



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120225465 A

(43) 申请公布日 2025.06.27

(21) 申请号 202380079349.6

(22) 申请日 2023.10.05

(30) 优先权数据

2022-197053 2022.12.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/036398 2023.10.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/122174 JA 2024.06.13

(71) 申请人 株式会社德山

地址 日本

(72) 发明人 古家大士 松尾健太郎

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.

C01B 32/984 (2006.01)

C04B 35/569 (2006.01)

C30B 29/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

碳化硅粉末及其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种高度减少硅系杂质和游离碳这两者的碳化硅粉末。本发明的解决手段是提供一种碳化硅粉末的制造方法,混合金属硅粉末和碳粉末并通过自蔓延高温合成来制造碳化硅粉末,其特征在于,所述制造方法包括:混合工序,混合金属硅粉末和碳粉末以得到碳化硅制造用原料;以及制造工序,对混合后的所述金属硅粉末和碳粉末在惰性气体气氛下通过自蔓延高温合成来得到碳化硅粉末,使所述混合工序中的混合后的所述金属硅粉末和碳粉末的体积密度为混合工序前的金属硅粉末和碳粉末的体积密度的两倍以上。

1. 一种碳化硅粉末的制造方法,其特征在于,
所述制造方法为混合金属硅粉末和碳粉末并通过自蔓延高温合成来制造碳化硅粉末的方法,所述制造方法包括:
混合工序,混合金属硅粉末和碳粉末以得到碳化硅制造用原料;以及
制造工序,对混合后的所述金属硅粉末和碳粉末在惰性气体气氛下通过自蔓延高温合成来得到碳化硅粉末,
使所述混合工序中的混合后的所述金属硅粉末和碳粉末的体积密度为混合工序前的金属硅粉末和碳粉末的体积密度的两倍以上。
2. 根据权利要求1所述的碳化硅粉末的制造方法,其中,
在电炉内进行所述制造工序。
3. 根据权利要求2所述的碳化硅粉末的制造方法,其中,
在所述制造工序中,电炉内的温度为 $900 \sim 2050^{\circ}\text{C}$ 。
4. 根据权利要求1所述的碳化硅粉末的制造方法,其特征在于,
在所述混合工序中,使用选自球磨机、行星式球磨机、喷射磨机、振动磨机中的至少一种作为混合手段。
5. 根据权利要求1所述的碳化硅粉末的制造方法,其特征在于,
在所述混合工序中,混合平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 以下的金属硅粉末和一次粒径为 100nm 以下的碳粉末。
6. 根据权利要求1所述的碳化硅粉末的制造方法,其特征在于,包括:
热处理工序,在氧化气氛下对所述制造工序中得到的碳化硅粉末进行加热处理。
7. 根据权利要求6所述的碳化硅粉末的制造方法,其中,
在所述热处理工序中,热处理温度为 $600 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。
8. 一种碳化硅粉末,其中,
游离碳含量为 0.5 质量%以下且游离金属硅为 1.0 质量%以下。
9. 一种碳化硅粉末,其中,
B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Ca的金属杂质含量的总量为 1ppm 以下。
10. 一种碳化硅粉末,其中,
游离碳含量为 0.5 质量%以下,游离金属硅为 1.0 质量%以下,B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Ca的金属杂质含量的总量为 1ppm 以下。

碳化硅粉末及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳化硅粉末的制造方法及碳化硅粉末。详细而言,涉及可用作半导体晶片用的原料的、降低了碳含量、金属杂质含量的碳化硅粉末的制造方法及碳化硅粉末。

