

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5797086号
(P5797086)

(45) 発行日 平成27年10月21日(2015.10.21)

(24) 登録日 平成27年8月28日(2015.8.28)

(51) Int.Cl.

C01B 31/36 (2006.01)

F 1

C01B 31/36 601H

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-240104 (P2011-240104)
 (22) 出願日 平成23年11月1日 (2011.11.1)
 (65) 公開番号 特開2013-95635 (P2013-95635A)
 (43) 公開日 平成25年5月20日 (2013.5.20)
 審査請求日 平成26年10月8日 (2014.10.8)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100103539
 弁理士 衡田 直行
 (74) 代理人 100111202
 弁理士 北村 周彦
 (74) 代理人 100162145
 弁理士 村地 俊弥
 (72) 発明者 一坪 幸輝
 千葉県佐倉市大作2-4-2 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2-4-2 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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アチソン炉を用いて、粒子内にシリカとカーボンの各々が全体的に分布しており、かつ、B及びPの各々の含有率が1 ppm以下である、シリカとカーボンからなる粒子を加熱して、高純度炭化珪素粉末を得る、高純度炭化珪素粉末の製造方法であって、

上記シリカとカーボンからなる粒子は、粒子内のいずれの地点においても、シリカの含有率が90質量%以下で、かつ、カーボンの含有率が10質量%以上のものであり、

上記シリカとカーボンからなる粒子を得るために、少なくとも、(B)液分中のSi濃度が10質量%以上のケイ酸アルカリ水溶液とカーボンを混合して、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を得るカーボン混合工程、及び、(C)上記カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と、10体積%以上の濃度の鉛酸を混合して、非ゲル状のカーボン含有沈降性シリカを含む沈降性シリカ含有液状物を得た後、該液状物を固液分離して、C及びSiO₂を含む固形分と、液分を得るシリカ回収工程、を行うことを特徴とする高純度炭化珪素粉末の製造方法。

【請求項 2】

上記工程(C)は、上記カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を上記鉛酸に添加することによって行われる、請求項1に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法。

【請求項 3】

上記シリカとカーボンからなる粒子は、Al、Fe、Mg、Ca、及びTiの含有率が、各々、5 ppm以下、5 ppm以下、5 ppm以下、5 ppm以下、1 ppm以下のも

のである、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アチソン炉を用いた高純度炭化珪素粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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。10

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。

この従来から行なわれているアチソン炉による製造では、原料中の不純物含有量が高く、不純物の量の制御が難しいため、高純度の炭化珪素粉末を製造することはできなかった。

このため、純度の低い炭化珪素粉末を高純度化する手法が提案されている。例えば、特許文献 1 では、不純物を多く含有している炭化珪素粉末を真空容器に入れ、真空度が $9 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ torr の範囲で、かつ $1,500 \sim 1,700$ の温度範囲で加熱することで、炭化珪素粉末中の不純物を除去して、高純度炭素珪素粉末を製造する方法が記載されている。20

しかしながら、真空にしながら昇温する特許文献 1 の方法は、装置が複雑で、高価であり、かつ、工業的に一度に大量生産できなかった。

さらに、特許文献 2 では、不純物が多く含まれている炭化珪素粉とフッ化水素酸との混合物を密閉容器内に導入し、加圧下で加熱処理する高純度炭化珪素粉の製造方法が記載されている。

しかしながら、フッ化水素酸は人体に有害で危険性が高く、取り扱いが困難であり、かつ、工業的に大量に処理できないという問題があった。30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開昭 64-61308 号公報

【特許文献 2】特許第 4006716 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記特許文献 1 及び 2 に記載された方法には、上述した問題点があった。

また、アチソン炉を用いた炭化珪素の製造方法において、従来の珪酸質原料と炭素質原料の混合物は、珪酸質原料の粒子と炭素質原料の粒子が各々独立に存在しているため、特にこれらの粒子の径が大きい場合には、焼成時の反応性が悪く、高純度炭化珪素を製造する際の消費電力量が大きくなるという問題があった。40

本発明の目的は、アチソン炉を用いて、安価にかつ大量に、しかも安全に高純度炭化珪素粉末を製造するとともに、高純度炭化珪素を製造する際の消費電力量を低減することができる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、シリカとカーボンからなる特定の粒子を特定の方法によって得た後、このシリカとカーボンからなる特定の粒子につ

いて、従来から行われているアチソン炉を用いた加熱を行うことによって、上記目的を達成することができるを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の [1] ~ [3] を提供するものである。

[1] アチソン炉を用いて、粒子内にシリカとカーボンの各々が全体的に分布しており、かつ、B 及び P の各々の含有率が 1 p p m 以下である、シリカとカーボンからなる粒子を加熱して、高純度炭化珪素粉末を得る、高純度炭化珪素粉末の製造方法であって、上記シリカとカーボンからなる粒子は、粒子内のいずれの地点においても、シリカの含有率が 90 質量 % 以下で、かつ、カーボンの含有率が 10 質量 % 以上のものであり、上記シリカとカーボンからなる粒子を得るために、少なくとも、(B) 液分中の Si 濃度が 10 質量 % 以上のケイ酸アルカリ水溶液とカーボンを混合して、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を得るカーボン混合工程、及び、(C) 上記カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と、10 10 体積 % 以上の濃度の鉛酸を混合して、非ゲル状のカーボン含有沈降性シリカを含む沈降性シリカ含有液状物を得た後、該液状物を固液分離して、C 及び SiO₂ を含む固形分と、液分を得るシリカ回収工程、を行うことを特徴とする高純度炭化珪素粉末の製造方法。

[2] 上記工程 (C) は、上記カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を上記鉛酸に添加することによって行われる、前記 [1] に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法。

[3] 上記シリカとカーボンからなる粒子は、Al、Fe、Mg、Ca、及び Ti の含有率が、各々、5 p p m 以下、5 p p m 以下、5 p p m 以下、5 p p m 以下、1 p p m 以下のものである、前記 [1] または [2] に記載の高純度炭化珪素粉末の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

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、しかも安全に製造することができる。

また、アチソン炉を用いて高純度炭化珪素粉末を製造する際の消費電力量を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】本発明で用いられるシリカとカーボンの混合物の製造方法の実施形態の一例を示すフロー図である。

