

(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2014-122131

(P2014-122131A)

(43) 公開日 平成26年7月3日(2014.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 31/36 (2006.01)	C O 1 B 31/36 6 O 1 S	4 G 1 4 6
B O 3 D 1/02 (2006.01)	B O 3 D 1/02 A	
B O 3 D 1/001 (2006.01)	B O 3 D 1/02 C	
B O 3 D 1/08 (2006.01)	B O 3 D 1/08	
	C O 1 B 31/36 6 O 1 H	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2012-279097 (P2012-279097)
 (22) 出願日 平成24年12月21日 (2012.12.21)

(71) 出願人 000000240
 太平洋セメント株式会社
 東京都港区台場二丁目3番5号
 (72) 発明者 鈴木 将和
 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 増田 賢太
 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 一坪 幸輝
 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 河野 恒平
 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内
 最終頁に続く

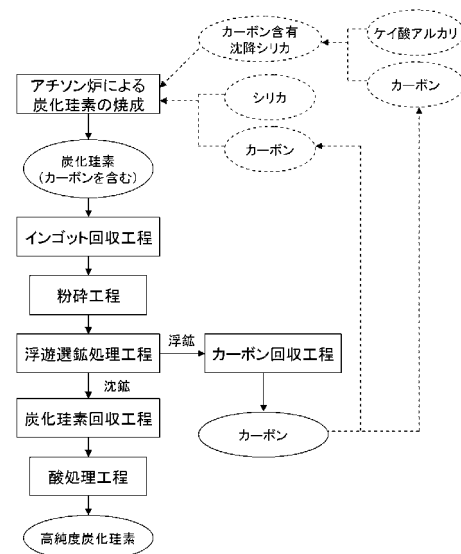
(54) 【発明の名称】 高純度炭化珪素粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】安価でかつ高純度の炭化珪素粉末を製造することができる方法の提供。

【解決手段】アチソン炉で焼成した高純度炭化珪素粉末の製造方法であって、炭化珪素の焼成物からカーボンを含む炭化珪素のインゴットを回収するインゴット回収工程と、該インゴットを粉砕して1 mm以下の粉砕物とする粉砕工程と、該粉砕物を水と混合してスラリーとし、該スラリーに捕収剤および起泡剤を添加して浮遊選鉱処理を行う浮遊選鉱処理工程と、該浮遊選鉱処理によって沈鉱として分離された炭化珪素を回収する炭化珪素回収工程と、該浮遊選鉱処理によって浮鉱として分離されたカーボンを回収するカーボン回収工程とを備えることを特徴とする高純度炭化珪素粉末の製造方法。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アチソン炉で焼成した高純度炭化珪素粉末の製造方法であって、炭化珪素の焼成物からカーボンを含む炭化珪素のインゴットを回収するインゴット回収工程と、

該インゴットを粉砕して 1 mm 以下の粉砕物とする粉砕工程と、

該粉砕物を水と混合してスラリーとし、該スラリーに捕収剤および起泡剤を添加して浮遊選鉱処理を行う浮遊選鉱処理工程と、

該浮遊選鉱処理によって沈鉱として分離された炭化珪素を回収する炭化珪素回収工程と、

該浮遊選鉱処理によって浮鉱として分離されたカーボンを回収するカーボン回収工程とを備えることを特徴とする高純度炭化珪素粉末の製造方法。

10

【請求項 2】

前記粉砕工程の後、あるいは前記炭化珪素回収工程の後に、炭化珪素を無機酸に浸漬して金属不純物を溶解除去する酸処理工程と酸処理した浸漬物を水で洗浄する水洗浄工程とをさらに備えることを特徴とする請求項 1 記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法。

【請求項 3】

前記カーボン回収工程によって回収されたカーボンを、炭化珪素の製造用原料の一部として使用する、あるいはアチソン炉の発熱体の原料の一部として使用することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法。

20

【請求項 4】

前記炭化珪素の製造用原料が、ケイ酸アルカリ水溶液とカーボンを混合することによって製造された、カーボン含有沈降性シリカであることを特徴とする請求項 3 に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アチソン炉を用いて得られる高純度炭化珪素粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

炭化珪素 (SiC) は研磨・研削材、セラミックス焼結体及び導電性材料等の工業用材料として従来から幅広く使用されている。特に、最近では、省エネルギー志向の強まりや脱原発による自然再生エネルギーの活用への期待等の社会的背景により、パワー半導体等に用いられる単結晶材料として、純度の高い炭化珪素粉末が求められている。