背景技术

[0002] 碳化硅(SiC)具有高硬度、高强度、高耐热性、高热导率等优异的特性,因此被用于研磨剂、耐火物、发热体等。近年来,作为SiC半导体晶片用的原料的需求不断增加。在制造符合这些用途的碳化硅粉末时,特别需要高纯度的碳化硅粉末作为SiC半导体晶片用的原料、半导体制造用途等的SiC烧结体的原料。作为碳化硅粉末的纯度下降的原因,已知的是:存在制造时的源自原料的未反应的硅、碳,当将含有这些成分的碳化硅粉末作为原料时,会对产品产生负面影响。例如,专利文献1中公开了:当用于以升华再结晶法制造SiC单晶的原料碳化硅粉末含有未反应的碳(游离碳)时,碳会进入SiC单晶中而成为产生缺陷的原因。此外,专利文献2中公开了:当用于制造碳化硅烧结体的原料碳化硅粉末含有游离硅时,会阻碍烧结或引起烧结体内的缺陷生成。

[0003] 作为碳化硅的制法,已知:(1)通过通电加热来高温加热硅砂和焦炭的艾奇逊法(例如专利文献1、3);(2)对二氧化硅和碳粉末的混合物进行外部加热来还原、碳化反应的方法(例如专利文献4);(3)对金属硅粉末和碳粉末的混合物进行外部加热来碳化的方法(例如专利文献5);(4)预热金属硅粉末和碳粉末的混合物后,点燃试样的一部分并燃烧的方法(也称为自蔓延高温合成法或燃烧合成法。例如专利文献6)。

[0004] (1)的方法是最常用的碳化硅粉末的制法,可以使用大规模的设备较廉价地制造,但由于炉内存在温度不均,容易产生游离硅、游离碳,难以得到高纯度产品。(2)的制法使用高纯度二氧化硅、碳粉末作为原料,容易得到较高纯度的碳化硅粉末,但二氧化硅作为原料会有产生游离SiO₂的趋势。(3)的制法使用高纯度金属硅粉末、碳粉末作为原料,容易得到较高纯度的碳化硅粉末,但高温烧成时硅会挥散,仍无法高度减少游离碳。(4)的制法与(3)相比,可以在低温下合成,因此可以抑制硅的挥散,但低反应温度抑制了向碳化硅的转化率,导致游离硅、游离碳增多。通过在空气气氛下进行热处理,可以较简易地除去游离碳,但硅系杂质需要使用氢氟酸等的处理。当游离碳的含量高时,相对的硅系杂质含量也会增加,因此降低反应后的游离碳含量对于提高碳化硅粉末的纯度是极为重要的。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2019-151533号公报

[0008] 专利文献2:日本特开昭63-17258号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2015-157737号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2012-246165号公报

[0011] 专利文献5:国际公开2012-157293号公报

[0012] 专利文献6:日本特开昭53-25300号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 所述(1)的方法是最常用的碳化硅粉末的制法,优点在于可以使用大规模的设备较廉价地制造,待改善之处在于由于炉内存在温度不均,容易产生游离硅、游离碳,难以得到高纯度产品。(2)的制法使用高纯度二氧化硅、碳粉末作为原料,容易得到较高纯度的碳化硅粉末,但二氧化硅作为原料会有产生游离SiO₂的趋势。(3)的制法使用高纯度金属硅粉末、碳粉末作为原料,容易得到较高纯度的碳化硅粉末,但高温烧成时硅会挥散,仍无法高度减少游离碳。(4)的制法与(3)相比,可以在低温下合成,因此可以抑制硅的挥散,但低反应温度抑制了向碳化硅的转化率,导致游离硅、游离碳增多。

[0015] 此外,如专利文献1、4所记载的,已尝试通过从制造的碳化硅粉末中除去杂质来提高纯度,但纯度提高存在极限。

[0016] 如上所述,需要游离硅、游离SiO₂等Si系杂质、游离碳少的碳化硅粉末,但迄今仍未得到高度降低这两者的碳化硅粉末。因此,本发明的问题在于提供高度减少硅系杂质和游离碳这两者的碳化硅粉末。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等进行深入研究以解决上述问题。对上述(4)的方法的自蔓延高温合成法中产生游离硅、游离碳的重要因素进行探讨,结果得到如下见解:当这些原料混合不均时,会有产生游离硅、游离碳的趋势。基于这些见解,反复探讨供于自蔓延高温合成法的金属硅粉末和碳粉末的混合粉末的制备方法,结果发现如下事实,从而完成了本发明:当添加金属硅粉末和碳粉末以得到其混合粉末时,通过使混合后的体积密度相对于混合前的体积密度为规定的范围,能够得到混合不均少的混合粉末,然后使用该混合粉末制造碳化硅粉末,由此可以降低游离硅、游离碳的含量并降低金属杂质的含量。