【図 2】水ガラスを原料としたシリカとカーボンからなる粒子を用いた焼成物の粉末 X 線の回折強度を示すグラフである。

【図 3】高純度シリカとカーボンの混合物（乾式混合した場合：乾式混合）の焼成物の粉末 X 線の回折強度を示すグラフである。

【図 4】アチソン炉の長手方向の断面図である。

【図 5】アチソン炉の長手方向に垂直な方向の断面図である。

【図 6】実施例 1 において、得られたシリカとカーボンの混合物の写真を簡易に表した図である。

【図 7】実施例 1 において、EPMA 分析により得られた試料中のカーボンの含有率を示す写真を簡易に表した図である。

【図 8】実施例 1 において、EPMA 分析により得られた試料中のシリカの含有率を示す写真を簡易に表した図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法で用いられるシリカとカーボンからなる粒子は、粒子内にシリカとカーボンの各々が全体的に分布しており、かつ、ホウ素 (B) 及びリン (P) の各々の含有率が 1 p p m 以下のものである。

また、シリカとカーボンの粒子中のアルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、及びチタン (Ti) の含有率は、好ましくは、各々、5 p p m 以下、5 p p m 以下、5 p p m 以下、5 p p m 以下、1 p p m 以下である。

10

20

30

40

50

本発明の製造方法で用いられるシリカとカーボンからなる粒子は、粒子内にシリカとカーボンの各々が全体的に分布しているため、焼成時の反応性が高い。具体的には、粒子内のいずれの地点においても、シリカの含有率が好ましくは90質量%以下、より好ましくは60～90質量%、さらに好ましくは60～80質量%、特に好ましくは60～70質量%であり、かつ、カーボンの含有率が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは10～40質量%、さらに好ましくは20～40質量%、特に好ましくは30～40質量%である。

不純物(B、P等)を上記範囲内とすることで高純度の炭化珪素(SiC)粉末を製造することができる。

さらに、本発明のシリカとカーボンからなる粒子中の、シリカとカーボンの合計の含有率は、好ましくは99.0質量%以上、より好ましくは99.5質量%以上、特に好ましくは99.9質量%以上である。

本発明のシリカとカーボンからなる粒子の大きさは特に限定されるものではないが、粒子の長径が、通常、500μm以下であり、好ましくは400μm以下であり、より好ましくは300μm以下である。

本発明の製造方法で用いられるシリカとカーボンからなる粒子の、カーボン(C)とシリカ(SiO₂)の混合モル比(C/SiO₂)は、好ましくは2.5～4.0、より好ましくは2.8～3.6、特に好ましくは2.9～3.3である。該混合モル比は、高純度炭化珪素粉末の組成に影響を与える。カーボンとシリカの混合モル比が2.5未満、または4.0を超えると、製品中に未反応のシリカやカーボンが多く残存してしまうため、好ましくない。

【0009】

以下、本発明の製造方法に用いられるシリカとカーボンからなる粒子の製造方法を詳しく説明する。

なお、本明細書中において、シリカとカーボンの混合物とは、上述したシリカとカーボンからなる複数の粒子からなる集合体をいう。

さらに、以下の工程(A1)～工程(E)中、工程(B)及び(C)は、上記シリカとカーボンからなる粒子を得るために必須の工程であるが、工程(A)は、シリカ含有鉱物を原料としてケイ酸アルカリ水溶液を調製する場合に追加される工程であり、工程(A1)、(A2)、(B1)、(D)及び(E)工程は、必須ではなく、任意で追加可能な工程である。

【工程(A1)；原料水洗工程】

工程(A1)は、シリカ含有鉱物(岩石状又は粉末状)を水洗して、粘土分及び有機物を除去する工程である。水洗後のシリカ含有鉱物は、通常、フィルタープレス等を用いて、さらに脱水させる。

シリカ含有鉱物としては、珪藻土、珪質頁岩等が挙げられる。シリカ含有鉱物は、アルカリに対する溶解性が高いことが望ましい。

ここで、珪藻土とは、珪藻が海底や湖底に沈積し、長い年月の間に体内の原形質その他の有機物が分解し、非晶質シリカを主体とした珪藻殻が集積して堆積したものである。

珪質頁岩とは、珪質の生物遺骸等に由来する頁岩である。すなわち、海域には、珪質の殻を有する珪藻などのプランクトンが生息するが、このプランクトンの死骸が海底中に堆積すると、死骸中の有機物の部分は徐々に分解され、珪質(SiO₂；シリカ)の殻のみが残る。この珪質の殻(珪質堆積物)が、時間の経過や温度・圧力の変化などに伴い、続成作用により変質して、硬岩化することにより珪質頁岩となる。なお、珪質堆積物中のシリカは、続成作用によって、非晶質シリカから、結晶化してクリストバライト、トリディマイトへ、さらに石英へと変化する。

【0010】

珪藻土は、主に非晶質シリカであるオパールAからなる。珪質頁岩は、オパールAより結晶化が進んだオパールCTまたはオパールCを主に含む。オパールCTとは、クリストバライト構造とトリディマイト構造からなるシリカ鉱物である。オパールCとは、クリス

10

20

30

40

50

トバライト構造からなるシリカ鉱物である。このうち、本発明では、オパールCTを主とする珪質頁岩が好ましく用いられる。

さらに、Cu-K線による粉末X線回折において、石英の $2\theta = 26.6\text{deg}$ のピーク頂部の回折強度に対するオパールCTの $2\theta = 21.5 \sim 21.9\text{deg}$ の回折強度は、石英を1とした場合の比率で $0.2 \sim 2.0$ の範囲が好ましく、 $0.4 \sim 1.8$ の範囲がより好ましく、 $0.5 \sim 1.5$ の範囲が特に好ましい。該値が 0.2 に満たない場合には、反応性に富むオパールCTの量が少ないため、シリカの収量が低下する。一方、該値が 2.0 を超える場合には、オパールCTの量が石英よりはるかに多くなり、このような珪質頁岩は資源的に少なく、経済性に劣る。

