

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6029492号
(P6029492)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 31/36 (2006.01) C O 1 B 31/36 G O 1 C
C 3 O B 29/36 (2006.01) C 3 O B 29/36 A

請求項の数 8 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-35713 (P2013-35713) (22) 出願日 平成25年2月26日 (2013. 2. 26) (65) 公開番号 特開2014-162686 (P2014-162686A) (43) 公開日 平成26年9月8日 (2014. 9. 8) 審査請求日 平成27年1月28日 (2015. 1. 28)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 (73) 特許権者 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 (74) 代理人 100102532 弁理士 好宮 幹夫 (74) 代理人 100194881 弁理士 小林 俊弘 (72) 発明者 星 亮二 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1 50番地 信越半導体株式会社 半導体白 河研究所内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 炭化珪素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チョクラルスキー法によるシリコン結晶製造装置内に炭素材ヒーターを配設し、非酸化性雰囲気下で前記炭素材ヒーターにより加熱された容器内に收容されたシリコンメルトからシリコン結晶を製造するとき、副次的に、前記炭素材ヒーターの表面に炭化珪素を形成させ、該副次的な炭化珪素を回収することにより炭化珪素を製造することを特徴とする炭化珪素の製造方法。

【請求項2】

前記シリコン結晶を製造するとき、さらに、前記シリコン結晶製造装置内の他の炭素材の表面にも炭化珪素を副次的に形成させて回収することを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素の製造方法。

【請求項3】

前記シリコン結晶製造装置内に不活性ガスを流し、前記シリコンメルトを收容する容器として石英ルツボを用いたチョクラルスキー法によって前記シリコン結晶を製造することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の炭化珪素の製造方法。

【請求項4】

前記シリコン結晶製造装置内に不活性ガスを流し、該不活性ガスを、前記シリコンメルトの表面上を通過させた後に前記炭素材ヒーターへ導きながら前記シリコン結晶を製造することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の炭化珪素の製造方法。

【請求項5】

前記シリコン結晶を製造するときの前記シリコン結晶製造装置内の炉内圧を1 h P a以上5 0 0 h P a以下とすることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の炭化珪素の製造方法。

【請求項6】

前記シリコン結晶の製造バッチ終了後、粉状に形成された前記副次的な炭化珪素を吸引回収することを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の炭化珪素の製造方法。

【請求項7】

前記シリコン結晶の製造バッチ終了後または前記炭素材ヒーターのライフ末期に、層状または塊状に形成された前記副次的な炭化珪素を剥がして回収することを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の炭化珪素の製造方法。

10

【請求項8】

前記回収した炭化珪素を分類して粉碎することを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の炭化珪素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化珪素の製造方法および炭化珪素に関し、特に、研磨剤や焼成部材の原料、半導体炭化珪素単結晶用原料など様々な用途に使われる炭化珪素の製造方法および炭化珪素に関する。

20

【背景技術】

【0002】

炭化珪素(SiC)は、高硬度で耐熱性や耐摩耗性に優れているので、研磨剤として用いられ、また高剛性で熱伝導率が高いので、エネルギー分野や航空宇宙分野で金属等に変わる材料、例えばベアリングやメカニカルシール、半導体製造装置用部品として用いられる。更に炭化珪素は半導体としての性質を有しており、単結晶はパワーデバイスなどに用いられており、注目されている材料である。

【0003】

これらの出発原料となる炭化珪素粉または多結晶の製法は主に以下の3つである。

1つ目は、珪砂とコークスを黒鉛電極の周りにおいて通電加熱するアチソン法である。また2つ目は、シランガスやメタンガスの反応によって合成する気相成長法である。さらに3つ目は、シリカ(SiO₂)を炭素(C)によって高温で還元するSiO₂還元法である。

30

【0004】

この内、アチソン法による炭化珪素は純度が高くないという問題がある。また気相成長法は生産性が高くないという問題がある。更に還元法ではシリカと炭素との混合比の正確性に起因するSi対Cの比率の不均一性が生じる。例えば特許文献1などにある様にシリカと炭素のモル比を定め、粒状原料の嵩密度や容器内への充填率など細やかな配慮が必要であった。また特に、上記いずれの方法においても高温の処理が必要であり、製造に掛かるコストの面で問題があった。

