.0 m²/gであることが好ましい。比表面積はガス吸着法により測定できる。本発明の炭化ケイ素粉末の金属不純物量は、200 ppm以下であることが好ましく、100 ppm以下であることがより好ましく、50 ppm以下であることが更に好ましい。金属不純物が少ないことにより、特に高純度化が求められる半導体用途において、特に好適な炭化ケイ素粉末とすることができる。金属不純物量はグロー放電質量分析によって測定することができる。金属不純物量は、原子番号3～92のアルカリ金属

、アルカリ土類金属、遷移金属、亜鉛、カドミウム、水銀の合計量であり、グロー放電質量分析によって測定される。

[0016] <炭化ケイ素粉末の製造方法>

本発明の炭化ケイ素粉末は、Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である混合した金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合粉末を、不活性雰囲気下で温度900~1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火して燃焼合成を行い、粗炭化ケイ素粉末を得る燃焼合成工程と、前記粗炭化ケイ素粉末を、不活性雰囲気下で温度2000℃~2500℃に加熱する加熱工程、とを含む、炭化ケイ素粉末の製造方法により、簡便に製造することが可能である。以下、この製造方法について説明する。

[0017] [混合粉末]

本発明の製造方法においては、Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合粉末を使用する。後述するように、前記製造方法においては、燃焼合成工程と加熱工程においてほぼ全てのSiが炭素と結合して炭化ケイ素へと転換されるため、原料としてSi/Cモル比が1.00以上1.02以下である金属ケイ素粉末を使用することで、製造される炭化ケイ素粉末のSi/Cモル比を1.00~1.02の範囲とすることが可能である。Si/Cモル比が1.00より小さいと遊離炭素が生成しやすく、1.02より大きいとSi系不純物が生成しやすい。

[0018] 前記金属ケイ素粉末は、粒径が2.0μm~50.0μmであることが好ましく、4.0μm~35.0μmであることがより好ましい。粒径がこの範囲よりも小さいと表面酸化膜の割合が大きくなるため、炭化ケイ素粉末中のSi系不純物や遊離炭素が増加してしまう虞がある。粒径がこの範囲よりも大きいと炭素粉末と均一に混合することが難しくなり、反応率が十分に高くならずに、Si系不純物や遊離炭素が増加してしまう虞がある。前記金属ケイ素が金属不純物を含有すると、炭化ケイ素粉末の金属不純物濃度も高くなる傾向にあるため、金属ケイ素粉末の純度は99.9999999%以上、より好ましくは99.99999999%以上、さらに好ましくは99.

999999999%以上のものを用いることが好ましい。

[0019] 特にSiC半導体ウェハに悪影響を与えるとされる金属不純物であるB、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Caに着目することで炭化ケイ素粉末への金属不純物の影響を最小限に抑えることができる。それら金属不純物含有量の総量が1ppmw以下であることが好ましく、0.1ppm以下であることがより好ましい。

[0020] 前記炭素粉末は、粒径10nm以上～1μm以下のものを用いることが好ましい。粒径がこの範囲よりも小さいと空気や水分を吸着しやすくなり、炭化ケイ素粉末の純度が低下する虞がある。粒径がこの範囲より大きいと、金属ケイ素粉末と均一に混合することが難しくなり、反応率が十分に高くならずに、Si系不純物や遊離炭素が増加してしまう虞がある。炭素粉末が金属不純物を含有すると、炭化ケイ素粉末の金属不純物濃度も高くなる傾向にあるため、炭素粉末の金属不純物濃度は50ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下である。炭素粉末の種類は特に限定されず、例えば、カーボンブラック、黒鉛等を使用することができる。前記カーボンブラックはファーネス法（ファーネスブラック）、チャンネル法（チャンネルブラック）、アセチレン法（アセチレンブラック）など、各種製法のものを使用できる。

[0021] 前記金属ケイ素粉末と前記炭素粉末を混合して混合粉末を得る方法は、所望のSi/Cモル比となるように混合することが出来れば特に限定されず、例えば、所望の量となるように金属ケイ素粉末と炭素粉末を測り取り、公知の混合方法を使用して均一となるように混合を行えば良い。

[0022] 金属ケイ素粉末と炭素粉末とを混合する方法は特に限定されず、例えばブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合を好ましい方法として挙げるることができる。ボールミルのように、混合時、原料に負荷がかかる方法は、金属ケイ素粉末と炭素粉末の均質性が増してより好ましい。金属ケイ素粉末と炭素粉末が充填される容器及びボール等の材質は、混合時に摩耗して原料に混入しにくいものが良く、高純度炭化ケイ素であることがより好ましい。ま

