

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6077193号  
(P6077193)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl.

F I

<b>CO1B 33/021</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B 33/021	
<b>CO1B 21/068</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B 21/068	D
<b>B24B 55/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B24B 55/08	Z
<b>B24B 27/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B24B 27/06	H
<b>B24D 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B24B 27/06	D

請求項の数 11 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-559451 (P2016-559451)  
 (86) (22) 出願日 平成28年4月11日(2016.4.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/061653  
 審査請求日 平成28年9月27日(2016.9.27)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-86286 (P2015-86286)  
 (32) 優先日 平成27年4月20日(2015.4.20)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000133685  
 株式会社TKX  
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号  
 (73) 特許権者 514168843  
 地方独立行政法人京都市産業技術研究所  
 京都府京都市下京区中堂寺粟田町91番地  
 (74) 代理人 100094248  
 弁理士 楠本 高義  
 (74) 代理人 100185454  
 弁理士 三雲 悟志  
 (72) 発明者 池内 正彦  
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号  
 (72) 発明者 下司 辰郎  
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン微粉末の製造方法、及び窒化シリコン微粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコンインゴット及びワイヤー外周面に砥粒が固着された固定砥粒ワイヤーソーと、  
 シリコンインゴット取付用の、水酸化アルミニウムの粉末または水酸化マグネシウムの粉  
 末をバインダー樹脂で固めて形成された固定板と、を準備する準備工程と、

前記固定板に、前記シリコンインゴットを固定する固定工程と、

前記固定砥粒ワイヤーソーを用い、前記シリコンインゴットをスライスし、前記シリ  
 コンインゴットを切断するときに、前記固定板の一部を切削し、その時の切削熱による固定  
 板内のバインダー樹脂の軟化あるいは燃焼を、前記水酸化アルミニウムまたは前記水酸化  
 マグネシウムの脱水分解による吸熱反応と前記脱水分解により生成される水の蒸発熱と、  
 により防ぐスライス工程と、

前記スライス工程で発生するシリコン切削屑を含むスラリーを回収するスラリー回収工  
 程と、

前記スラリーから前記シリコン切削屑を含むケーキを固液分離手段により分離して取り  
 出す固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られたケーキを洗浄液で洗浄する洗浄工程と、

前記洗浄工程後に固液分離して得られた固形分を、乾燥手段にて乾燥する乾燥工程と、  
 を備えるシリコン微粉末の製造方法。

【請求項2】

前記固定砥粒ワイヤーソーの外周面に固着された前記砥粒の平均粒径が1～25μmで

あり、砥粒密度が $1500 \sim 3000$ 個/ $\text{mm}^2$ であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン微粉末の製造方法。

【請求項3】

前記固定砥粒ワイヤーソーが、レジンボンドワイヤーソーであることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン微粉末の製造方法。

【請求項4】

前記シリコンインゴットを切削するときのインゴット送り速度が $0.1 \sim 1.0$ mm/分であり、前記固定板を切削するときのインゴット送り速度が $0.05 \sim 0.5$ mm/分であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のシリコン微粉末の製造方法。

【請求項5】

前記洗浄工程は前記固液分離工程で得られたケーキを第1の洗浄液で洗浄し、その後第2の洗浄液で洗浄することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のシリコン微粉末の製造方法。

【請求項6】

前記第1の洗浄液は $1 \sim 40$ 重量%の硫酸を含む硫酸水溶液であり、前記固液分離工程で得られたケーキを、 $50 \sim 90$ に加熱した該硫酸水溶液にて、 $20 \sim 60$ 分浸漬撈拌しながら洗浄することを特徴とする請求項5に記載のシリコン微粉末の製造方法。

【請求項7】

前記第2の洗浄液は、 $0.5 \sim 10$ 重量%のフッ酸を含むフッ酸水溶液であり、前記第1の洗浄液で洗浄され固液分離されて取り出されたケーキを、該フッ酸水溶液にて $5 \sim 30$ 分浸漬して洗浄することを特徴とする請求項5又は6に記載のシリコン微粉末の製造方法。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載のシリコン微粉末の製造方法により、鱗片状シリコン微粉末を得ることを特徴とするシリコン微粉末の製造方法。

【請求項9】

請求項8に記載のシリコン微粉末の製造方法により、比表面積が $10 \sim 50$   $\text{m}^2/\text{g}$ の鱗片状シリコン微粉末を得ることを特徴とするシリコン微粉末の製造方法。