40

そこで炭化珪素の製造コストの削減のため、廃シリコンスラッジに炭素を混合して加熱したり(特許文献2)、珪素集積バイオマスの炭化物粉体に高周波を照射したり(特許文献3)、ガラス繊維強化プラスチックを加熱処理する(特許文献4)など、原料の低コスト化を図っている。

【0005】

また、シランやシロキサンを黒鉛に含浸させて加熱したり(特許文献5)、硬化性シリコン組成物を加熱することで(特許文献6)、高効率・高生産性で炭化珪素を製造する技術が開示されている。

しかしながら、これらの技術は炭化珪素を製造するための専用のエネルギーが必要である。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭58-20708号公報

【特許文献2】特開2002-255532号公報

【特許文献3】特開2003-176119号公報

【特許文献4】特開2012-250863号公報

【特許文献5】特開2002-274830号公報

【特許文献6】特開2009-155185号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、低コスト、低エネルギーで製造することができる炭化珪素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】

上記目的を達成するために、本発明は、シリコン結晶製造装置内に炭素材ヒーターを配設し、非酸化性雰囲気下で前記炭素材ヒーターにより加熱された容器内に収容されたシリコンメルトからシリコン結晶を製造するとき、副次的に、前記炭素材ヒーターの表面に炭化珪素を形成させ、該副次的な炭化珪素を回収することにより炭化珪素を製造することを特徴とする炭化珪素の製造方法を提供する。

20

【0009】

従来では、炭化珪素の製造のみのため、前述したような方法を実施し、コストおよびエネルギーを費やして炭化珪素を製造していた。

しかしながら、上記本発明の製造方法であれば、シリコン結晶を製造するとともに、その製造での副生成物として炭化珪素を併せて製造することができる。すなわち、シリコン結晶を製造するのに必要なコスト、エネルギーで、シリコン結晶のみならず炭化珪素までも製造することができる。したがって、炭化珪素の製造に要するコスト、エネルギーは、実質上、基本的にはゼロ近くにすることができ、従来よりも極めて低コスト、低エネルギーで炭化珪素を製造できる。

30

【0010】

前記シリコン結晶を製造するとき、さらに、前記シリコン結晶製造装置内の他の炭素材の表面にも炭化珪素を副次的に形成させて回収することができる。

このようにすれば、より生産性高く炭化珪素を製造することができる。

【0011】

また、前記シリコン結晶製造装置内に不活性ガスを流し、前記シリコンメルトを収容する容器として石英ルツボを用いたチョクラルスキー法によって前記シリコン結晶を製造することができる。

【0012】

このように石英ルツボを用いる場合、石英ルツボが溶解してシリコンメルト中に酸素が導入され、シリコンメルトの表面からSiOガスが蒸発されるので、 $SiO + 2C \rightarrow SiC + CO$ という反応による炭化珪素の形成が進みやすい。

40

また、一般にチョクラルスキー(CZ)法によるシリコン結晶製造に用いられる炭素材は高温処理などによって純化处理してあるので高純度であり、形成される炭化珪素も高純度のものにすることができる。

【0013】

また、前記シリコン結晶製造装置内に不活性ガスを流し、該不活性ガスを、前記シリコンメルトの表面上を通過させた後に前記炭素材ヒーターへ導きながら前記シリコン結晶を製造することができる。

このようにすれば、前記シリコンメルトの表面上を通過してSiOガス等を含む不活性

50

ガスを炭素材ヒーターへ効率よく流すことができるので、炭素材ヒーターの表面において炭化珪素が形成されやすくなる。

【0014】

また、前記シリコン結晶を製造するときの前記シリコン結晶製造装置内の炉内圧を1 hPa以上500 hPa以下とすることができる。

このようにすれば、シリコンメルトからのSiO₂ガスの蒸発を促進することができ、炭化珪素の形成を進みやすくすることができる。

【0015】

また、前記シリコン結晶の製造バッチ終了後、粉状に形成された前記副次的な炭化珪素を吸引回収することができる。

また、前記シリコン結晶の製造バッチ終了後または前記炭素材ヒーターのライフ末期に、層状または塊状に形成された前記副次的な炭化珪素を剥がして回収することができる。

これらのようにすれば、効率良く炭化珪素の回収を行うことができる。

【0016】

また、前記回収した炭化珪素を分類して粉砕することができる。

このようにすれば、例えば用途別に、所望の特性を有する炭化珪素粉を得ることができる。

【0017】

また、本発明の炭化珪素の製造方法により製造された炭化珪素であって、該炭化珪素の窒素含有量が0.02質量%以下であるものを提供することができる。

このように、本発明の方法で製造した炭化珪素においては、窒素含有量が0.02質量%以下で極めて低く、高純度のものとすることができる。

【発明の効果】

【0018】

以上のように、本発明によれば、わざわざ炭化珪素製造のための単独の処理を行わずとも、シリコン結晶の製造の際の副生成物として炭化珪素を製造することができ、炭化珪素の製造に要するコストやエネルギーを極めて低減できるとともに、極めて高純度のものを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の炭化珪素の製造方法の一例を示すフロー図である。