[0019] 即,第一本发明是一种碳化硅粉末的制造方法,混合金属硅粉末和碳粉末并通过自蔓延高温合成来制造碳化硅粉末,其特征在于,所述制造方法包括:混合工序,混合金属硅粉末和碳粉末以得到碳化硅制造用原料;以及制造工序,对混合后的所述金属硅粉末和碳粉末在惰性气氛下通过自蔓延高温合成来得到碳化硅粉末,使所述混合工序中的混合后的所述金属硅粉末和碳粉末的体积密度为混合工序前的金属硅粉末和碳粉末的体积密度的两倍以上。

[0020] 在上述第一本发明中,优选可采用以下方案。

[0021] (1) 在电炉内进行所述制造工序。

[0022] (2) 所述电炉内的温度为900~2050℃。

[0023] (3) 在所述混合工序中,使用选自球磨机、行星式球磨机、喷射磨机、振动磨机中的至少一种作为混合手段。

[0024] (4) 混合平均粒径为20μm以下的金属硅粉末和一次粒径为100nm以下的碳粉末。

[0025] (5) 包括:热处理工序,在氧化气氛下对所述制造工序中得到的碳化硅粉末进行加热处理。

[0026] (6) 在所述热处理工序中,热处理温度为600~1200℃。

[0027] 此外,第二本发明是一种碳化硅粉末,其中,游离碳含量为0.001~0.5质量%、游离金属硅为0.01~1.0质量%。

[0028] 在上述第二本发明中,优选可采用以下方案。

[0029] (7)B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Ca的金属杂质含量的总量为1ppm以下。

[0030] (8)游离碳含量为0.001~0.5质量%,游离金属硅为0.01~1.0质量%,B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Ca的金属杂质含量的总量为1ppm以下。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,可以得到未反应的碳含量低的高纯度碳化硅粉末。其结果是,当作为以升华再结晶法制造的SiC单晶用的原料时,可以制造缺陷少的单晶。此外,作为烧结体用的原料时,可以制造烧结性良好、缺陷少的烧结体。而且,以本发明的制造方法得到的碳化硅粉末的金属杂质的含量低,也能够适用于SiC半导体晶片用的原料。

具体实施方式

[0033] 本发明的特征在于,混合金属硅粉末和碳粉末并通过自蔓延高温合成来制造碳化硅粉末时,使混合后的所述金属硅粉末和碳粉末的体积密度为混合前的金属硅粉末和碳粉末的体积密度的两倍以上。通过这样的本发明的制造方法,能够得到未反应的游离硅、游离碳、金属杂质的含量低的高纯度的碳化硅粉末。关于通过本发明的制造方法能够得到高纯度的碳化硅粉末的理由的细节尚不清楚,本发明人等推测如下。即,自蔓延高温合成法如上所述,由于反应温度低,抑制向碳化硅的转化率,游离硅、游离碳会有增加的趋势。此趋势在反应前金属硅粉末和碳粉末的混合不充分时特别容易发生。碳粉末形成凝聚体的情况相对较多,在将碳粉末添加到金属硅粉末中的程度上会有难以充分混合的趋势。自蔓延高温合成法中,将硅粉末和碳粉末混合后供于反应,如果混合不充分,将无法充分崩散碳粉末的大体积凝聚,混合粉末的体积密度不会显著变化。因此,通过混合硅粉末和碳粉末,使用球磨机等混合手段进行充分的混合工序,使形成了凝聚体的碳粉末崩散,同时充分混合硅粉末和碳粉末,由此增加混合后的上述混合粉末的体积密度。因此,推测:将上述混合粉末的体积密度相对于混合前的体积密度提高至规定的比例以上,能够均匀地混合硅粉末和碳粉末。然后,推测:通过将均匀混合的混合粉末供于制造,能够得到未反应的碳含量、金属杂质的含量低的高纯度碳化硅粉末。