炭化珪素を工業的に量産する技術としては、珪素 (Si) を含む珪酸質原料 (例えば珪砂) と炭素を含む炭素質原料 (例えば石油コークス) を原料とし、アチソン炉において 1600 以上で加熱することで、直接還元反応によって炭化珪素を製造する方法が知られている。

【0003】

40

アチソン炉による製造方法では、カーボンの発熱体の周囲に円筒状に炭化珪素の塊状物 (インゴット) が生成し、さらにその周囲に未反応の珪素質原料と炭素質原料の混合物が存在している。このため炭化珪素のインゴット部分を回収する作業が行われるが、焼成された炭化珪素のインゴットの一部にはカーボンが固着しているため、これまではインゴットに張り付いたカーボンを人手でそぎ落とし、カーボンと炭化珪素を分別して回収していた。しかしこれらの方法では、作業に時間や人手を要することや、カーボンの分離が不十分であるという問題があった。さらにカーボンの除去を徹底しようとして炭化珪素のインゴットまで削ってしまい、製品の回収率が低下するという問題も生じた。このため、安価でかつ高純度な炭化珪素粉末の製造に支障をきたすことになっていた。

【0004】

50

一方、アチソン炉で炭化珪素を製造する場合、以下の事情から焼成物中のカーボン中に不

純物が多く含まれることが多い。まず、高純度なカーボン原料は高価であり、一般に原料として使用されるカーボン原料中には不純物が含まれている。さらに、アチソン炉の発熱体用カーボンについても、通常は高純度の原料が使用されておらず、このような不純物を含むカーボンが炭化珪素のインゴットに固着することになる。このため、高純度の炭化珪素を得るためには、不純物を含むカーボンを分離除去することが必要となる。

【0005】

炭化珪素粉末中のカーボンの分離除去方法としては、特許文献1において、空気気流中で加熱し酸化除去する方法が示されている。しかしながら、カーボンに含まれる金属酸化物などの不純物は加熱による酸化除去では分離除去することができないことから、この方法ではカーボンと同時に不純物を除去することはできない。従って、カーボンだけを酸化除去する方法は、特にアチソン炉で焼成した炭化珪素に関して、好ましい方法とはいえない。

他方、この特許文献1においては、酸化以外の分離除去方法として浮選法が挙げられている。しかしながら浮選法についての詳細な記載はいっさいなく、さらに酸化による除去方法以外の方法は処理工程中に不純物が混入しやすく実用的でないと記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭62-27316号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、安価でかつ高純度の炭化珪素粉末を製造することができる方法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】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アチソン炉を用いて製造される炭化珪素のインゴットの処理方法に関し、浮遊選鉱処理方法を用いた適切な処理を行うことによって、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、以下の[1]～[4]を提供するものである。

【0009】

[1] アチソン炉で焼成した高純度炭化珪素粉末の製造方法であって、炭化珪素の焼成物からカーボンを含む炭化珪素のインゴットを回収するインゴット回収工程と、このインゴットを粉砕して1mm以下の粉砕物とする粉砕工程と、この粉砕物を水と混合してスラリーとし、さらにスラリーに捕収剤および起泡剤を添加して浮遊選鉱処理を行う浮遊選鉱処理工程と、この浮遊選鉱処理によって沈鉱として分離された炭化珪素を回収する炭化珪素回収工程と、同じく浮遊選鉱処理によって浮鉱として分離されたカーボンを回収するカーボン回収工程とを備えることを特徴とする高純度炭化珪素粉末の製造方法である。

[2] 前記粉砕工程の後、あるいは炭化珪素回収工程の後に、炭化珪素を無機酸に浸漬して金属不純物を溶解除去する酸処理工程と酸処理した浸漬物を水で洗浄する水洗浄工程とをさらに備えることを特徴とする[1]に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法である。

[3] 前記カーボン回収工程によって回収されたカーボンを、炭化珪素の製造用原料の一部として使用する、あるいはアチソン炉の発熱体の原料の一部として使用することを特徴とする[1]または[2]に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法である。

[4] 前記炭化珪素の製造用原料が、ケイ酸アルカリ水溶液とカーボンを混合することによって製造された、カーボン含有沈降性シリカであることを特徴とする[3]に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、アチソン炉で焼成された炭化珪素のインゴットを簡便に回収処理し、得

10

20

30

40

50

られた炭化珪素からカーボンを効率よく分離除去することができる。また、従来はカーボンの分離が不十分なため不良品として扱われていた焼成物も製品とすることが可能である。このため本発明の製造方法によれば、高純度の炭化珪素粉末を安価にかつ大量に製造することができる。

本発明で回収された高純度炭化珪素粉末はパワー半導体向けの単結晶用原料及び治具の他、高純度用途のセラミックス焼結体の原料として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】アチソン炉の長手方向の断面図である。