【図2】本発明の炭化珪素の製造方法に使用することができるCZ単結晶引上げ装置の一例を示す概略図である。

【図3】実施例2で回収された炭化珪素および市販の炭化珪素の固体NMRの測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

図2に本発明の炭化珪素の製造方法において使用することができるシリコン結晶製造装置の一例を示す。ここでは、その例としてCZ単結晶引上げ装置を示すが、当然これに限定されるものではなく、シリコン単結晶を製造することができ、かつ副次的に炭素材ヒーターの表面に炭化珪素を形成できるものであれば良い。

【0021】

図2に示したCZ単結晶引上げ装置1は、シリコンメルト2を収容する容器（ここではルツボ（石英ルツボ3、黒鉛ルツボ4））、多結晶シリコン原料を加熱、溶融するための炭素材ヒーター（黒鉛ヒーター）5などが、水冷されたメインチャンバ6内に設けられている。また、該メインチャンバ6上に連設された引上げチャンバ7の上部には、育成された単結晶を引上げる引上げ機構（図示せず）が設けられている。

【0022】

10

20

30

40

50

引上げチャンバ 7 の上部に取り付けられた引上げ機構からは引上げワイヤ 8 が巻き出されており、その先端には、種ホルダに支持された種結晶 9 が取り付けられており、その種結晶 9 をシリコンメルト 2 に浸漬し、引上げワイヤ 8 を引上げ機構によって巻き取ることで種結晶 9 の下方にシリコン単結晶 10 を形成することができる。

【 0 0 2 3 】

なお、石英ルツボ 3、黒鉛ルツボ 4 は、C Z 単結晶引上げ装置 1 の下部に取り付けられた回転駆動機構（図示せず）によって回転昇降自在なルツボ回転軸に支持されている。

【 0 0 2 4 】

また、石英ルツボ 3、黒鉛ルツボ 4 の周囲に配設された炭素材ヒーター 5 は、上部及び下部から交互にスリットが形成されており、電流を流す経路を形成している。

また、該炭素材ヒーター 5 の外側には、熱口を抑えるために炭素繊維等で形成された断熱部材（ヒートシールド 11）が設けられている。また、ヒートシールド 11 の内側は、ヒートシールド 11 の劣化を防止するために薄い黒鉛材（インナーシールド 11 a）で覆っている。

また、炭素材ヒーター 5 の上部にはヒートシールド 11 およびインナーシールド 11 a からせり出すように、内側がアップーシールド 16 a で覆われたアップーシールド断熱材 16 が配設されている。これらも黒鉛等の炭素部材から形成されている。

このように、炭素材ヒーター 5 の周囲には、黒鉛ルツボ 4、インナーシールド 11 a、アップーシールド 16 a などの、他の炭素部材も配置されている。そして、それらの表面には、シリコン単結晶の製造時に副次的に炭化珪素 17 が形成される。

【 0 0 2 5 】

また、チャンバ 6、7 には、ガス導入口 12、ガス流出口 13 が設けられており、チャンバ 6、7 内部にアルゴンガス等の不活性ガスを導入したり、真空ポンプ等をさらに用いて強制排出できるようになっている。これにより、シリコン単結晶 10 の製造時に、C Z 単結晶引上げ装置 1 のメインチャンバ 6 内を不活性ガスで満たすとともに、例えば減圧状態に制御することも可能である。

【 0 0 2 6 】

そして、ガス整流筒 14 が引上げ中のシリコン単結晶 10 を取り囲むようにメインチャンバ 6 の少なくとも天井部からシリコンメルト表面に向かって延伸している。また、シリコンメルトの表面近傍とガス整流筒 14 との間における炭素材ヒーター 5 からの輻射熱を遮ってシリコン単結晶 10 を冷却するために遮熱部材 15 が設けられている。