なお、石英に対するオパールCTの回折強度の比率は、以下の式で求める。

10

石英に対するオパールCTの回折強度の比率 = $(21.5 \sim 21.9\text{deg}$ のピーク頂部の回折強度) / (26.6deg のピーク頂部の回折強度)

また、珪質頁岩のCu-K線による粉末X線回折において、オパールCTの $2\theta = 21.5 \sim 21.9\text{deg}$ の間に存在するピークの半値幅は 0.5° 以上が好ましく、 0.75° 以上がより好ましく、 1.0° 以上がさらに好ましい。該値が 0.5° 未満では、オパールCTの結晶の結合力が増大し、アルカリとの反応性が低下して、シリカの収量が減少する。ここで、半値幅とは、ピーク頂部の回折強度の $1/2$ に位置する回折線の幅をいう。

本発明で用いる珪質頁岩は、シリカ(SiO_2)の含有率が70質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることがより好ましい。このような珪質頁岩を用いることにより、より高純度のシリカを低成本で製造することができる。

20

シリカ含有鉱物は、例えば、珪質頁岩等のシリカ含有鉱物を粉碎装置(例えば、ジョークラッシャー、トップグラインダーミル、クロスピーターミル、ボールミル等)で粉碎することによって得ることができる。

[工程(A2)；原料焼成工程]

工程(A2)は、シリカ含有鉱物を $300 \sim 1000$ で $0.5 \sim 2$ 時間焼成し、有機物を除去する工程である。

なお、工程(A1)と工程(A2)の双方を実施する場合、その順序は特に限定されない。

【0011】

30

[工程(A)；アルカリ溶解工程]

工程(A)は、シリカ含有鉱物とアルカリ性水溶液を混合して、pHが 11.5 以上のアルカリ性スラリーを調製し、液分中のSi濃度が10質量%以上となるように、上記シリカ含有鉱物中のSiを液分中に溶解させた後、上記アルカリ性スラリーを固液分離して、ケイ酸アルカリ水溶液と、固体分を得るアルカリ溶解工程である。

ここで、本明細書中、ケイ酸アルカリ水溶液とは、化学式中にシリカ(SiO_2)を含む物質を含有するアルカリ性の水溶液をいう。

シリカ含有鉱物とアルカリ性水溶液を混合してなるアルカリ性スラリーのpHは、 11.5 以上、好ましくは 12.5 以上、より好ましくは 13.0 以上となるように調整される。該pHが 11.5 未満であると、シリカを十分に溶解させることができず、シリカが固体分中に残存してしまうため、得られるシリカの収量が減少する。

40

pHを上記数値範囲内に調整するためのアルカリ性水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

スラリーの固液比(アルカリ性水溶液1リットルに対するシリカ含有鉱物の質量)は、好ましくは $100 \sim 500\text{g}/\text{リットル}$ 、より好ましくは $200 \sim 400\text{g}/\text{リットル}$ である。該固液比が $100\text{g}/\text{リットル}$ 未満では、スラリーの固液分離に要する時間が増大するなど、処理効率が低下する。該固液比が $400\text{g}/\text{リットル}$ を超えると、シリカ等を十分に溶出させることができないことがある。

スラリーは、通常、所定時間(例えば、 $30 \sim 90$ 分間)攪拌される。

攪拌後のスラリーは、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固体分と液分に分

50

離される。液分は、Si及び他の成分（Al、Fe等の不純物）を含むケイ酸アルカリ水溶液であり、次の工程（B1）または工程（C）で処理される。液分中に含まれるSiの濃度は、10質量%以上、好ましくは10～20質量%、より好ましくは12～18質量%、特に好ましくは13～16質量%である。Siの濃度が10質量%未満であると、後述する工程（C）においてゲル状のカーボン含有シリカが析出する場合があり、固液分離に時間がかかるとともに、得られるシリカとカーボンの混合物の量が低下する。

なお、本工程においてアルカリ性スラリーを得る際の液温は、エネルギーコストの観点から、5～100に保持されることが好ましく、10～80に保持されることがより好ましく、10～40に保持されることが特に好ましい。液温を上記範囲内とすることにより、処理効率を高めることができる。

10

【0012】

[工程（B1）；不純物回収工程]

本工程は、工程（A）で得られたケイ酸アルカリ水溶液と酸を混合して、pHを10.3を超える、11.5未満であり、かつ液分中のSi濃度が10質量%以上のアルカリ性スラリーを調製し、液分中のSi以外の不純物（例えば、Al及びFe）を析出させた後、上記アルカリ性スラリーを固液分離して、ケイ酸アルカリ水溶液と、固形分を得る工程である。

なお、本工程で回収されずに液分中に残存する不純物は、工程（C）以降の工程で回収される。

20

本工程において、酸との混合後の液分のpHは、10.3を超える、11.5未満、好ましくは10.4以上、11.0以下、特に好ましくは10.5以上、10.8以下である。該pHが10.3以下であると、不純物（例えば、Al及びFe）と共にSiも析出してしまう。一方、該pHが11.5以上では、十分に析出せずに液分中に残存する不純物（例えば、Al及びFe）の量が多くなる。

また、酸と混合後の液分中に含まれるSiの濃度は、10質量%以上、好ましくは10～20質量%、より好ましくは12～18質量%、特に好ましくは13～16質量%である。Siの濃度が10質量%未満であると、後述する工程（C）においてゲル状のカーボン含有シリカが析出する場合があり、固液分離に時間がかかるとともに、得られるシリカとカーボンの混合物の量が低下する。

pHを上記数値範囲内に調整するための酸としては、硫酸、塩酸、シュウ酸等が用いられる。

30

pH調整後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固形分と液分に分離する。

このうち、固形分（ケーキ）は、不純物（例えば、Al及びFe）を含むものである。

液分は、Siを含むものであり、後述する工程（C）で処理される。

なお、本工程においてpH調整を行う際の液温は、エネルギーコストの観点から、5～100に保持されることが好ましく、10～80に保持されることがより好ましく、10～40に保持されることが特に好ましい。液温を上記範囲内とすることにより、処理効率を高めることができる。

【0013】

[工程（B）；カーボン混合工程]

40

本工程は、液分中のSi濃度が10質量%以上のケイ酸アルカリ水溶液とカーボンを混合して、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を得る工程である。