【図2】アチソン炉の長手方向に垂直な方向の断面図である。

10

【図3】本発明の処理フローの一例を概念的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

（アチソン炉での炭化珪素の製造）

本発明の高純度炭化珪素粉末は、アチソン炉を用いて、珪酸質原料と炭素質原料を混合してなる炭化珪素製造用原料を加熱して得られる。炭素質原料と珪酸質原料の混合モル比（ C/SiO_2 ）が2.5～4.0である。

珪酸質原料としては、例えば天然のケイ砂およびケイ石粉、人造ケイ石粉、シリカフェーム、非晶質シリカ等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

炭素質原料としては、例えば石油コークス、石炭ピッチ、カーボンブラック、各種有機樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、純度の観点からカーボンブラックが好ましい。

また、炭化珪素製造用原料として、ケイ酸アルカリ水溶液とカーボンを混合することによって製造された、カーボン含有沈降性シリカを用いることもできる。

【0013】

アチソン炉の発熱体としては黒鉛粉、カーボンロッドが好ましい。

発熱体の形態は、電気を通すことができればよく、粉状でも棒状でもよい。また、棒状の場合、該棒状体の形態も特に限定されず、円柱状でも角柱状でもよい。

30

【0014】

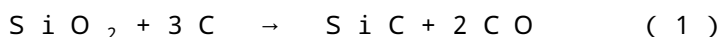
本発明で用いるアチソン炉について、図1及び図2を参照しながら説明する。

図1はアチソン炉1の長手方向の断面図であり、図2はアチソン炉1の長手方向に垂直な方向の断面図である。

アチソン炉1は大気開放型であり、炉本体2の断面が略U字状である炉であり、両端に電極芯3（3'）を有している。長手方向の中央部には発熱体6が電極芯3を結ぶように設置され、発熱体6の周りには炭化珪素製造用原料4が充填されている。また、炭化珪素製造用原料4は炉本体2の内部空間にかまぼこ状に収容される。

電極芯3間に電流を流し、発熱体6を通電加熱することで、発熱体6の周囲において下記式（1）で示される直接還元反応が起こり、炭化珪素（ SiC ）のインゴット5が生成される。

40



上記反応が行われる温度は好ましくは1600～3000、より好ましくは1600～2500である。

【0015】

（インゴット回収工程）

焼成後、発熱体の周囲に円筒状に生成した炭化珪素のインゴット5を回収する。従来は、人手によって、焼成物の色、形状などから炭化珪素のインゴット相当部分を分離し、さらに固着しているカーボン部分をそぎ落とす作業を行うことによって、未反応のカーボンをほとんど含まない炭化珪素のインゴットを回収していた。従来の作業において回収され

50

るインゴット中のカーボン含有率としては、0.3%程度であり、1質量%を超えることはなかった。しかし、本発明においては、多少のカーボンが固着したままのインゴットでよく、これによって回収作業の労力を大幅に軽減することができる。

本発明において回収されるインゴット中のカーボン含有率は、20質量%程度まで含まれていたとしても浮遊選鉱処理工程で除去可能であるが、以後の処理工程の負担、あるいは残留カーボン含有率等を考慮すれば、10質量%以下であることが好ましい。

【0016】

(粉砕工程)

上記の回収物(カーボンを含む炭化珪素のインゴット)を粉砕する。粉砕は、ボールミルなど各種粉砕装置を用いて行う。粉砕物は篩いなどを用いて1mm以下に粒度調製される。より好ましくは、0.5mm以下、さらに好ましくは0.3mm以下である。粒度が1mm以上の場合、以後の浮遊選鉱工程で効率よくカーボンを分離することができない。

【0017】

(浮遊選鉱処理工程)

上記の粉砕物を水と混合し、攪拌槽にてスラリーとして調製する。スラリー濃度としては、5質量%~30質量%が好ましい。スラリーには捕収剤および起泡剤が加えられ、浮遊選鉱処理が行われる。この他に浮遊選鉱助剤として、pH調整剤、凝集剤、分散剤などを添加することができる。なお、用いられる水は特に限定されるものではなく、水道水等を用いてもよいが、イオン交換水がより好ましい。以下で記載する水についても同様である。本工程のフローを以下に記す。

まず、攪拌槽において調製されたスラリーに捕収剤を添加し十分攪拌する。捕収剤には、浮遊選鉱機でカーボンを浮鉱側に回収するため、ケロシン、軽油等が用いられる。

次に、このスラリーを浮遊選鉱機に供給し、起泡剤を添加するとともに空気を導入して気泡を発生させ、スラリーに含まれるカーボンを気泡に付着させて浮上させる。起泡剤には、メチルイソブチルカルビノール(MIBC)、プロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコール等が用いられる。