【 0 0 2 7 】

次に、本発明の炭化珪素の製造方法について詳述する。図 1 は本発明の製造方法における工程の一例である。

（工程 1：シリコン結晶の製造および炭化珪素の副次的な形成）

まず、内部に炭素材ヒーターを配設したシリコン結晶製造装置を用いて、非酸化性雰囲気下でシリコンメルトからシリコン結晶（ここではシリコン単結晶）を製造する。前述したように、このシリコン結晶製造装置の種類は特に限定されないが、ここでは図 2 に示すような石英ルツボを有する C Z 単結晶引上げ装置 1 を用いて製造する場合について説明する。

特に、このような C Z 単結晶引上げ装置 1 を用いるのが好ましい理由について以下に述べる。

【 0 0 2 8 】

まず、シリコン結晶を育成する製造装置のメインチャンバ内で炭化珪素が生成される反応としては、 $Si + C \rightarrow SiC$ 、 $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$ 、 $SiO + 2C \rightarrow SiC + CO$ などが考えられる。シリコン単結晶を育成するような炉内環境温度はシリコンの融点が 1412 であるので、炉内の最高温度は 2000 程度である。このような温度域では上記反応のうち $SiO + 2C \rightarrow SiC + CO$ が最も起こりやすい。更にシリコンメルトを保持するために石英ルツボを用いると、石英ルツボが溶解し、シリコンメルト中に酸素が導入され、シリコンメルトの表面から SiO ガスが蒸発されるので、 $SiO + 2C$

$\text{SiC} + \text{CO}$ による炭化珪素の形成が進みやすい。

【0029】

そして、一般にCZ法によるシリコン単結晶製造に用いられる炭素部材は高温処理などによって純化処理してあるので高純度である。また石英ルツボも内表面に合成石英を用いるなど高純度化がなされている。このため、CZ法でのシリコン単結晶製造時に副生成された炭化珪素は非常に高純度であるというメリットがある。

【0030】

そして、実際にシリコン単結晶を製造する際には、まず、ルツボ（外側が黒鉛ルツボ4、内側が石英ルツボ3）内に多結晶原料を投入し、インナーシールド11aやアップーシールド16aで囲われた炭素材ヒーター5で加熱溶融してシリコンメルト2を得る。次に

10

【0031】

このシリコン単結晶製造のとき、炭素材ヒーター5の表面に前述した反応が生じ、それによって炭化珪素17を副次的に形成することができる。このように、メインチャンバ6内で最も高温になる炭素材ヒーター5の表面に炭化珪素17を副生成することができるが、この他に、図2に示すように、炭素材ヒーター5の周囲に別の炭素部材（黒鉛ルツボ4、インナーシールド11a、アップーシールド16a等）等を配設し、その表面にも炭化珪素17を副生成させることも可能である。このようにすれば、より多くの副次的な炭化珪素17を得ることができ、生産性を向上させることができるため好ましい。

20

【0032】

このような副次的な炭化珪素が、より一層形成されやすくなるようなシリコン単結晶の製造条件（炉内構成、炉内圧等）について以下に例を挙げる。

まず、不活性ガス（アルゴン（Ar）等）をメインチャンバ内に流し、シリコンメルトの表面上を通過させ、その後に炭素材ヒーターへ導入するようなガス誘導経路を形成させることが好ましい。図2に示すように、引上げチャンバにガス導入口12、メインチャンバの下部にガス流出口13、さらにはガス整流筒14および遮熱部材15、インナーシールド11a、アップーシールド16aなどを配設することにより、ガス導入口12から導入した不活性ガスをシリコンメルト2の表面近傍にまで流し、さらには炭素材ヒーター5にまで誘導することができる。そして、その後はメインチャンバ6から排出することができる。

30

このようにすればシリコンメルトの表面から発生した SiO ガスを効率よく炭素材ヒーターに運ぶことができ、炭素材ヒーター表面で $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ の反応が進みやすくなる。

【0033】

さらに、真空ポンプなどを用いて不活性ガスをガス流出口から強制排気することが好ましい。このような構成にすれば、シリコンメルト上を通過したガスを炭素材ヒーターに効率よく流すことができるので、炭素材ヒーターの表面で炭化珪素が形成されやすくなる。