本工程において用いられるケイ酸アルカリ水溶液は、特に限定されないが、具体的には前工程（工程（A）または工程（B1））で得られたケイ酸アルカリ水溶液、及び水ガラス等が挙げられる。

本発明で用いられる水ガラスは、市販のものを使用することができ、JIS規格により規定される1号、2号、3号の他に各水ガラスマーカーで製造販売されているJIS規格外の製品も使用することができる。

ケイ酸アルカリ水溶液中に含まれるSiの濃度は、10質量%以上、好ましくは10～20質量%、より好ましくは12～18質量%、特に好ましくは13～16質量%である

50

。 Si 濃度が 10 質量 % 未満であると、ゲル状のカーボン含有シリカが析出する場合があり、固液分離に時間がかかるとともに、得られるシリカとカーボンの混合物の量が低下する。

Si 濃度が 20 質量 % を超えると、ケイ酸アルカリ水溶液のハンドリング（輸送等）が悪化するとともに、不純物の除去が不十分となる場合がある。

本発明で用いられるカーボンは特に限定されるものではないが、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。

カーボンの粒度は好ましくは 5 mm 以下であり、より好ましくは 2 mm 以下である。粒度が 5 mm を超える場合、不純物の除去が不十分となる場合がある。

なお、工程 (B) の前に、カーボンを上記の粒度範囲にまで粉碎する工程を含んでもよい。

混合方法は特に限定されるものではないが、ケイ酸アルカリ水溶液にカーボンを加える方法が好ましい。

工程 (B) においてカーボンを混合することによって、得られるシリカとカーボンの混合物中のカーボン由来の不純物の量を大幅に低減することができる。また、後述する工程 (C) において、内部にカーボンが均一に取り込まれたカーボン含有沈降性シリカを析出することができる。

【0014】

[工程 (C) ; シリカ回収工程]

本工程は、工程 (B) で得られたカーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と、10 体積 % 以上の濃度の鉛酸を混合して、液分中の C 及び Si を非ゲル状のカーボン含有沈降性シリカとして析出させ、沈降性シリカ含有液状物を得た後、該液状物を固液分離して、C 及び SiO₂ を含む固体分（シリカとカーボンの混合物）と、不純物を含む液分を得る工程である。

なお、カーボン含有沈降性シリカは、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と、鉛酸との混合と同時に生成する。

本工程において用いられる鉛酸は、例えば硫酸、塩酸、硝酸等が挙げられ、硫酸を用いることが薬剤コストの低減の観点から好ましい。

鉛酸の濃度は、10 体積 % 以上、より好ましくは 10 ~ 20 体積 %、特に好ましくは 10 ~ 15 体積 % である。鉛酸の濃度が、10 体積 % 未満の場合には、カーボン含有沈降性シリカが生成しない、あるいはカーボン含有沈降性シリカとゲル状のカーボン含有シリカの両方が生成するおそれがある。このゲル状のカーボン含有シリカが生成すると、最終生成物中の不純物の濃度が高くなる。また、20 体積 % を超えるとコストの面から好ましくない。

カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と鉛酸の混合方法は、特に限定されるものではないが、カーボン含有沈降性シリカのみを生成させる観点から、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を鉛酸に添加する方法が好ましい。具体的には、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を鉛酸に滴下する方法や、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を、1.0 mm 以上、好ましくは 4.0 mm 以上のチューブ等から、鉛酸中に直接押し出す方法等が挙げられる。

また、混合する際の pH は好ましくは 1.0 以下、より好ましくは 0.9 以下に保つことが望ましい。pH が 1.0 を超えるとカーボン含有シリカがゲル状で析出する場合があり、固液分離に時間がかかるとともに、得られるシリカとカーボンの混合物の量が低下する。

また、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液の鉛酸中への流出速度は限定されないが、混合する際に pH が 1.0 を超え、かつ流出速度が大きい場合には、カーボン含有沈降性シリカが生成しない、あるいはカーボン含有沈降性シリカとゲル状のカーボン含有シリカの両方が生成するおそれがある。

本工程において、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と鉛酸を混合する際のカーボン含有沈降性シリカの析出温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは 10 ~ 80

10

20

30

40

50

、より好ましくは 15 ~ 40 、特に好ましくは 20 ~ 30 であり、通常、常温（例えば 10 ~ 40 ）である。80 を超えると、エネルギーコストが上昇するとともに、設備の腐食が生じ易くなる。

上記カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液中の C 及び Si をカーボン含有沈降性シリカとして析出させた後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、C 及び SiO₂ を含む固体分と、不純物を含む液分に分離する。得られたカーボン含有沈降性シリカはゲル状ではなく、粒子状であるため、固液分離に要する時間を短くすることができる。

工程 (C) で得られた C 及び SiO₂ を含む固体分は、Al、Fe、Mg、Ca、Ti B、P 等の不純物が低減されたシリカとカーボンの混合物である。

また、得られたシリカとカーボンの混合物は、粒子内にシリカとカーボンの各々が全体的に分布している粒子からなるため、焼成時の反応性が高く、容易に高純度の炭化ケイ素やシリコンを得ることができる。
10

【0015】

なお、工程 (C) において、カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液及び鉛酸の少なくともいずれか一方と過酸化水素を混合してもよい。

過酸化水素を混合することで、不純物（特に Ti）が低減されたシリカとカーボンの混合物を得ることができる。

混合方法は特に限定されるものではなく、(1) カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物と鉛酸を混合する方法、(2) 鉛酸と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物とカーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液を混合する方法、(3) カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と鉛酸を混合し、次いで得られた混合物と過酸化水素を混合する方法、(4) カーボン含有ケイ酸アルカリ水溶液と、鉛酸と、過酸化水素を同時に混合する方法が挙げられる。中でも、工程の上流側で不純物（特に Ti）の低減を図るという観点から(1) が好ましい。
20

過酸化水素の添加量は、炭素 (C) とシリカ (SiO₂) の合計質量 (100 質量 %) に対して、好ましくは 0.1 ~ 1.5 質量 %、より好ましくは 0.1 ~ 1.0 質量 %、特に好ましくは 0.1 ~ 0.5 質量 % である。過酸化水素の添加量が 0.1 質量 % 未満では、不純物（例えば Ti）の低減効果が十分ではなく、1.5 質量 % を超えると、不純物（例えば Ti）の低減効果が飽和状態となる。