[0034] 在本说明书中,除非另有说明,关于数值A和B,“A~B”的用语表示“A以上且B以下”。在这样的用语中,在仅将单位附加到数值B的情况下,则该单位也应适用于数值A。以下,对本发明的碳化硅粉末的制造方法进行详述。

[0035] <碳化硅粉末的制造方法>

[0036] (金属硅粉末)

[0037] 在本发明的制造方法中,进行混合工序,混合金属硅粉末和碳粉末以得到混合粉末(以下也称为“碳化硅制造用原料”)。从反应产率的观点以及降低未反应的金属硅粉末和碳粉末含量的观点出发,优选碳化硅制造用原料中的Si/C的混合比例以Si/C摩尔比成为0.98以上且1.02以下的方式混合。

[0038] 此外,从反应性的观点出发,所述金属硅粉末的粒径优选为2.0 μm ~50.0 μm ,更优选为4.0 μm ~35.0 μm 。金属硅粉的平均粒径优选为20 μm 以下,更优选为2.0 μm ~10.0 μm 。如果金属硅粉末的粒径太小,则表面氧化膜的比例增加,因此碳化硅粉末的Si系杂质、游离碳有增加的趋势。另外,如果粒径太大,则难以与碳粉末均匀混合,反应率不够高,Si系杂质、游

离碳有增加的趋势。当所述金属硅含有金属杂质时,碳化硅粉末的金属杂质浓度也有升高的趋势,因此金属硅粉末中的B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Ca的金属杂质含量的总量优选为1ppm以下,更优选为0.1ppm以下。

[0039] (碳粉末)

[0040] 在本发明的制造方法中,作为所述碳粉末,使用的粉末的一次粒径优选为100nm以下,更优选为10nm以上~100nm以下。如果碳粉末的粒径太小,则容易吸附空气、水分,碳化硅粉末的纯度有降低的趋势。如果粒径太大,则难以与金属硅粉末均匀混合,反应率不够高, Si系杂质、游离碳有增加的趋势。当碳粉末含有金属杂质时,碳化硅粉末的金属杂质浓度也有升高的趋势,因此碳粉末的金属杂质浓度为50ppm以下,更优选为10ppm以下,进一步优选为1ppm以下。碳粉末的种类没有特别限制,例如可以使用碳黑、石墨、活性炭等。所述碳黑可以使用炉法(炉黑)、槽法(槽黑)、乙炔法(乙炔黑)等各种制法。

[0041] (碳化硅制造用原料)

[0042] 混合上述硅粉末和碳粉末以得到碳化硅制造用原料时,特别优选使用平均粒径为20 μ m以下的金属硅粉末和一次粒径为100nm以下的碳粉末。

[0043] (其他原料)

[0044] 在上述碳化硅制造用原料中,在不损害本发明的效果的范围内,除了金属硅粉末和碳粉末以外,为了控制反应温度等目的,也可以加入碳化硅粉末作为稀释剂。使用碳化硅粉末作为稀释剂时,调整也包含稀释剂碳化硅粉末的混合粉末的Si/C摩尔比。碳化硅粉末的混合量通常为混合粉末的50质量%以下。此外,如果作为稀释剂的碳化硅粉末中含有的金属杂质多,则制造的碳化硅粉末的金属杂质质量也会增加,因此碳化硅粉末的金属杂质优选为200ppm以下,更优选为100ppm以下,进一步优选为50ppm以下。需要说明的是,以本发明的制造方法制造的碳化硅粉末也可以用作稀释剂用的碳化硅粉末。

[0045] (混合工序)