浮上したカーボンは浮鉱として気泡とともに取り除かれる。一方、炭化珪素は沈鉱として浮遊選鉱機の下層部に沈降する。

【0018】

(炭化珪素回収工程)

浮遊選鉱機から排出された炭化珪素を含む沈鉱はフィルタープレスなどで固液分離され、ケーキとして回収する。回収物の酸処理を行わない場合は、回収物を乾燥処理し、炭化珪素粉末を得る。

【0019】

(酸処理工程・水洗浄工程)

炭化珪素回収工程で回収されたケーキを無機酸の溶液に浸漬して、酸処理を行う。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸又はフッ酸などが使用できるが、塩酸が特に好ましい。この酸処理によって、炭化珪素中の金属不純物を溶出させて除去する。特に、鉄など金属製粉砕媒体で粉砕処理を行った場合は、金属が磨耗して不純物として混入するため、酸処理を行うことによってこれらを除去することが必要となる。酸処理した浸漬物は、水を用いて十分洗浄される。

酸処理については、浮遊選鉱処理工程の前に行うこともできる。その場合、炭化珪素インゴットの粉砕物を無機酸の溶液に浸漬して、酸処理を行う。この場合、無機酸の溶液の上層に浮上した一部のカーボンを除去することもできる。酸溶液は水に比べて比重が大きいことからカーボンがより浮上しやすいため、酸処理時にカーボンの一部を除去することは有効である。特にカーボン含有率が大きい場合は、後工程となる浮遊選鉱処理の負担を軽減する意味で効果的である。

なお、炭化珪素のインゴットの粉砕がセラミック媒体で行われた場合など、浮遊選鉱による炭化珪素中のカーボンを除去するのみで必要十分な高純度化処理が可能な場合は、必ずしも酸処理を行わなくてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

(カーボン回収工程)

一方、浮遊選鉱機から排出されたカーボンを含む浮鉱は、ろ過分離装置などで固液分離される。回収されたカーボンは、乾燥処理後、炭化珪素製造用の炭素質原料の一部として用いることができる。また、アチソン炉の発熱体の原料の一部としても使用することができる。さらに、カーボン含有沈降性シリカを製造するための炭素質原料として使用することもできる。

【 0 0 2 1 】

ここでカーボン含有沈降性シリカの製造方法について説明する。まず、ケイ酸アルカリ水溶液に所定の割合のカーボンを添加したカーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を作製し、この水溶液と鉱酸を混合し非ゲル状のカーボン含有沈降性シリカとして析出させ、これを固液分離してカーボン含有沈降性シリカの粒子を得るものである。この後、カーボン含有沈降性シリカの粒子は酸と混合され、酸洗浄処理により高純度であるカーボン含有沈降性シリカが得られる。本発明において分離されたカーボンをこのカーボン含有沈降性シリカの原料として使用し、これを炭化珪素製造用原料として用いることによって、さらに効率の良い総合的な高純度炭化珪素の製造プロセスを構築することが可能となる。

10

【 0 0 2 2 】

本発明の製造方法によって得られる炭化珪素粉末は、カーボン（遊離炭素）の含有率も小さく、また不純物の含有率も小さい、より高純度の炭化珪素粉末を得ることができる。炭化珪素粉末中のカーボンの含有率は 0 . 1 % 以下に調製されることが好ましく、さらに 0 . 0 1 % 以下が好ましい。金属不純物として、アルミニウム（ A l ）、鉄（ F e ）、およびチタン（ T i ）のそれぞれの含有率は 3 0 p p m 以下が好ましく、 1 0 p p m 以下がより好ましい。

20

【実施例】

【 0 0 2 3 】

〔炭化珪素の焼成〕

非晶質シリカ（太平洋セメント（株）製、商品名「シレックスピュア」）と、カーボンブラック（東海カーボン（株）製、商品名「シースト V」）を混合モル比（ C / S i O₂ ）が 3 . 0 となるよう配合し、炭化珪素製造用の混合原料とした。この混合原料及び発熱体用黒鉛をアチソン炉の中へ収容した後、通電加熱して焼成し、炭化珪素のインゴットを生成させた。焼成物から一部にカーボンを含む炭化珪素のインゴット部分を回収し、以下の実験に供した。