た、ボールミルのように混合中に原料に負荷がかかる方法の場合、酸素存在下で混合を行うと金属ケイ素の新生面が酸化されて炭化ケイ素粉末のSi系不純物や遊離炭素が増加する虞があるため、非酸化雰囲気下（特には、アルゴンなどの希ガス雰囲気下）で混合し、室温まで冷却した後に取り出すことで酸化を抑制することが好ましい。

[0023] 混合粉末には、本発明の効果を阻害しない範囲で、金属ケイ素粉末と炭素粉末以外に、反応温度等を制御する目的で希釈剤として炭化ケイ素粉末を加えても良い。希釈剤として炭化ケイ素粉末を使用する場合、混合粉末のSi/Cモル比は希釈剤としての炭化ケイ素粉末も含めて調整する。炭化ケイ素粉末の配合量は、一般的に混合粉末の50質量%以下である。また、炭化ケイ素粉末に含まれる金属不純物が多いと、製造される炭化ケイ素粉末の金属不純物量も多くなるため、希釈剤としての炭化ケイ素粉末は金属不純物が200ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることがさらに好ましい。なお、本発明の製造方法で製造した炭化ケイ素粉末を、希釈剤として使用しても良い。

[0024] [燃焼合成工程]

本発明の製造方法では、前記混合粉末を不活性雰囲気下で温度900℃～1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火し、自己伝搬により全体を燃焼させる燃焼合成工程を行う。これにより、燃焼合成により合成された炭化ケイ素粉末と、前記燃焼合成によって反応せずに残った金属ケイ素粉末及び炭素粉末とを含む、粗炭化ケイ素粉末が得られる。

[0025]本工程において、不活性雰囲気は、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの希ガスを利用できる。圧力は特に限定されないが、500Pa以下であることが好ましく、100Pa以下であることよりが好ましく、20Pa以下であることがさらに好ましい。圧力を前記範囲とすることで、原料に吸着した窒素、水分や低沸点物質を除去することが容易となる。圧力の下限は特に限定されず、例えば0.5Pa以上とすれば良い。なお、反応容器に原料を設置した後に反応容器内を不活性雰囲気とする際は、反応容器内を0.

5 Pa以上10 Pa以下まで減圧した後に、不活性ガスを導入し、所定の圧力まで復圧する工程を少なくとも1回以上行うことが好ましい。

[0026] また、反応容器内を0.5 Pa以上10 Pa以下まで減圧した後に、不活性ガスを導入し、所定の圧力まで復圧する工程を少なくとも2回以上行う場合には、予熱時及びまたは燃焼合成時の圧力を常圧（大気圧）で行うこともできる。燃焼合成工程を常圧下で行った際には、Si分の揮発が抑制されるため、燃焼合成工程後において遊離炭素含有量が0.04質量%以下である炭化ケイ素粉末を得ることができる。この場合には、後述する加熱工程を省略してもよい。

[0027] 予熱温度は900℃～1300℃であり、1000℃～1200℃であることが好ましい。予熱温度を900℃以上とすることにより、粗炭化ケイ素粉末中の未反応の金属ケイ素の量を抑制し、続く燃焼合成工程における金属ケイ素の揮発を抑制して、炭化ケイ素粉末のSi/Cモル比を所望の値に調整することが可能となる。一方、予熱温度が高すぎると、燃焼合成時の燃焼温度が高温となり、炭化ケイ素粉末のSi/Cモル比を所望の値に調整することが困難になる。

[0028] 予熱の方法は特に限定されず、例えば、セラミックス製、黒鉛製などの耐熱性の反応容器に充填した混合粉末を焼成炉内に設置し、雰囲気調節後に、焼成炉内の温度を室温から予熱温度まで昇温すればよい。昇温時間は特に限定されないが、均一に昇温しやすいことから、1時間以上かけて昇温することが好ましい。昇温時間の上限は特に限定されないが、効率的な生産の観点から、24時間以下であることが好ましい。予熱温度まで上昇させた後は、直ぐには着火して燃焼合成反応を開始しても良いし、暫く予熱温度で保持した後に着火して燃焼合成反応を開始しても良い。暫く予熱時間で保持した後に着火して燃焼合成反応を開始する場合、予熱温度での保持時間は、効率的な生産の観点から24時間以内が好ましい。