【0016】

工程 (C) において用いられる鉛酸が硫酸である場合、工程 (C) で得られた不純物を含む液分を中和処理することで、液分中の不純物を石膏として析出させ、この石膏をセメントの原料として再利用してもよい。
30

【0017】

[工程 (D) ; 酸洗浄工程]

工程 (C) で得られた C 及び SiO₂ を含む固体分に対して、適宜、工程 (D) (酸洗浄工程) を行うことができる。酸洗浄工程を行うことにより、より不純物が低減されたシリカとカーボンの混合物を得ることができる。

工程 (D) は、工程 (C) で得られた C 及び SiO₂ を含む固体分と酸を混合して、pH が 3.0 未満の酸性スラリーを調製し、上記固体分中に残存する不純物（例えば、Al、Fe）を溶解させた後、上記酸性スラリーを固液分離して、C 及び SiO₂ を含む固体分（シリカとカーボンの混合物）と、不純物（例えば、Al、Fe）を含む液分を得る工程である。
40

本工程における酸性スラリーの pH は、3.0 未満、好ましくは 2.0 以下である。酸性スラリーの pH を上記範囲内に調整して酸洗浄を行うことにより、工程 (C) で得られた固体分にわずかに残存するアルミニウム分、鉄分等の不純物を溶解して液分中へ移行させることができ、固体分中の C 及び SiO₂ の含有率を上昇させることができため、さらに不純物が低減されたシリカとカーボンの混合物を得ることができる。

pH を上記数値範囲内に調整するための酸としては、硫酸、塩酸、シュウ酸等が用いられる。
50

pH調整後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固体分と液分に分離する。なお、本工程においてpH調整を行う際の液温は、特に限定されるものではないが、エネルギーコストの観点から、好ましくは10～80、より好ましくは15～40、特に好ましくは20～30であり、通常、常温（例えば10～40）である。液温を上記範囲内とすることにより、処理効率を高めることができる。

また、酸洗浄工程後の液分を回収し、工程（C）に用いられる鉱酸、および工程（D）に用いられる酸として再利用してもよい。

【0018】

本発明では、工程（C）における過酸化水素の使用に代えて、または、工程（C）における過酸化水素の使用とともに、工程（D）において、酸と過酸化水素を混合することで、不純物（特にTi）が低減されたシリカとカーボンの混合物を得ることができる。10

混合方法は特に限定されるものではなく、（1）工程（C）で得られたC及びSiO₂を含む固体分と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物と酸を混合する方法、（2）酸と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物と工程（C）で得られたC及びSiO₂を含む固体分を混合する方法、（3）工程（C）で得られたC及びSiO₂を含む固体分と酸を混合し、次いで得られた混合物と過酸化水素を混合する方法、（4）工程（C）で得られたC及びSiO₂を含む固体分と、酸と、過酸化水素を同時に混合する方法が挙げられる。中でも、工程の上流側で不純物（特にTi）の低減を図るという観点から（1）が好ましい。

過酸化水素の添加量は、炭素（C）とシリカ（SiO₂）の合計質量（100質量%）に対して、好ましくは0.1～15.0質量%、より好ましくは0.1～10.0質量%、特に好ましくは0.1～5.0質量%である。過酸化水素の添加量が0.1質量%未満では不純物（例えばTi）の低減効果が十分ではなく、15.0質量%を超えると、不純物（例えばTi）の低減効果が飽和状態となる。20

【0019】

【工程（E）；水洗浄工程】

本工程は、前工程（工程（C）または工程（D））で得られたC及びSiO₂を含む固体分と水を混合して、スラリーを調製し、上記固体分中に残存する不純物を溶解させた後、上記スラリーを固液分離して、C及びSiO₂を含む固体分（シリカとカーボンの混合物）と、不純物を含む液分を得る工程である。適宜、水洗浄を行うことにより、前工程で得られた固体分にわずかに残存するナトリウム、硫黄等の不純物を溶解して液分中へ移行させることができ、固体分中のC及びSiO₂の含有率を上昇させることができるために、さらに不純物が低減されたシリカとカーボンの混合物を得ることができる。30

水洗浄後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固体分と液分に分離する。

本工程で得られた固体分に対して、水洗浄工程をさらに行ってもよい。

また、水洗浄工程後の液分を回収し、工程（A1）、工程（A）、工程（C）、工程（D）、及び工程（E）に用いられる水として再利用してもよい。

【0020】

【他の追加しうる工程】

さらに、本発明において、工程（A）と工程（B）の間で、適宜、イオン交換処理及び/又は活性炭処理を行うことができる。40

イオン交換処理及び/又は活性炭処理で回収される不純物は、ホウ素（B）、リン（P）、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、ナトリウム（Na）、チタン（Ti）、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、及びマグネシウム（Mg）からなる群より選ばれる一種以上である。

イオン交換処理は、キレート樹脂、イオン交換樹脂等のイオン交換媒体を用いて行なうことができる。

イオン交換媒体の種類は、除去対象元素に対する選択性を考慮して、適宜定めればよい。例えば、ホウ素を除去する場合、グルカミン基を有するキレート樹脂や、N-メチルグルカミン基を有するイオン交換樹脂等を用いることができる。50

イオン交換媒体の形態は、特に限定されるものではなく、ビーズ状、纖維状、クロス状等が挙げられる。イオン交換媒体への液分の通液方法もなんら限定されるものではなく、例えばカラムにキレート樹脂またはイオン交換樹脂を充填して連続的に通液する方法などを用いることができる。

イオン交換処理及び/又は活性炭処理を行う際の液温は、各処理に用いる材料の耐用温度以下であれば、特に限定されない。

【0021】

本発明の高純度炭化珪素粉末の製造方法は、上述したシリカとカーボンからなる粒子を、アチソン炉を用いて加熱する製造方法である。

アチソン炉を用いることで、他の電気炉等と比べて、安価にかつ大量に、しかも安全に 10 高純度炭化珪素粉末を製造することができる。

また、アチソン炉は、炉が大きく、非酸化性雰囲気下で反応が行われることから、他の電気炉等と比べて、不純物 (B、P、O等) の含有率、特に酸素 (O) の含有率の低い炭化珪素粉末を得ることができる。