30

【 0 0 2 4 】

〔実施例〕

アチソン炉で焼成されたカーボンを含む炭化珪素のインゴットをボールミルにて粉碎し、 0 . 5 m m の篩いを通したものを、粉碎物とした。この粉碎物 5 0 g （カーボン含有率： 9 . 4 0 % ）に、イオン交換水 5 0 0 m L を攪拌しながら添加してスラリーを調製した。このスラリーに補収剤としてのケロシンを 0 . 5 m L 加えてミキサーで 1 0 分間攪拌して、炭化珪素中のカーボンの表面を疎水化した。疎水化後、スラリーを浮遊選鉱機に導入し、起泡剤として M I B C （メチルイソブチルカルビノール）を 0 . 1 m g 添加して気泡を発生させ、発生させた気泡に付着・浮上したカーボンをオーバーフローとして除去し、浮遊選鉱機内に沈降した残渣（炭化珪素）を回収した。回収した残渣はさらに塩酸にて酸処理し、水で洗浄された後、再び回収した。

40

【 0 0 2 5 】

〔比較例〕

炭化珪素のインゴットを、従来どおり、インゴットに付着したカーボンを丁寧に除去して回収した。この炭化珪素のインゴットを実施例と同様に粉碎し、粉碎物を得た。この粉碎物のカーボン含有率は 0 . 3 4 % であった。その後、塩酸にて酸処理し、水で洗浄後、回収した。

【 0 0 2 6 】

50

実施例における粉砕物と得られた炭化珪素粉末、および比較例で得られた炭化珪素粉末中の不純物およびカーボン（遊離炭素）の分析値を表 1 に示した。（NDは検出外を表す。）

本発明の実施例による炭化珪素粉末は、カーボンをほとんど含有せず、金属不純物量も低い値であった。一方、比較例ではカーボンを 0.22% 含有し、金属不純物量も実施例に比べ高い値を示した。

【表 1】

	B (ppm)	P (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Ti (ppm)	カーボン (%)
粉砕物	ND	ND	15.9	2011.2	122.8	5.7	0.5	9.40
実施例	ND	ND	5.1	6.5	5.6	1.1	ND	0.00
比較例	ND	ND	13.8	10.9	16.0	2.0	0.7	0.22

10

【0027】

なお、比較例におけるインゴット回収作業は、約 1 kg の焼成物を処理するのに 3 時間を要した。一方、実施例におけるインゴットの回収作業は 1 時間で終了した。

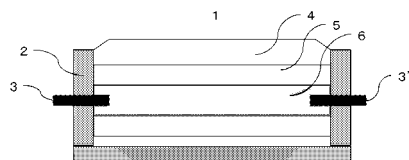
20

【符号の説明】

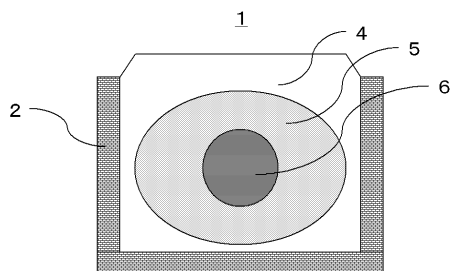
【0028】

- 1 アチソン炉
- 2 炉本体（耐火レンガ）
- 3、3' 電極芯
- 4 炭化珪素製造用原料
- 5 炭化珪素
- 6 発熱体用黒鉛

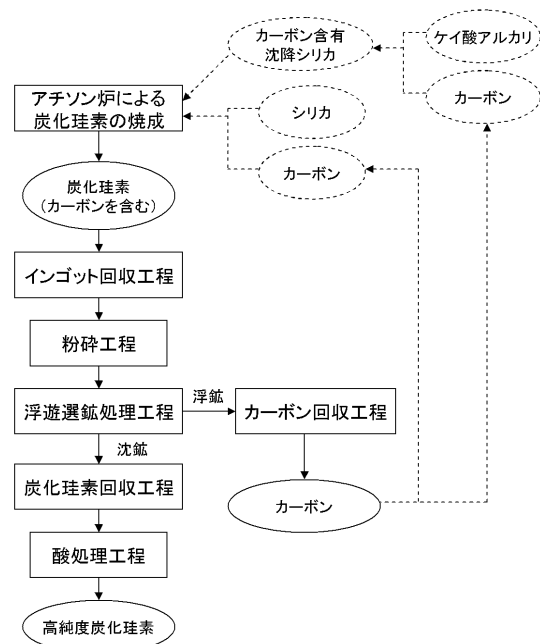
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 熊坂 惇

千葉県佐倉市大作 2 丁目 4 番 2 号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4G146 MA14 MB02 MB19B MB23 NA01 NA04 NA05 NA21 NB06 PA02

PA07 PA08 PA10 PA18 QA03 QA08