[0029] 本発明における燃焼合成反応の条件は特に限定されず、着火方法などは公知の手法で行えば良い。

[0030] [加熱工程]

本発明の製造方法では、前記燃焼合成工程で得られた粗炭化ケイ素粉末を、不活性雰囲気下で2000℃～2500℃に加熱する加熱工程を行っても良い。

[0031] 一般に、2000℃以上では金属ケイ素粉末と炭素粉末との反応が促進され、ほぼ全量反応させることが出来るが、同時に金属ケイ素の揮発も発生するため、製造された炭化ケイ素粉末のSi/Cモル比は原料における配合比とは大きく異なったものとなる。しかしながら、本発明の製造方法においては、予め燃焼合成工程において大部分の金属ケイ素は炭化ケイ素へと転換されているため、金属ケイ素と炭素粉末の混合物を高温で加熱する場合に比べて高温加熱される金属ケイ素の量が少なくなり、金属ケイ素の揮発が抑制されるため、反応により炭素粉末をほぼ完全に消費しつつ、Si/Cモル比が原料と同等である炭化ケイ素粉末を得ることが可能となる。加えて、加熱工程では、金属ケイ素と炭素粉末は燃焼合成工程で生成した炭化ケイ素で希釈された状態であるため、炭化ケイ素生成に伴う発熱が周囲に拡散され、焼成炉の設定以上に実温度が上がるのが抑制される点においても、金属ケイ素の揮発を抑制することに対して有利である。これにより、遊離炭素含有量が0.04質量%以下、Si/Cモル比が1.00～1.02である炭化ケイ素粉末を得ることができると推察される。

[0032] 加熱工程は、燃焼合成工程により加熱されている粗炭化ケイ素粉末をそのまま連続して加熱しても良いし、燃焼合成工程後に一度冷却して再度加熱しても良いが、連続で実施した方が加熱に必要なエネルギーを削減できるため好ましい。

[0033] 加熱工程において、不活性雰囲気は、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの希ガスを利用できる。圧力は特に限定されないが、500Pa以下であることが好ましく、100Pa以下であることよりが好ましく、20Pa以下であることがさらに好ましい。圧力を前記範囲とすることで、原料に吸着した窒素、水分や低沸点物質を除去することが容易となる。圧力の下限

は特に限定されず、例えば0.5 Pa以上とすれば良い。なお、燃焼合成工程と加熱工程を連続して行わない場合には、反応容器内を0.5 Pa以上10 Pa以下まで減圧した後に、不活性ガスを導入し、所定の圧力まで復圧する工程を少なくとも1回以上行うことが好ましい。

[0034] 加熱工程における温度は、2000℃以上2500℃以下であり、2050℃以上2400℃以下であることが好ましく、2100℃以上2300℃以下であることがより好ましい。前記のように、加熱温度を2000℃以上とすることで、粗炭化ケイ素粉末中の未反応の金属ケイ素粉末と炭素粉末を十分に反応させて、Si系不純物や遊離炭素の量を高度に低減することが可能となる。加熱工程における温度が2500℃を超えると、粗炭化ケイ素粉末中の金属ケイ素粉末の揮発が発生し、Si/Cモル比を所望の値に調節することができなくなると共に、遊離炭素が増加してしまう傾向にある。

[0035] 加熱時間は特に制限されず、燃焼合成工程で得られた粗炭化ケイ素粉末中の未反応の金属ケイ素粉末と炭素粉末とが反応して完全に消費されるまで保持すれば良く、例えば1～10時間とすることができる。

[0036] [粉砕工程]

本発明の製造方法では、加熱工程後に必要に応じて粒径を調整するために粉砕を行っても良い。粉砕方法は特に限定されず、例えば振動ボールミル、回転ボールミル、ジェットミルによる粉砕を好ましい方法として挙げることができる。容器及びボール等の材質は、摩耗して原料に混入しにくいものが良く、高純度炭化ケイ素であることがより好ましい。なお、不純物が混入した場合も、後述する洗浄工程で除くことが可能である。

[0037] [洗浄工程]

本発明の製造方法では、必要に応じて金属不純物などを低減するために洗浄処理を行っても良い。洗浄には酸水溶液、アルカリ水溶液が使用でき、低減したい元素に応じて選択すればよい。例えば酸水溶液は塩酸、弗酸、硝酸、硫酸、燐酸、アルカリ水溶液は水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が使用できる。必要であれば溶解を促進するために洗浄溶液を加熱