なお、上記「酸素 (O) の含有率」とは、炭化珪素粉末中に含まれる金属酸化物を構成する酸素原子の総量を示す。

本発明の製造方法で得られる高純度炭化珪素粉末は、不純物 (B、P、O等) の含有率、特に酸素 (O) の含有率が低いため、パワー半導体等に用いられる単結晶材料として好適である。

さらに、上述したシリカとカーボンからなる粒子は、粒子内にシリカとカーボンの各々 20 が全体的に分布しているため、焼成時の反応性が高く、アチソン炉を用いて炭化珪素を製造する際の消費電力量を低減することができる。

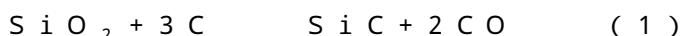
【0022】

以下、本発明で用いられるアチソン炉について、図4及び図5を参照しながら説明する。

図4はアチソン炉4の長手方向の断面図であり、図5はアチソン炉4の長手方向に垂直な方向の断面図である。

アチソン炉4は大気開放型であり、炉本体5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2が電極芯3,3を結ぶように設置され、発熱体2の周りにはシリカとカーボンの混合物(シリカとカーボンからなる粒子の集合体)1が充填されている。また、シリカとカーボンの混合物1は炉本体5の内部空間にかまぼこ状に収容される。

電極芯3,3間に電流を流し、発熱体2を通電加熱することで、発熱体2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)の塊状物が生成される。



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。

【0023】

本発明の製造方法に用いられるアチソン炉の発熱体2の種類は特に限定されないが、電気を通すことができればよく、例えば黒鉛粉、カーボンロッドが挙げられる。発熱体中の炭素以外の不純物の含有率(B、P等の含有率の合計)は、好ましくは120ppm以下、より好ましくは70ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下、特に好ましくは25ppm以下である。発熱体中の不純物の含有率を、上記範囲内とすることで、より高純度の炭化珪素粉末を得ることができる。

発熱体の形態は、上述したように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。

【0024】

得られた炭化珪素の塊状物を粉碎することで、炭化珪素粉末を得ることができる。

本発明の製造方法で得られた炭化珪素粉末は、炭化珪素の含有率が高く、またB、P、

10

20

30

40

50

A1、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、Ca等の不純物の含有率が低い高純度炭化珪素粉末である。また、得られた高純度炭化珪素粉末は、酸素(O)の含有率が低い。

具体的には、本発明の製造方法で得られる炭化珪素の含有率は、好ましくは99.0質量%以上である。また、B、P、A1、Cu、Fe、Mg、Ni、Tiの含有率は、各々、好ましくは0.1ppm以下、0.1ppm以下、1.0ppm以下、0.5ppm以下、1.0ppm以下、0.5ppm以下、0.5ppm以下、1ppm以下である。さらにOの含有率は、好ましくは0.5質量%未満である。

なお、得られた高純度炭化珪素粉末は、目標純度に応じて、鉛酸による洗浄を行ってもよい。鉛酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等が使用できる。

【実施例】

10

【0025】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【分析方法】

(1) B(ホウ素)及びP(リン)の含有率の分析方法

土壤中のB(ホウ素)の分析方法(BUNSEKIKAGAKU VOL 47, No 7, pp 451-454参照)であるアルカリ溶融法によるICP-AES分析に基づいて分析を行った。

具体的には、試料1gおよびNa₂CO₃4gを白金ルツボに入れた後、この白金ルツボを電気炉内に載置して700で1時間加熱した。次いで1時間ごとに、白金ルツボ内の混合物を攪拌しながら、800で4時間加熱し、さらに1000で15分間加熱した。加熱後の混合物(融成物)に50質量%のHCl20mlを添加し、ホットプレートを用いて、140で10分間融成物をくずしながら溶解した。水を加えて100mlにメスアップした後、ろ過を行い、得られた固形分に対して、ICP-AES分析を行った。

(2) B及びP以外の元素(A1、Cu、Fe、Mg、Ca、Ni、及びTi)の含有率の分析方法

「JIS R 1616」に記載された加圧酸分解法によるICP-AES分析に基づいて測定した。

(3) 酸素(O)の含有率をLECO社製の「TCH-600」を用いて測定した。

30

【0026】

【合成例1】

水ガラス溶液(富士化学(株)製: SiO₂/Na₂O(モル比)=3.20)140gに、水35gを加えて混合し、Si濃度10質量%の水ガラス溶液を得た。

得られた水ガラス溶液にカーボン(東海カーボン社製: 平均粒径1mm)を27.0g加えて混合し、カーボン含有水ガラス溶液を得た。

得られたカーボン含有水ガラス溶液66.2gを硫酸濃度10.7体積%の硫酸(水165.6mlに濃硫酸20mlを混合したもの)200g中に滴下し、常温(25)下でカーボン含有沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、C及びSiO₂を含む固形分(カーボン含有沈降性シリカ)33.9gと、不純物を含む液分232.3gを得た。なお、pHは滴下終了時まで1.0以下に保った。

得られたC及びSiO₂を含む固形分(カーボン含有沈降性シリカ)に対して、常温(25)下で硫酸濃度10.7体積%の硫酸を200g添加してpHが3.0未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を、蒸留水を用いて水洗した。その後、水洗した固形分を105で1日乾燥させ、シリカとカーボンの混合物(粒子の集合体)21.3gを得た。

得られたシリカとカーボンの混合物中の不純物(ホウ素(B)、リン(P)、アルミニウム(A1)、銅(Cu)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ニッケル(Ni)、及びチタン(Ti))の濃度を、上述した分析方法を用いて測定した。その結果を表1に示す。

40

50

得られたシリカとカーボンの混合物を乾燥させた後の、CとSiO₂の合計量は99.99質量%であり、Siの回収率は97.0%であった。

また、得られたシリカとカーボンの混合物(C/SiO₂のモル比:3.5)10gを管状炉に入れて、1650で3時間、アルゴン雰囲気下で焼成した。得られた焼成物についてX線回析を行った。結果を図2に示す。