更に減圧状態に保つことにより SiO の蒸発が一層促進され、上述の反応（ $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ ）によって炭化珪素の形成が一層進みやすくなる。このとき、特に、500hPa以下とすることにより、 SiO の蒸発量を効果的に促進することができるし、1hPa以上とすることにより、高真空すぎて石英ルツボの溶出が必要以上に速くなるのを防ぐことができる。

40

【0034】

（工程2：副次的な炭化珪素の回収）

以上のようにして、炭化珪素を炭素材ヒーターの表面及び周辺の炭素部材の表面に形成させ、シリコン単結晶の製造バッチ終了後に回収する。炭化珪素が粉状に形成されている場合は、吸引して回収することができる。

上述のシリコン単結晶製造において、前述したように炉内（メインチャンバ内）で最も高温である炭素材ヒーターの表面には炭化珪素が最も良く形成される。炭素ヒーターの表

50

面や、それ以外にも黒鉛ルツボなど周囲にある炭素部品の表面には、例えば粉状の炭化珪素が形成される。これら粉状の炭化珪素を効率よく回収するには真空掃除機等のようなものにより吸引回収する方法が効率的である。

【 0 0 3 5 】

さらには、特に炭素材ヒーターの表面において、層状あるいは塊状の炭化珪素が形成された場合は、シリコン単結晶の製造バッチ終了後又はヒーターのライフ末期に、炭素材ヒーターより剥がすことで炭化珪素を回収すると良い。

炉内で最も高温である炭素材ヒーター表面では炭化珪素の反応が最も良く進むので、特に塊状の炭化珪素が形成されやすい。この塊状の炭化珪素は吸引によっては回収しにくいので、塊ごと炭素材ヒーターから剥がして回収することが効率的である。炭素材ヒーターから炭化珪素を剥がす作業は、シリコン単結晶の製造バッチが終了した際に毎回行っても良いし、ある程度塊が大きくなってからまとめて剥がしても良い。

10

【 0 0 3 6 】

炭素材ヒーターの表面はどんどん炭化珪素化し、炭素材ヒーターのスリットを形成している炭素部分がどんどん減肉していくので、最終的にはヒーターとしての性能を満たさなくなってしまう。そのヒーターライフの最後の時にまとめて炭化珪素を剥がしても良い。

【 0 0 3 7 】

なお、炭化珪素の塊はスクレーパーで剥がしても良いし、ハンマーでたたくことにより剥がしても良い。工具の材質は金属やセラミックなど最適なものを用いればよい。

【 0 0 3 8 】

(工程 3 : 回収した炭化珪素の分類等)

以上の方法で形成、回収された炭化珪素を分類し、粉碎することにより所望の特性を持つ炭化珪素粉にすることができる。分類の仕方や粉碎方法等は、炭化珪素の用途等に応じて適宜決定することができる。

20

回収された炭化珪素は、例えばC Z単結晶引上げ装置内で生成されたものの場合、この炉内部品は一般に炭素、シリコン、石英からなり、元素としてはC、Si、Oだけである。シリコン原料はもちろん半導体グレードの高純度である。石英ルツボもシリコンメルトと接する内側に純度の高い合成石英材を用いることが多く、高純度が保たれている。炉内部品に多用される炭素部材は高温処理によって純化処理してあり高純度である。炉内にはこのほか不活性ガスがあるだけなので、その他の不純物はきわめて低濃度である。

30

【 0 0 3 9 】

特に炭化珪素製造に用いられる植物由来のピッチ系炭素やフェノール樹脂由来の原料を用いる従来の一般的な方法では除去し難い窒素を、本発明では非常に低濃度に保つことができ、その窒素含有量を例えば0.02質量%以下とすることが可能である。

【 0 0 4 0 】

そして、ここで得られた炭化珪素は比較的低温で反応してできたものであるため、結晶系が3C型(型)であるものが主である。しかも、前述したように純度の良い原材料のみを用いることができ、強制的に反応させることなく時間を掛けて成長させることができるため、Si:Cの比率がほぼ1:1である良質で高純度の炭化珪素が得られる。これらを所望のサイズに砕いたものは、研磨剤などに用いることはもちろん、炭化珪素半導体単結晶製造用の原料や種結晶など超高級グレードとして用いることが可能である。

40

【 0 0 4 1 】

以上のような本発明の炭化珪素の製造方法であれば、炭化珪素を単独で製造するのではなく、シリコン単結晶製造の副生成物として炭化珪素を製造することができるので、全体的に見ると、炭化珪素製造に伴うコスト、エネルギーを極めて低減することができる。