[0046] 在本发明的制造方法中,混合所述金属硅粉末和所述碳粉末以得到碳化硅制造用原料的方法需要使混合后的碳化硅制造用原料粉末的体积密度为混合前的金属硅粉末和碳粉末的体积密度的两倍以上。如上所述,碳粉末是凝聚的,因此通过一边崩散一边与硅粉末混合,能够均匀地混合。混合后的碳化硅制造用原料的体积密度的测定方法可以通过将混合后的碳化硅制造用原料填充到内容积100cc的玻璃制容器中并测定重量来确认。需要说明的是,此时的填充是不进行敲击、施加压力而稀疏地填充。此外,混合前的体积密度是通过与上述同样的方式分别计算金属硅粉末和碳粉末各自的体积密度,然后根据混合比例对各粉末的体积密度加权平均来计算的。在本发明的制造方法中,混合后的金属硅粉末和碳粉末的体积密度为混合前的金属硅粉末和碳粉末的体积密度的2倍以上即可,优选为在2倍以上且10倍以下的范围内适当地进行,特别优选为在2倍以上且8倍以下的范围内适当地进行。

[0047] 作为本发明的制造方法中的混合金属硅粉末和碳粉末的方法,具体而言,优选手段可列举通过搅拌机、混合机、球磨机的混合手段。特别是,如球磨机,混合时对原料施加负荷的方法可以增加金属硅粉末和碳粉末的均质性,因而更优选。举例来说,选用球磨机混合时,填充金属硅粉末和碳粉末的容器及球等的材质优选为混合时不易磨耗而混入原料的材质,更优选为高纯度碳化硅。此外,球径选择使金属硅粉末和碳粉末均质混合的尺寸即可,

直径优选为3~20mm。旋转速度可以任意选择,优选为50~500rpm。此外,如在球磨机的混合中对原料施加负荷的方法的情况下,如果在氧存在下进行混合,则金属硅的新生成的表面可能被氧化,碳化硅粉末的Si系杂质、游离碳恐怕会增加,因此优选在非氧化气氛下(特别是氩气等稀有气体气氛下)混合,冷却至室温后取出,由此抑制氧化。

[0048] (制造工序)

[0049] 在本发明的制造方法中,进行通过自蔓延高温合成所述碳化硅制造用原料而得到碳化硅粉末的制造工序。只要是能进行自蔓延高温合成的装置即可,没有特别限制,优选将所述碳化硅制造用原料填充到电炉中,加热电炉内部,根据需要点燃所述碳化硅制造用原料的一部分,由此通过自蔓延高温合成来制造碳化硅粉末。

[0050] 以上述方法制造碳化硅粉末时,如果电炉内存在氧,则会因副反应而产生氧化硅等副产物。此外,当电炉内存在氮时,生成的碳化硅中的氮含量增加。因此,制造工序优选在惰性气氛下或减压下进行。惰性气氛例如可以利用氦、氖、氩等稀有气体。在惰性气氛下实施时的压力没有特别限制,可以在大气压下、加压气氛下进行。需要说明的是,将原料设置于电炉内部后,为了除去电炉内的氧、氮、水分等,优选将电炉内减压至0.5Pa以上且10Pa以下后,导入惰性气体复压至规定压力的工序在电炉升温之前至少进行一次以上。此外,也可以在以惰性气体置换反应容器内后,再次将反应容器内减压至0.5Pa以上且10Pa以下,通过加热到低于制造温度来进行碳化硅制造用原料的烘烤。

[0051] 此外,作为电炉内的加热温度,从可靠地进行碳化硅的生成反应的观点出发,电炉内的温度优选加热至900~2050℃,更优选为1000℃~1800℃,特别优选为1200℃~1500℃。