【0027】

さらに、得られたシリカとカーボンの混合物を、EPMAを用いて観察するとともに、該混合物を構成する粒子中のカーボンまたはシリカの分布状態を分析した。装置としては、電子線マイクロアナライザー(日本電子社製、商品名「JXA-8100」)を用いて、加速電圧15kV、プローブ径0.5μm、ピクセルサイズ1μm、ピクセル数400×400の条件で分析を行った。
10

図6にシリカとカーボンの混合物の写真を簡易に表した図を示す。

図7及び8に、シリカとカーボンの混合物表面の写真を簡易に表した図を示す。各図の右上の数値は、混合物を構成する粒子に含まれるシリカまたはカーボンの質量%であり、数値が大きいほど、含有率が高いことを示している。

【0028】

【合成例2】

水ガラス溶液(富士化学(株)製:SiO₂/Na₂O(モル比)=3.20)140gに、水35gを加えて混合し、Si濃度10質量%の水ガラス溶液を得た。

得られた水ガラス水溶液66.2gを硫酸濃度10.7体積%の硫酸(水165.6m1に濃硫酸20m1を混合したもの)200g中に滴下し、常温(25)下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO₂を含む固形分(沈降性シリカ)28.9gと、不純物を含む液分237.3gを得た。なお、pHは滴下終了時まで1.0以下に保った。
20

得られたSiO₂を含む固形分(沈降性シリカ)に対して、常温(25)下で硫酸濃度10.7体積%の硫酸を200g添加してpHが3.0未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を、蒸留水を用いて水洗した。その後、水洗した固形分を105で1日乾燥させ、高純度シリカ14.5gを得た。

得られた高純度シリカにカーボン(東海カーボン社製:平均粒径1mm)を2.8g加えて混合し、高純度シリカとカーボンの混合物を得た。
30

得られた高純度シリカとカーボンの混合物中の不純物(B、P、Al、Cu、Fe、Mg、Ca、Ni、Ti)の濃度を、上述した分析方法を用いて測定した。その結果を表1に示す。

得られた高純度シリカとカーボンの混合物は、Siの回収率が97.0%であった。

また、得られた高純度シリカとカーボンの混合物(C/SiO₂のモル比:3.5)10gを管状炉に入れて、1650で3時間、アルゴン雰囲気下で焼成した。得られた焼成物についてX線回析を行った。結果を図3に示す。

【0029】

【表1】

	B	P	Al	Cu	Fe	Mg	Ca	Ni	Ti
	(ppm)								
合成例1	<1.0	<1.0	<2.5	<0.4	4.2	<1.0	4.5	<0.4	<1.0
合成例2	16.6	12.0	153	2.1	620	27.0	24.6	227	802

【0030】

【実施例1】

合成例1に記載した方法を用いて製造した、シリカとカーボンの混合物160kg、及び発熱体用黒鉛を、図4及び5に記載されたアチソン炉(アチソン炉の内寸;長さ1000mm、幅500mm、高さ500mm)の中へ収容した後、約2500で約10時間通電加熱を行い、炭化珪素の塊状物20.0kgを生成させた。

発熱体用黒鉛としては分解黒鉛(カーボンブラックを3000で熱処理したもの)を
50

使用した。

得られた炭化珪素の塊状物を粉碎し、炭化珪素粉末を得た。得られた炭化珪素粉末中の不純物 (B、P、Al、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、及びO) の含有率を、上述した分析方法を用いて測定した。結果を表2に示す。

また、消費電力量と得られた炭化珪素量から、炭化珪素の電力原単位を求めた。結果を表3に示す。

【0031】

【比較例1】

合成例2に記載した方法を用いて製造した、高純度シリカとカーボンの混合物160kg、及び発熱体用黒鉛を、図4及び5に記載されたアチソン炉（アチソン炉の内寸；長さ1000mm、幅500mm、高さ500mm）の中へ収容した後、約2500で約10時間通電加熱を行い、炭化珪素の塊状物14.8kgを生成させた。

発熱体用黒鉛としては実施例1で用いた分解黒鉛を使用した。

得られた炭化珪素の塊状物を粉碎し、炭化珪素粉末を得た。得られた炭化珪素粉末中の不純物 (B、P、Al、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、及びO) の含有率を、上述した分析方法を用いて測定した。結果を表2に示す。

また、消費電力量と得られた炭化珪素量から、炭化珪素の電力原単位を求めた。結果を表3に示す。

【0032】

【比較例2】

合成例1に記載した方法を用いて製造した、シリカとカーボンの混合物300gを、超高温電気炉を用いて、空気雰囲気下において、2000で24時間加熱を行い、炭化珪素の塊状物110gを生成させた。

得られた炭化珪素の塊状物を粉碎し、炭化珪素粉末を得た。得られた炭化珪素粉末中の不純物 (B、P、Al、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、及びO) の含有率を、上述した分析方法を用いて測定した。結果を表2に示す。

また、消費電力量と得られた炭化珪素量から、炭化珪素の電力原単位を求めた。結果を表3に示す。

【0033】

【表2】

	B	P	Al	Cu	Fe	Mg	Ni	Ti	O
	(ppm)								質量%
実施例1	<0.1	<0.1	<1	<0.4	<1	<0.4	<0.4	1	0.32
比較例1	9.4	7.2	120	<10	550	13	190	920	0.8
比較例2	11.8	8.1	232	<10	510	14	209	710	0.6

【0034】

【表3】

	電力源単位(kwh/kg)
実施例1	16.1
比較例1	21.7
比較例2	655

【0035】

実施例1の結果から、本発明の製造方法により得られた炭化珪素は、比較例1および2と比べて、不純物 (B、P、Al、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、及びO) の含有率が小さいことがわかる。