【 実施例 】

【 0 0 4 2 】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1)

50

図1に示す本発明の炭化珪素の製造方法を実施した。図2に示したCZ単結晶引上げ装置1を用いてシリコン単結晶を育成した。

なお、炭素材ヒーターには黒鉛材で形成した外径約800mmのヒーターを用いた。また、水冷されたメインチャンバより内側には、熱口を抑えるために炭素繊維で形成された断熱材(ヒートシールド)を配置し、断熱材の内側は断熱材の劣化を防止するため、薄い黒鉛材(インナーシールド)で覆っている。また、黒鉛ヒーターの上部には、アップーシールド断熱材およびその表面のアップーシールドを、ヒートシールドやインナーシールドからせり出すように配置した。

シリコンメルトを収容する容器としては、容器外側が黒鉛ルツボ(内径が約660mm)であり、容器内側には、天然石英の内側に合成石英を形成した石英ルツボからなるルツボを用いた。

【0043】

さらに、シリコン単結晶引上げ時には、不活性ガスとしてガス導入口からArガスを流した。この流量は50-200l/minの範囲とした。この不活性ガスはガス整流筒とシリコン単結晶の間を通過してシリコンメルトの表面上に導かれている。そして、不活性ガスはシリコンメルト直上に配置した遮熱部材とシリコンメルト表面によって形成されるガス誘導経路を通じて流れ、更にルツボ内壁部と遮熱部材外側とによって形成される誘導路を通じてルツボ外へと排出される。その後、不活性ガスは黒鉛ヒーターへと導かれ、メインチャンバの下部にあるガス流出口から真空ポンプにより不活性ガスを強制排気している。この時、炉内の圧力が50-300hPaになるように真空ポンプの排気能力を調整した。

【0044】

従ってルツボから排出されたSiOを含んだガスは、黒鉛ルツボの外壁とアップーシールドの下部及びインナーシールドの内壁部によって形成されたガス誘導経路をガス流出口に向かって流れていく。この黒鉛ルツボ、アップーシールド、インナーシールドによって形成されたガス誘導経路内には黒鉛ヒーターがあるので、ここで炭化珪素化反応が起こる。最も高温であるヒーターで炭化珪素化反応が最も良く起こるが、その周囲の黒鉛ルツボの外壁やアップーシールドの下部及びインナーシールドの内壁部でも炭化珪素化反応は起こっている。

【0045】

以上のような条件で直径が約200mmであるシリコン単結晶を育成した。シリコン単結晶は1バッチで1本又は複数本育成した。

そして実際に、シリコン単結晶製造の際、副次的に、黒鉛ヒーター、黒鉛ルツボ、インナーシールド、アップーシールドなどの黒鉛部材の表面に炭化珪素を形成することができた。

バッチが終了するたびに、この副次的な炭化珪素を真空掃除機によって回収することにより、炭化珪素を得ることができた。

シリコン単結晶の製造と併せて炭化珪素を製造することができるのでコストやエネルギーを低減することができた。

【0046】

次に、本発明により得られた炭化珪素を分析した。

まず、回収された炭化珪素粉を顕微ラマン解析したところ、 795 cm^{-1} に急峻なピークが見られた。また得られた粉は非常にきれいな黄色をしており、非常に高純度な3C型(型)の炭化珪素が得られた。

また酸素分析装置(LECO社製、商品名:TC436)を用いて、酸素分析を行ったところ、酸素の含有量は0.1質量%以下、窒素の含有量は0.00質量%であった。従来のように、フェノール樹脂を用いて製造された炭化珪素の窒素含有量は0.2質量%程度であるので、本発明による炭化珪素の窒素含有量が非常に低いことがわかる。元素比は(Si:C=1:1.00)であり、非常に結晶性の良い物であった。

【0047】

(実施例2)

実施例1と同様の製造バッチを繰り返した。これにより黒鉛ヒーターの炭化珪素化が進行し、スリットを形成している黒鉛部分がどんどん減肉し、黒鉛ヒーターとしての性能を満たさなくなるまで炭化珪素の塊を形成した。

そしてヒーターライフの終了した黒鉛ヒーターに堆積していた炭化珪素を黒鉛ヒーターから剥がすことにより回収した。これにより回収された黄緑色の炭化珪素結晶は約3.1kgであった。