[0052] 加热的方法没有特别限制,例如,将填充于陶瓷制、石墨制等耐热性反应容器的混合粉末设置于电炉内,调节气氛后,将电炉内的温度从室温升温至制造温度即可。升温时间没有特别限制,优选经过1小时以上升温,因为容易均匀地升温。升温时间的上限没有特别限制,从高效率生产的观点出发,优选为24小时以下。在上升至制造温度后,可以立即点燃以开始自蔓延高温合成反应,也可以暂时在制造温度下保持后点燃以开始制造工序。暂时在制造温度下保持后点燃以开始自蔓延高温合成反应的情况下,从高效率生产的观点出发,在加热温度下的保持时间优选为24小时以内。此外,也可以设定高制造温度,通过自燃引发自蔓延高温合成反应。

[0053] (热处理工序)

[0054] 在本发明的制造方法中,也可以根据需要进行热处理工序,在氧化气氛下对所述制造工序中得到的碳化硅粉末进行加热处理。通过上述制造工序,所述碳化硅制造用的原料中的硅粉末和碳粉末几乎被消耗掉,但仍可能残留一部分未反应的硅粉末和碳粉末。因此,通过在氧化气氛下对制造工序后的碳化硅粉末进行加热处理,残留的碳被氧化并转化为一氧化碳、二氧化碳,由此能够消耗一部分未反应的碳粉末。在本发明的制造方法中,可以在所述制造工序后继续进行热处理工序,也可以将制造工序后得到的碳化硅粉末填充到单独的加热炉中进行加热处理。

[0055] 在热处理工序中,氧化气氛例如可以利用空气、氧等氧化性气体。压力没有特别限制,优选为大气压下。可以使用鼓风机、风扇等使空气在加热炉中流通。

[0056] 热处理工序中的温度优选为600~1200℃,更优选为600~1000℃,特别优选为700

~ 900°C。如果加热温度低于所述范围,则残留碳的氧化不会充分进行,如果加热温度高于所述范围,则会显著进行碳化硅的氧化。

[0057] 加热时间没有特别限制,只要维持至在制造工序中得到的碳化硅粉末中的碳粉末反应并完全消耗为止即可,例如可以为1~10小时。

[0058] (粉碎工序)

[0059] 在本发明的制造方法中,在加热工序后,可以根据需要进行粉碎来调整粒径。粉碎方法没有特别限制,优选方法可列举例如通过振动球磨机、旋转球磨机、喷射磨机来粉碎。容器和球等的材质可以是不易磨耗而混入原料的材质,更优选为高纯度碳化硅。需要说明的是,即使混入杂质,也可以用后述的清洗工序除去。

[0060] (清洗工序)

[0061] 在本发明的制造方法中,可以根据需要进行清洗处理以减少金属杂质等。清洗可以使用酸性水溶液、碱性水溶液,根据要减少的元素来选择即可。举例来说,酸性水溶液可以使用盐酸、氢氟酸、硝酸、硫酸、磷酸,碱性水溶液可以使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液等。需要时可以加热清洗溶液以促进溶解。

[0062] <碳化硅粉末>

[0063] 通过本发明的制造方法,可以得到游离碳、金属硅含量低的高纯度碳化硅粉末。具体而言,可以得到的碳化硅粉末的游离碳含量为0.5质量%以下且游离金属硅为1.0质量%以下,优选为游离碳含量为0.001~0.5质量%且游离金属硅为0.01~1.0质量%。本发明的碳化硅粉末的碳含量极低,特别是可以适用于要求高纯度的半导体用途。游离碳量可以通过实施所述热处理工序,由热处理工序前后的重量减少来计算。此外,通过进行上述制造工序后的加热工序,能够得到碳化硅粉末的碳含量为0.05质量%以下,优选为0.001~0.05质量%。

[0064] 而且,通过本发明的制造方法,能够得到B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Ca的金属杂质含量的总量为1ppm以下的高纯度碳化硅粉末。金属杂质的含量可以用辉光放电质谱分析测定。

[0065] <碳化硅粉末的用途>

[0066] 本发明的碳化硅粉末的用途没有特别限制,由于Si系杂质和游离碳少,特别是可以适用于作为特别需要高纯度的碳化硅粉末的、以升华再结晶法制造的SiC单晶用的原料、半导体制造用途等的SiC烧结体的原料。