また、表3から、本発明の製造方法は、消費電力量が少ないことがわかる。

【符号の説明】

【0036】

1 シリカとカーボンの混合物（シリカとカーボンからなる粒子の集合体）

10

20

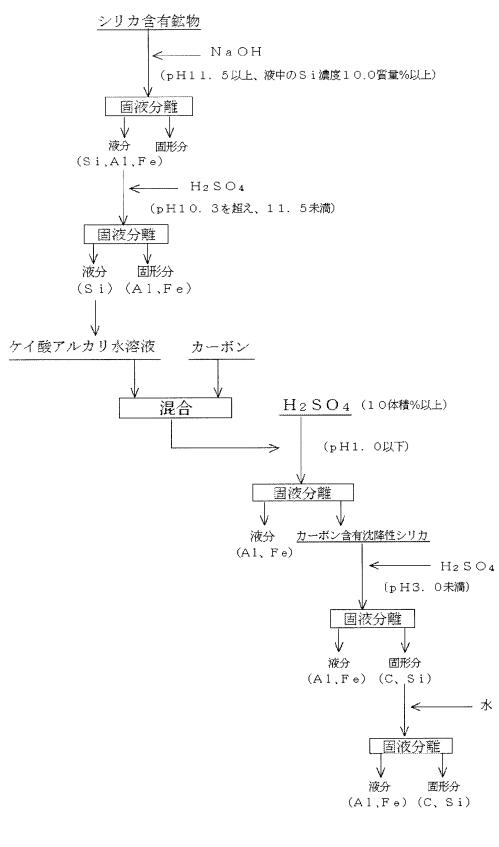
30

40

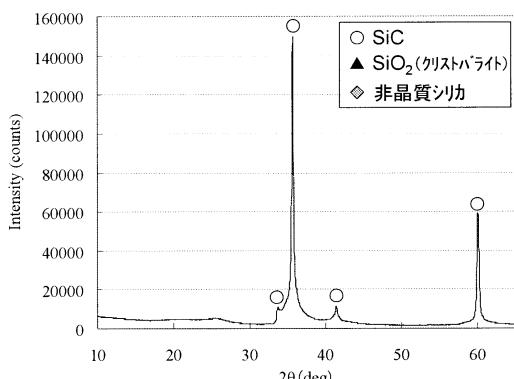
50

- 2 発熱体用黒鉛
- 3 電極芯
- 4 アチソン炉
- 5 炉本体
- 6 シリカとカーボンからなる粒子

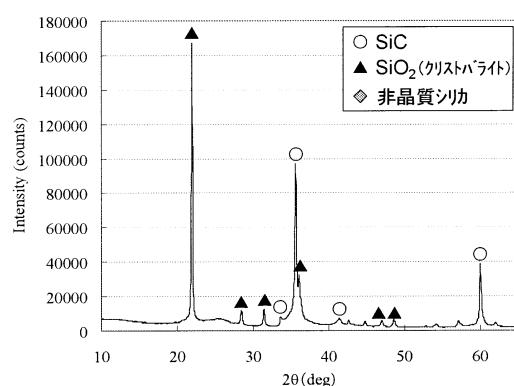
【図1】



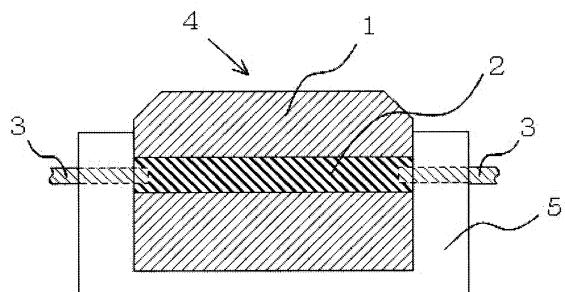
【図2】



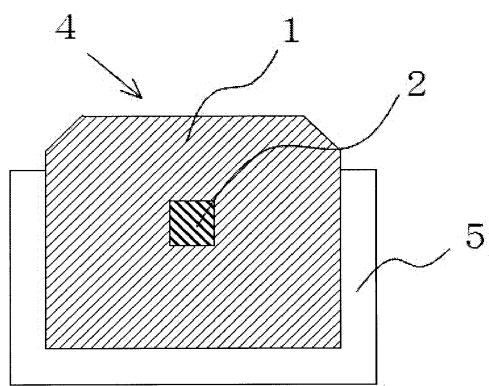
【図3】



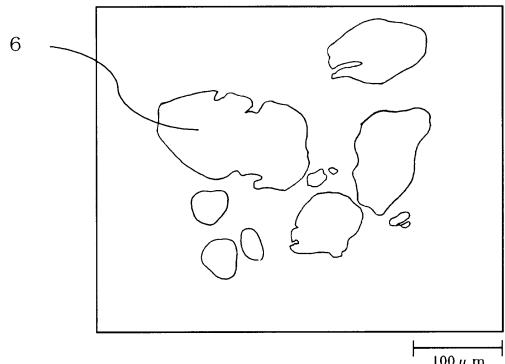
【図4】



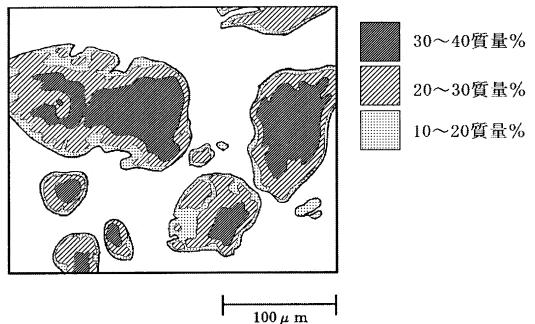
【図5】



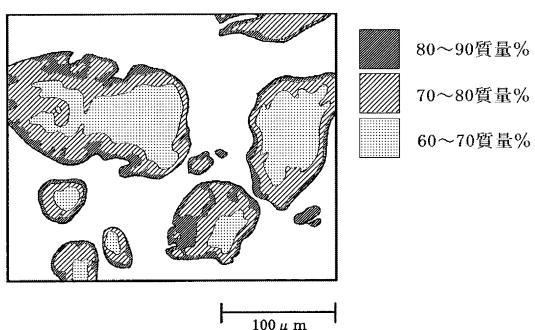
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 将和

千葉県佐倉市大作2-4-2 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2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 熊坂 悅

千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特開昭61-117111(JP,A)

米国特許出願公開第2011/0175024(US,A1)

特開昭58-185424(JP,A)

特表2012-504100(JP,A)

特開昭59-026904(JP,A)

特表2012-504101(JP,A)

特開昭62-012608(JP,A)

欧州特許出願公開第02530050(EP,A1)

国際公開第2013/027790(WO,A1)

国際公開第2013/005741(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)