しても良い。

[0038] <炭化ケイ素粉末の用途>

本発明の炭化ケイ素粉末の用途は特に限定されないが、Si系不純物と遊離炭素が少ないものであるので、特に高純度の炭化ケイ素粉末が求められている、昇華再結晶法で作製するSiC単結晶用の原料や、半導体製造用途等のSiC焼結体の原料として、特に好適に使用することができる。

実施例

[0039] 以下、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

[0040] (1) Si/Cモル比

JIS R 1616 : 2007に準じて、ICP-OES (サーモフィッシャーサイエンティフィック製、iCAP 6500 DUO) を使用した脱水重量ICP発光分光法による全ケイ素量の測定と、炭素・硫黄分析装置 (HORIBA製、EMIA-Step) を使用した燃焼 (抵抗加熱) - 赤外線吸収法による全炭素量の測定を行い、得られた結果からSi/Cモル比を算出した。

[0041] (2) 遊離炭素含有量

炭素・硫黄分析装置 (HORIBA製、EMIA-Step) を使用して、JIS R 1616 : 2007の850℃燃焼-重量補正法に準じて、測定した。

[0042] (3) 金属不純物

金属不純物量は、グロー放電質量分析によって、原子番号3~92のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、亜鉛、カドミウム、水銀の合計量を測定した。

[0043] (4) 粒径 (平均粒径 D50)

平均粒径はレーザー回折粒度分布装置にて測定した。

[0044] (5) 比表面積

比表面積は、ガス吸着測定装置を用いて窒素吸着によるBET法により求めた。

[0045] <実施例1>

平均粒径5.1 μm 、純度99.999999999%の金属ケイ素粉末と、炭素粉末として、平均粒径30 nm、金属不純物濃度30 ppmのアセチレンブラックとを、モル比率にて1.01 : 1.00 (Si/Cモル比1.01)の割合で秤量し、遊星ボールミルを用いて混合して混合粉末を得た。混合中の雰囲気はアルゴンとし、冷却後に雰囲気を大気に置換した。ボール及びポットの材質は炭化ケイ素とした。

[0046] 前記混合粉末を黒鉛坩堝に充填し、焼成炉内に設置した。炉内を0.5 Pa以上10 Pa以下まで減圧した後、純度99.99%のアルゴンを導入して常圧まで復圧し、再度0.5 Pa以上20 Pa以下まで減圧した。0.5 Pa以上20 Pa以下の真空度を保持したまま室温から1200°Cまで3時間かけて昇温して予熱した。温度が1200°Cに達したら直ぐに、混合粉末の一部に通電着火して燃焼合成反応により粗炭化ケイ素粉末を得た。燃焼合成反応が完了したことを確認した後、0.5 Pa以上20 Pa以下を保持したまま2200°Cで5時間加熱した。

得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表1に示す。

[0047] <実施例2>

実施例1の方法で作製した炭化ケイ素粉末を、遊星ボールミルを用いて粉碎した。ボール及びポットの材質は炭化ケイ素とした。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表1に示す。

[0048] <実施例3>

燃焼合成工程における予熱温度を1000°Cとした以外は実施例1と同様として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表1に示す。

[0049] <実施例4>

原料に平均粒径30.2 μm 、純度99.999999999%の金属ケ

イ素粉末を用いた以外は実施例1と同様として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表1に示す。

[0050] <実施例5>

平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ であり、B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Caの金属不純物含有量の総量が 0.51ppm であるの金属ケイ素粉末と炭素粉末として、平均粒径 30nm であり、B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Caの金属不純物含有量の総量が 1.5ppm のアセチレンブラックとを、モル比率にて $1.01:1.00$ (Si/Cモル比 1.01)の割合で秤量し、ボールミルを用いて混合して混合粉末を得た。混合中の雰囲気はアルゴンとし、冷却後に雰囲気を大気に置換した。ボール及びポットの材質は炭化ケイ素とした。

[0051] 前記混合粉末を黒鉛坩堝に充填し、焼成炉内に設置した。炉内を 0.5Pa 以上 10Pa 以下まで減圧した後、純度 99.99% のアルゴンを導入して常圧まで復圧する操作を2回繰り返した。大気圧を保持したままアルゴンを 5リットル/分 の流量で電気炉内に流通させながら、室温から 1200°C まで3時間かけて予熱した。温度が 1200°C に達したら直ぐに、混合粉末の一部に通電着火して燃焼合成反応により炭化ケイ素粉末を得た。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表1に示す。