[0067] 实施例

[0068] 以下,对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于这些实施例。实施例和比较例中的各种物性由以下方法测定。

[0069] (1) 游离碳浓度

[0070] 通过所述加热工序中的重量减少计算游离碳浓度。具体而言,进行如下。将约10g通过本发明的制造方法制造的碳化硅粉末放入事先测定了重量的容量28cc的铝/二氧化硅制瓷制容器中,测定重量。将瓷制容器放入电炉内后,在大气气氛、常压下升温至800°C,达到800°C后维持2小时。然后,在冷却至室温后测定重量,并通过将加热工序前后的减少的重量除以供于加热工序后的碳化硅粉末的重量来计算游离碳浓度。

[0071] (2) 游离硅浓度

[0072] 游离硅浓度由X射线衍射的2 θ 测定中的3C型碳化硅(111)峰与金属硅(111)峰的积

分强度比求出。预先在碳化硅粉末中添加0.1~5.0质量%的金属硅而得到样品,并准备5个点的样品,进行X射线衍射测定(Rigaku制SmartLab),得到X射线衍射的2 θ 测定中的3C型碳化硅(111)峰与金属硅(111)峰的积分强度比相对于金属硅含量的校正曲线。将制造的碳化硅粉末的X射线衍射的2 θ 测定中的3C型碳化硅(111)峰与金属硅(111)峰的积分强度比代入所述校正曲线,由此计算出碳化硅粉末中的游离硅浓度。

[0073] (3) 金属杂质量

[0074] 金属杂质量是通过辉光放电质谱分析(ThermoFisher Scientific制ELEMENT GD PLUS)测定原子序号3~92的碱金属、碱土金属、过渡金属的总量。

[0075] (4) 体积密度

[0076] 混合金属硅粉末和碳粉末后的体积密度是通过将混合粉填充于容量100cc的量筒至100cc的刻度,将测定的重量作为每100cc的重量来计算。需要说明的是,填充混合粉时,使用药匙将混合粉投入静置于电子天平上的量筒内,成为不对混合粉施加特别压力的稀疏填充状态。

[0077] 此外,混合前的体积密度是通过与上述混合粉的体积密度测定方法同样地计算金属硅粉末和碳粉末各自的体积密度,并根据混合比例对各粉末的体积密度加权平均而得到的混合前的体积密度。

[0078] (5) 金属硅粉末的粒径、平均粒径、碳粉的一次粒径

[0079] 金属硅粉末的粒径和平均粒径使用激光衍射/散射型粒径测定装置(堀场制作所制Partica LA-950V2)测定。乙醇用于分散介质。测定得到的中位径(D50)作为粒径。

[0080] 碳粉末的一次粒径是通过从使用扫描电子显微镜(日本电子制FE-SEM JSM-7800Prime)得到的观察倍率10万倍的观察像测定任意粒子的长度而得到。

[0081] <实施例1>

[0082] 平均粒径为5.0 μm 、B、Al、Fe、Cu、Mg、Ni、Ca的金属杂质含量的总量为0.51ppm的金属硅粉末和作为碳粉末的粒径为30nm的乙炔黑以摩尔比1.00:1.00(Si/C摩尔比1.00)的比例称量并装入球磨罐。混合前的体积密度为0.08g/cm³。使用球磨机以转速125rpm混合30分钟而得到体积密度0.35g/cm³(混合后的体积密度为混合前的4.28倍)的碳化硅制造用原料。混合中的气氛为氩气,冷却后将气氛置换为大气。磨球的材质为碳化硅。