【請求項10】

請求項8または9に記載のシリコン微粉末の製造方法により、鱗片状シリコン微粉末を得て、前記鱗片状シリコン微粉末を、 $0.3 \sim 0.7$   $\text{g}/\text{cm}^3$ の嵩密度で容器に押圧することなく載上して窒化炉内に載置し、直接窒化法で窒化することを特徴とする窒化シリコン微粉末の製造方法。

【請求項11】

請求項10に記載の窒化シリコン微粉末の製造方法により、比表面積が $1 \sim 10$   $\text{m}^2/\text{g}$ である窒化シリコン微粉末を得ることを特徴とする窒化シリコン微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高純度シリコン微粉末の製造方法、高純度窒化シリコン微粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、シリコン微粉末は電子材料として注目されている。またシリコン微粉末は高価であるため、高純度シリコンインゴットを切削する際の、切削屑をシリコン微粉末として再生し利用する試みがなされている。

【0003】

このような事情から、特許文献1には、予め砥粒が固着された固定砥粒ワイヤーと、被加工物（切削すべきシリコンインゴット）を支持して固定砥粒ワイヤーに押し当てる支持ユニットと、研磨剤が非含有のクーラント液を供給するクーラント液供給ユニットと、を

10

20

30

40

50

備えた切削又は磨砕装置を用いたシリコン切削屑の微細加工方法が記載されている。その微細加工方法によれば、上記切削又は磨砕装置を用いて、シリコンインゴットを切削した後の切削屑を、研磨剤が未含有のクーラント液とともにスラリーとして回収し、そのスラリーから遠心分離機やフィルタープレス機などの固液分離手段を用いて、サブミクロンオーダーのシリコン微粉末として取り出すことが記載されている。

このような切削又は磨砕装置を用いて、シリコン微粉末を取り出すとき、スラリーに金属等の不純物が混入し、高純度のシリコン微粉末を得ることを難しくする。金属等の混入は、例えば、固定砥粒ワイヤーのNi電着ダイヤモンド砥粒からのNiやワイヤー母線のFe、Crなどの混入、クーラント液に接する装置経路からの混入、シリコンインゴットを固定する固定板の切削屑の混入、などが考えられる。また、これらの不純物の除去を純水だけで行うと、膨大な量の純水が必要となり、コスト高となるばかりでなく、純水に難溶な金属化合物の除去は困難である。

10

【0004】

また、特許文献2には、半導体工場のバックグラインド工程から発生したシリコン切削屑を、ボールミルや湿式ジェットミルなどの機械的破碎手段を用いて微細化して、D50が0.35 $\mu$ m~1.1 $\mu$ m程度のシリコン微粉末を取り出し、その微粉末を窒化して窒化シリコン微粉末を得ることが記載されている。しかしながらボールミルや湿式ジェットミルなどの機械的破碎手段を用いる微細化加工は、生産コストが高くなるため、大量生産には不適當である。

【0005】

20

特許文献3には、単結晶金属シリコンの円筒研削によって発生する金属シリコンスラッジを乾燥して得た平均粒径2.9 $\mu$ mの金属シリコンを出発原料として、1450、常圧のバッチ炉で160時間窒化して窒化ケイ素インゴットを製造している。製造した窒化ケイ素のインゴットをジョークラッシャーとアルミナロールダブルロールクラッシャーで粗粉碎し、振動ミル又はジェットミルにより粉碎して、離型剤用窒化ケイ素粉末を調整していることが記されている。この窒化ケイ素粉末の粒径はD50で1.6 $\mu$ m~3.0 $\mu$ mの範囲であれば、離型剤の剥がれる割合が少なく好ましいとしている。しかし、このような機械的に粉碎する方法は、量産プロセスとしてコスト高になるという問題がある。

【0006】

さらに、非特許文献1には、金属シリコン粉末を直接窒化法で窒化して得られる窒化ケイ素粉末のコスト解析例が示されている。その表によれば、窒化ケイ素集合体の粗粉碎費と微粉碎費の割合はそれぞれ29.2%と28.4%であり、その和は57.6%と約6割に達する。このことから、この粉碎工程の削減が、量産におけるコスト低減の重要な因子であることがわかる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開WO2013/047678号

【特許文献2】特開2011-51856号公報

【特許文献3】特開2013-71864号公報

40

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】川崎卓、直接窒化法による窒化ケイ素粉末の経済性について、協会誌「セラミックス」、日本、日本セラミックス協会、35巻、2000年第11月号、p919-922