【0048】

また、得られた黄緑色の炭化珪素の一部を削りとり、X線回折法及び固体NMRにより分析した。その結果、結晶系は3C型(型)であった。また図3に固体NMRによるピークを示す。なお、比較のため、従来法による市販品の炭化珪素粉についても固体NMRにより分析し、その結果を図3に併せて示す。図3の横軸は13C核の状態を示す指標である「ケミカルシフト」表示であり、縦軸は各状態の13Cの存在量に応じた信号強度を示す。実施例2は13C核の状態が単一に近いので、市販品より信号強度が大きく検出されている。

この図3から分かるように、本発明の炭化珪素は、6H型など結晶系が混在している市販の炭化珪素粉に比較してピークが鋭く結晶性が良いことがわかる。

【0049】

また酸素分析装置(LECO社製、商品名:TC436)を用いて、酸素分析を行ったところ、酸素の含有量は0.2質量%以下、窒素の含有量は0.01質量%であった。元素比は(Si:C=1:0.99)であり、非常に結晶性の良い物であった。

更にICP発光分析に供したところ、種々の元素の含有量について表1に示す結果が得られた。表1に示すように、Caが0.1ppm、その他Fe等は0.1ppm未満であり、不純物の割合が極めて少なく、非常に高純度の炭化珪素が得られたことが判る。

【0050】

【表1】

分析元素	測定値 (ppm)
Fe	<0.1
Cr	<0.1
Ni	<0.1
Al	<0.1
Ti	<0.1
Cu	<0.1
Na	<0.1
Zn	<0.1
Ca	0.1
Zr	<0.1
Mg	<0.1
B	<0.1

【0051】

さらに、実施例1や実施例2で製造した炭化珪素粉の利用を試みた。

まず、得られた炭化珪素粉末100質量部と有機バインダとしてメチルセルローズ(商品名:メトローズ、信越化学工業株式会社製)3質量部とを遊星型ボールミルP-4型(登録商標)(フリッチュジャパン株式会社製の粉碎混合機)の容器に入れ、室温にて一時間混合を行った。得られた混合粉に水20質量部を加え、混合物をプラネタリーミキサー(登録商標)(井上製作所株式会社製の混合機)に投入し、室温にて一時間攪拌して坯土

を得た。その後、該坯土を105 で5時間に渡って加熱し水分を蒸発させ、粉末状の原料組成物を得た。

【0052】

この原料組成物を金型に入れ、100 kgf/cm²の圧力にて5分間プレスを行い、直径110 mm×厚さ82 mmの円筒状の成形物を得た。さらにこの成形物をゴム型に入れ、CIP成形機のDr. CIP（登録商標）（株式会社神戸製鋼所製）により2000 kgf/cm²の圧力にて1時間プレスを行った。CIP成形後の寸法は直径108 mm×厚さ80 mmであった。

【0053】

こうして得られた成形物を、窒素ガス雰囲気下、1000 まで加熱し、冷却したところ、実質的に炭素、珪素及び酸素からなる黒色の無機成形物を得た。この無機成形物の寸法は直径108 mm×厚さ80 mmであり、形状は加熱処理前とほとんど同じ形状であった。

次に、この無機成形物をアルゴンガス雰囲気下で加熱して2000 まで昇温し、その2000 において加熱した後に冷却したところ、緑色の炭化珪素成形物を得た。この炭化珪素成形物の寸法は直径108 mm×厚さ80 mmであり、形状は上記無機成形物とほとんど同じ形状であった。

そして、この炭化珪素成形物を、昇華法を用いた炭化珪素育成用の原料として用いたところ、単結晶を製造することが出来た。

【0054】

一方、このような本発明で得られた炭化珪素粉の利用例に対して、代わりに市販の炭化珪素粉末（商品名：シナノランダム、信濃電気精錬株式会社製）を使用し、それ以外は上記方法と同様にして原料組成物を調製し、これをプレス成形し、そしてCIP成形に供した後、脱脂、焼成を行ったところ、微粉末状態であり、形状は保持していなかった。