[0052] <実施例6>

実施例5と同様に燃焼合成を行った。燃焼合成終了後、焼成炉内を 0.5Pa 以上 20Pa 以下まで減圧し、その圧力を保持したまま 2200°C で5時間加熱した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表1に示す。

[0053] <比較例1>

燃焼合成工程における予熱温度を 700°C とした以外は実施例1と同様として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表1に示す。

[0054] <比較例2>

燃焼合成工程における予熱温度を 1400°C とした以外は実施例1と同様

として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0055] <比較例 3>

加熱工程の温度を 1800℃とした以外は実施例 1 と同様として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0056] <比較例 4>

加熱工程の温度を 2600℃とした以外は実施例 1 と同様として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0057] <比較例 5>

混合粉末における金属ケイ素粉末とアセチレンブラックの比率を 1.00 : 1.05 (Si/C 比 0.95) とした以外は実施例 1 と同様として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0058] <比較例 6>

混合粉末における金属ケイ素粉末とアセチレンブラックの比率を 1.05 : 1.00 (Si/C 比 1.05) とした以外は実施例 1 と同様として炭化ケイ素粉末を合成した。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0059] <比較例 7>

実施例 5 と同様にボールミルを用いて混合粉末を得た後、前記混合粉末を黒鉛坩堝に充填し、焼成炉内に設置した。炉内を 0.5 Pa 以上 10 Pa 以下まで減圧した後、純度 99.99% のアルゴンを導入して常圧まで復圧し、再度 0.5 Pa 以上 20 Pa 以下まで減圧した。0.5 Pa 以上 20 Pa 以下の真空度を保持したまま室温から 1200℃まで 3 時間かけて昇温して予熱した。温度が 1200℃に達したら直ぐに、混合粉末の一部に通電着火して燃焼合成反応により炭化ケイ素粉末を得た。得られた炭化ケイ素粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0060]

[表1]

	Si / C モル比	遊離炭素 含有量	金属不純物量	平均粒径	比表面積
	—	[質量%]	[ppm]	[μm]	[m^2/g]
実施例 1	1.01	0.01	24	15.1	0.3
実施例 2	1.01	0.01	30	1.6	2.5
実施例 3	1	0.02	24	14.2	0.5
実施例 4	1.01	0.02	25	32.1	0.3
比較例 1	1	0.06	26	12.2	0.5
比較例 2	1	0.07	27	15.5	0.4
比較例 3	1.02	0.05	40	14.5	0.4
比較例 4	1	0.08	20	16.1	0.4
比較例 5	0.94	0.3	25	14.3	0.4
比較例 6	1.04	0.01	25	14.7	0.5
実施例 5	1.01	0.01	0.5	13.7	0.4
実施例 6	1.01	0.01	0.5	15.5	0.3
比較例 7	1.01	0.1	0.5	12.5	0.5

請求の範囲

- [請求項1] 遊離炭素含有量が0.04質量%以下、ケイ素原子と炭素原子との比（Si/Cモル比）が1.00～1.02である炭化ケイ素粉末。
- [請求項2] 金属不純物量が200ppm以下である、請求項1記載の炭化ケイ素粉末。
- [請求項3] Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合粉末を、不活性雰囲気下で温度900～1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火して燃焼合成を行い、粗炭化ケイ素粉末を得る燃焼合成工程と、前記粗炭化ケイ素粉末を、不活性雰囲気下で温度2000℃～2500℃に加熱する加熱工程、とを含む、炭化ケイ素粉末の製造方法。
- [請求項4] Si/Cモル比が1.00以上1.02以下である金属ケイ素粉末と炭素粉末の混合粉末を、大気圧下、かつ不活性雰囲気下で温度900～1300℃で予熱した後に、前記混合粉末の一部に着火して燃焼合成を行い、炭化ケイ素粉末を得る燃焼合成工程、とを含む、炭化ケイ素粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/004556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 32/956</i> (2017.01)i FI: C01B32/956		
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) C01B32/956		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108752003 A (NINGXIA HEXING CARBON BASED MATERIALS CO., LTD.) 06 November 2018 (2018-11-06) paragraphs [0004], [0035]-[0040], example 2	1, 2
A	entire text, all drawings	3, 4
X	JP 2014-122131 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 03 July 2014 (2014-07-03) paragraphs [0010], [0024], [0026], table 1	1, 2
A	entire text, all drawings	3, 4
A	JP 62-167212 A (YAMADA, Osamu) 23 July 1987 (1987-07-23) entire text, all drawings	1, 2
A	page 58, upper right column, lines 1-18, page 59, lower left column, lines 1-11, example 4	3, 4
A	JP 53-25300 A (NIPPON CRUCIBLE CO.) 08 March 1978 (1978-03-08) entire text, all drawings	1, 2
A	page 553, upper right column, line 14 to lower left column, line 3, page 553, lower right column, line 11 to page 554, upper left column, line 1, example 3	3, 4
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/004556