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記した従来の問題点を改善し、簡易な処理工程の下で効率的に且つ経済的に有利な状態で、シリコン切削屑を回収し、そのシリコン切削屑を用いて機械的破

50

砕を行うことなく、採取できる高純度のシリコン微粉末と、その製造法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、シリコンインゴット及びワイヤー外周面に砥粒が固着された固定砥粒ワイヤーソーを準備する準備工程と、シリコンインゴット取用の固定板に、前記シリコンインゴットを固定する固定工程と、前記固定砥粒ワイヤーソーを用い、前記シリコンインゴットをスライスするスライス工程と、前記スライス工程で発生するシリコン切削屑を含むスラリーを回収するスラリー回収工程と、前記スラリーからシリコン切削屑を含むケーキを固液分離手段により分離して取り出す固液分離工程と、前記固液分離工程で得られたケーキを洗浄液で洗浄する洗浄工程と、前記洗浄工程後に固液分離して得られた固形分を、乾燥手段にて乾燥する乾燥工程と、を備えたことを特徴とする。

10

【0011】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、前記固定板が水酸化アルミニウム粒子または水酸化マグネシウム粒子を含むことを特徴とする。

【0012】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、前記固定砥粒ワイヤーソーの外周面に固着された前記砥粒の平均粒径が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、砥粒密度が $1500 \sim 3000 \text{個}/\text{m}^2$ であることを特徴とする。

【0013】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、前記固定砥粒ワイヤーソーがレジンボンドワイヤーソーであることを特徴とする。

20

【0014】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、前記シリコンインゴットを切削するときのインゴット送り速度が $0.1 \sim 1.0 \text{mm}/\text{分}$ であり、前記固定板を切削するときのインゴット送り速度が $0.05 \sim 0.5 \text{mm}/\text{分}$ であることを特徴とする。

【0015】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、前記洗浄工程は前記固液分離工程で得られたケーキを第1の洗浄液で洗浄し、その後第2の洗浄液で洗浄することを特徴とする

【0016】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、前記第1の洗浄液は $5 \sim 40$ 重量%の硫酸を含む硫酸水溶液であり、前記固液分離工程で得られたケーキを、 $50 \sim 90$ に加熱した該硫酸水溶液にて、 $20 \text{分} \sim 60 \text{分}$ 浸漬しながら洗浄することを特徴とする。

30

【0017】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、前記第2の洗浄液は、 $0.5 \sim 10$ 重量%のフッ酸を含むフッ酸水溶液であり、前記第1の洗浄液で洗浄され固液分離されて取り出されたケーキを、該フッ酸水溶液にて $5 \text{分} \sim 30 \text{分}$ 浸漬して洗浄することを特徴とする。

【0018】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、鱗片状シリコン微粉末を得ることを特徴とする。

40

【0019】

本発明に係るシリコン微粉末の製造方法は、比表面積が $10 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ の鱗片状シリコン微粉末を得ることを特徴とする。

【0020】

本発明に係る窒化シリコン微粉末の製造方法は、シリコン微粉末の製造方法によりシリコン微粉末を得て、シリコン微粉末を $0.3 \sim 0.7 \text{g}/\text{cm}^3$ の嵩密度で容器に押圧することなく載上して窒化炉内に載置し、直接窒化法で窒化することを特徴とする。

【0021】

本発明に係る窒化シリコン微粉末の製造方法は、比表面積が $1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ の窒化シリコン微粉末を得ることを特徴とする。

50

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明によれば、固定砥粒ワイヤーでシリコンインゴットをスライス加工した後のスラリーを回収して所定の処理をすることにより、機械的破碎手段による微細化を行わずに、鱗片状の形状を有し、サブミクロン～ミクロンオーダーの高純度シリコン微粉末を取り出すことができる。そのため高純度シリコン微粉末の生産コストを低く抑えられ、大量生産が可能となる。

更に、上記の高純度シリコン微粉末を用いて、所定の条件下で加熱して窒化することにより、従来のような窒化シリコン粒子が凝集しインゴットを形成するという事無しに、微粉末となるため、従来の粉碎工程を経ずに、サブミクロン～ミクロンオーダーの高純度の窒化シリコン微粉末を製造することができる。このように、シリコン粉末の製造にも、窒化シリコン微粉末の製造にも、従来用いられてきたボールミルやジェットミルのような機械的粉碎工程は必要ないため、高純度の窒化シリコン微粉末の生産コストを低く抑えられ、大量生産が可能となる。あるいは生産性の観点から機械的破碎手段が必要な場合であっても、粉碎時間の大幅な短縮が可能となり、粉碎動力も軽減できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0023】