[0083] 将上述混合粉末填充到石墨坩埚中并设置于电炉内。将炉内减压至0.5Pa以上且10Pa以下后,对导入纯度99.999%的氩气并复压至常压的操作重复进行2次。在保持大气压的同时使氩气以5升/分钟的流量流过电炉内,同时以3小时将温度从室温升至1200 $^{\circ}\text{C}$ 。通过在升温过程中自燃的自蔓延高温合成来得到碳化硅粉末。碳化硅的游离碳为0.01质量%、游离硅为0.1质量%以下。得到的碳化硅粉末的评价结果如表1所示。

[0084] <实施例2>

[0085] 除了球磨机中的混合时间为60分钟以外,与实施例1同样地合成碳化硅粉末。混合后的碳化硅制造用原料的体积密度为0.48g/cm³(混合后的体积密度为混合前的5.93倍)。此外,得到的碳化硅的游离碳为0.01质量%、游离硅为0.1质量%以下。得到的碳化硅粉末的评价结果如表1所示。

[0086] <实施例3>

[0087] 除了球磨机中的混合时间为10分钟以外,与实施例1同样地合成碳化硅粉末。混合

后的碳化硅制造用原料的体积密度为 $0.17\text{g}/\text{cm}^3$ (混合后的体积密度为混合前的2.11倍)。此外,得到的碳化硅的游离碳为0.31质量%、游离硅为0.7质量%。得到的碳化硅粉末的评价结果如表1所示。

[0088] <实施例4>

[0089] 将与实施例1同样地制造的碳化硅粉末填充到铝/二氧化硅制瓷制容器中并设置于电炉内。将炉内保持在大气气氛、常压下,以1小时升温至 800°C ,达到 800°C 后维持2小时。维持2小时后,冷却至室温,得到碳化硅粉末。得到的碳化硅的游离碳为0.01质量%、游离硅为0.1质量%以下。得到的碳化硅粉末的评价结果如表1所示。

[0090] <比较例1>

[0091] 除了球磨机中的混合时间为5分钟以外,与实施例1同样地合成碳化硅粉末。混合后的碳化硅制造用原料的体积密度为 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$ (混合后的体积密度为混合前的1.44倍)。此外,得到的碳化硅的游离碳为1.09质量%、游离硅为2.5质量%。得到的碳化硅粉末的评价结果如表1所示。

[0092] <比较例2>

[0093] 将所述金属硅粉末和作为碳粉末的粒径为30nm的乙炔黑以摩尔比1.00:1.00 (Si/C摩尔比1.00)的比例称量,投入带拉链的聚乙烯袋。将聚乙烯袋上下摇晃5分钟而混合金属硅粉末和碳粉末以得到碳化硅制造用原料,除此之外与实施例1同样地合成碳化硅粉末。混合后的碳化硅制造用原料的体积密度为 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ (混合后的体积密度为混合前的1.02倍)。此外,得到的碳化硅的游离碳为1.79质量%、游离硅为4.2质量%。得到的碳化硅粉末的评价结果如表1所示。

[0094] <比较例3>

[0095] 将与比较例1同样地制造的碳化硅粉末填充到铝/二氧化硅制瓷制容器中并设置于电炉内。将炉内保持在大气气氛、常压下,以1小时升温至 800°C ,达到 800°C 后维持2小时。维持2小时后,冷却至室温,得到碳化硅粉末。得到的碳化硅的游离碳为0.01质量%、游离硅为2.5质量%。得到的碳化硅粉末的评价结果如表1所示。

[0096] [表1]

[0097]

	混合时间 分钟	混合原料的 体积密度 g/cm^3	混合前后的 体积密度比	游离碳浓度 质量%	游离硅浓度 质量%	金属杂质量 ppm
实施例 1	30	0.35	4.28	0.01	<0.1	0.5
实施例 2	60	0.48	5.93	0.01	<0.1	0.6
实施例 3	10	0.17	2.11	0.31	0.7	0.5
实施例 4	30	0.35	4.28	0.01	<0.1	0.5
比较例 1	5	0.12	1.44	1.09	2.5	1.5
比较例 2	5	0.08	1.02	1.79	4.2	2.2
比较例 3	5	0.12	1.44	0.01	2.5	1.5