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-119568 A (UNIV. OSAKA) 11 May 1989 (1989-05-11) entire text, all drawings	1, 2
A	page 397, upper left column, line 16 to upper right column, line 9, example 2	3, 4
A	JP 1-103913 A (YAMADA, Osamu) 21 April 1989 (1989-04-21) entire text, all drawings	1-4
A	CN 113277515 A (LIANYUNGANG WOXIN ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 20 August 2021 (2021-08-20) entire text, all drawings	1-4
A	JP 7-179844 A (KAO CORP.) 18 July 1995 (1995-07-18) entire text, all drawings	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/004556

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 108752003 A	06 November 2018	(Family: none)	
JP 2014-122131 A	03 July 2014	(Family: none)	
JP 62-167212 A	23 July 1987	(Family: none)	
JP 53-25300 A	08 March 1978	US 4117096 A column 4, line 60 to column 5, line 4, example 3 GB 1551665 A DE 2737521 A1 FR 2362080 A	
JP 1-119568 A	11 May 1989	US 4999144 A column 4, lines 6-29, example 2 EP 314492 A1	
JP 1-103913 A	21 April 1989	(Family: none)	
CN 113277515 A	20 August 2021	(Family: none)	
JP 7-179844 A	18 July 1995	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/956(2017.01)i FI: C01B32/956		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B32/956 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 108752003 A (NINGXIA HEXING CARBON BASED MATERIALS CO., LTD.) 06.11.2018 (2018 - 11 - 06) 段落[0004], [0035]-[0040], 実施例2	1, 2
A	全文, 全図	3, 4
X	JP 2014-122131 A (太平洋セメント株式会社) 03.07.2014 (2014 - 07 - 03) 段落[0010], [0024], [0026], 表1	1, 2
A	全文, 全図	3, 4
A	JP 62-167212 A (山田 修) 23.07.1987 (1987 - 07 - 23) 全文, 全図	1, 2
A	第58頁右上欄1行-18行目, 第59頁左下欄 1行-11行目, 実施例4	3, 4
A	JP 53-25300 A (NIPPON CRUCIBLE CO) 08.03.1978 (1978 - 03 - 08) 全文, 全図	1, 2
A	第553頁右上欄14行-左下欄3行目, 第553頁右下欄11行-第554頁左上欄1行目, 実施例3	3, 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12. 04. 2023	国際調査報告の発送日 25. 04. 2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大西 美和 4G 2584 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-119568 A (大阪大学長) 11.05.1989 (1989 - 05 - 11) 全文, 全図	1, 2
A	第397頁左上欄16行－右上欄9行目, 実施例2	3, 4
A	JP 1-103913 A (山田 修) 21.04.1989 (1989 - 04 - 21) 全文, 全図	1-4
A	CN 113277515 A (LIANYUNGANG WOXIN ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 20.08.2021 (2021 - 08 - 20) 全文, 全図	1-4
A	JP 7-179844 A (花王株式会社) 18.07.1995 (1995 - 07 - 18) 全文, 全図	1-4

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/004556

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 108752003 A	06.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2014-122131 A	03.07.2014	(ファミリーなし)	
JP 62-167212 A	23.07.1987	(ファミリーなし)	
JP 53-25300 A	08.03.1978	US 4117096 A 第4カラム60行-第5カラム4 行目, Example3 GB 1551665 A DE 2737521 A1 FR 2362080 A	
JP 1-119568 A	11.05.1989	US 4999144 A 第4カラム6行-29行 目, Example2 EP 314492 A1	
JP 1-103913 A	21.04.1989	(ファミリーなし)	
CN 113277515 A	20.08.2021	(ファミリーなし)	
JP 7-179844 A	18.07.1995	(ファミリーなし)	