【0055】

（比較例）

特許文献5に記載の従来製の炭化珪素を製造した。

テトラメチルテトラピニルシクロテトラシロキサン（信越化学工業株式会社製LS-8670）にメチル水素シロキサン（信越化学工業株式会社製KF-99）及び塩化白金酸触媒（塩化白金酸1%溶液）の混合物をトルエンに溶解した溶液に膨張黒鉛を加えて、真空オーブン中100 で約30分乾燥後、大気中300 で1時間加熱硬化した。このものをアルゴン気流中で、約300 K/hrの昇温速度で1600 まで昇温して、1時間保持後、約200 K/hrの速度で冷却したところ、灰白色を呈する生成物を得た。

【0056】

このように、従来法では、炭化珪素の製造のための専用の処理工程が必要になり、本発明よりもコストやエネルギーを要してしまう。

また、本来、高純度の3C型（型）の炭化珪素は黄色であるが、比較例で得られた炭化珪素が灰白色であるということは酸素が残存していることを示唆している。従って実施例1、実施例2のような本発明によって得られた炭化珪素の方が優れた品質であることが明確である。

【0057】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0058】

特に実施形態および実施例ではシリコン単結晶を育成する場合について説明したが、本発明は単結晶製造に限定されるものではない。太陽電池用など類似の装置構成にて多結晶を育成する場合にも、シリコン単結晶を育成した場合と同様の炭化珪素を製造することができ、この場合も本発明の技術的範囲に含まれる。

【符号の説明】

10

20

30

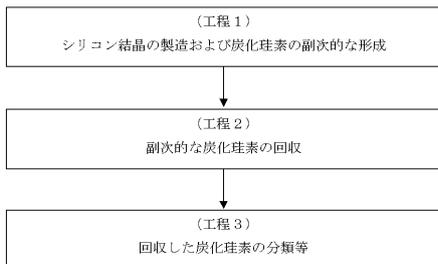
40

50

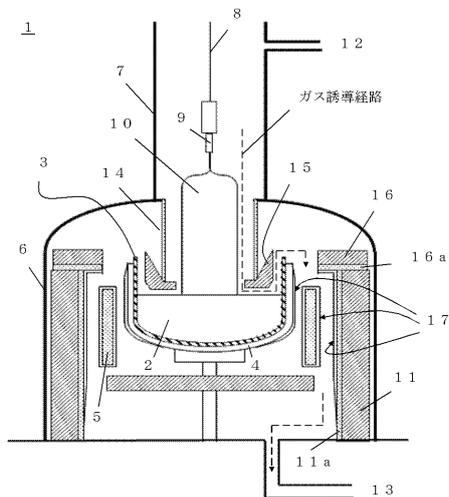
【0059】

- 1 ... CZ単結晶引き上げ装置、 2 ... シリコンメルト、 3 ... 石英ルツボ、
- 4 ... 黒鉛ルツボ、 5 ... 炭素材ヒーター、 6 ... メインチャンバ、
- 7 ... 引き上げチャンバ、 8 ... 引き上げワイヤ、 9 ... 種結晶、 10 ... シリコン単結晶、
- 11 ... ヒートシールド、 11 a ... インナーシールド、 12 ... ガス導入口、
- 13 ... ガス流出口、 14 ... ガス整流筒、 15 ... 遮熱部材、
- 16 ... アッパーシールド断熱材、 16 a ... アッパーシールド、
- 17 ... 副次的に形成された炭化珪素。

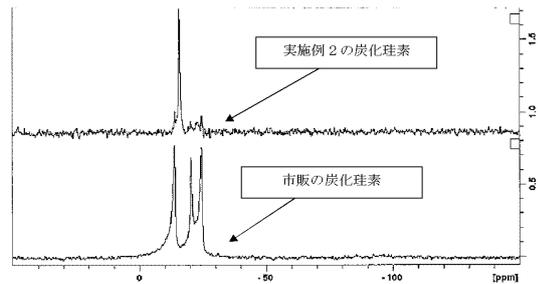
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 松本 克
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 白河工場内
- (72)発明者 青木 良隆
群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
- (72)発明者 松井 智波
群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開2008-087997(JP,A)
特開2011-032109(JP,A)
特開2003-002780(JP,A)
特開2010-042955(JP,A)
特開2012-012271(JP,A)
Tetsuo FUKUDA et al., A Czochralski silicon growth technique which reduces carbon to the order of 10¹⁴ per cubic centimete, Journal of the Electrochemical Society, 1994年 8月, Vol.141, No.8, pp.2216-2220

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/36
C30B 29/36
CAplus(STN)
WPI
Science Direct
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CiNii