【図1】本発明に使用するインゴットスライス装置の正面視模式図である

【図2】本発明に使用するインゴットスライス装置の斜視模式図である。

【図3】本発明に使用する固定砥粒ワイヤーソーの縦断面模式図である。

【図4】2台のインゴットスライス装置によりシリコンインゴットがスライスされて得られるスラリーの回収工程、固液分離工程、クーラント液の再生クーラント供給ラインを示す工程フロー図である。

【図5】スラリー回収して固液分離したケーキを、洗浄工程(S03)＜硫酸洗浄実施、フッ素洗浄実施、純水洗浄実施＞、乾燥工程(S04)を経て高純度のシリコン微粉末を得ることを示す工程フロー図である。

【図6】図5の洗浄工程(S03)、乾燥工程(S04)を経て得られる高純度のシリコン微粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察像である。

【図7】本発明に使用する水酸化アルミニウム粒子を含む固定板の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察像である。

【図8】スラリー回収して固液分離したケーキを、洗浄工程＜硫酸洗浄未実施、フッ酸洗浄未実施、純水洗浄のみ実施＞、乾燥工程を経てシリコン微粉末を得ることを示す工程フロー図である。

【図9】スラリー回収して固液分離したケーキを、洗浄工程＜硫酸洗浄実施、フッ酸洗浄未実施、純水洗浄実施＞、乾燥工程を経てシリコン微粉末を得ることを示す工程フロー図である。

【図10】図5の洗浄工程(S03)＜硫酸洗浄実施、フッ酸洗浄実施、純水洗浄実施＞、乾燥工程(S04)を経て得られるシリコン微粉末を、直接窒化法で窒化して得られる高純度窒化シリコン微粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察像である。

【図11】図8の洗浄工程＜硫酸洗浄未実施、フッ酸洗浄未実施、純水洗浄のみ実施＞、乾燥工程を経て得られるシリコン微粉末を、直接窒化法で窒化して得られる窒化シリコン微粉末の走査電子顕微鏡(SEM)による観察像である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0024】

次に、本発明の実施形態について、図面に基づいて詳細に説明する。

## 【0025】

図1を用いて、シリコンインゴット3のインゴットスライス装置1を説明する。

## 【0026】

固定砥粒ワイヤーソー2をシリコンインゴット3に押し当てて、シリコンウェハーを切り出す。図1に示すように、固定砥粒ワイヤーソー2は、正面視して2本のワイヤーソー

10

20

30

40

50

用のガイドローラ7を備えている。これらのガイドローラ7間には、固定砥粒ワイヤーソー2が互いに平行になるように一定のピッチで巻き掛けられている。これによりガイドローラ7間にワイヤー列が現出する。固定砥粒ワイヤーソー2は、図示しない繰出し装置のポピンから導出され、供給側のガイドローラ7を介して、各ガイドローラ7に掛け渡された後、導出側のガイドローラ7を介して図示しない巻取り装置のポピンに巻き取られる。また固定砥粒ワイヤーソー2は所定の張力になるように制御される。

#### 【0027】

シリコンインゴット3は接着剤層6の接着剤により固定板4に取り付けられ、図示しない昇降装置により鉛直方向に移動可能にされている。シリコンインゴット3を、ガイドローラ7間で複数列に巻きまわされた固定砥粒ワイヤーソー2のワイヤー列に移動、接近させる(矢印a方向)。シリコンインゴット3は、ワイヤー列に押し当てられ、切断加工される。クーラント液供給ユニット5からクーラント液を加工部に供給しながら切り進めることにより、シリコンインゴット3をスライス状に切断する。

10

シリコンインゴット3を確実に切断するため、シリコンインゴット3だけでなく、接着剤層6を経て固定板4の一部まで切削する。そのため、シリコン切削屑、固定板4の切削屑、接着剤層6の切削屑およびクーラント液は、クーラントタンク8に落下し、スラリーとして回収される。図2はシリコンインゴット3を切断するための固定砥粒ワイヤーソー2が、ガイドローラ7間で複数列に巻きまわされた状態を示すインゴットスライス装置1の斜視模式図である。

#### 【0028】

20

図3を用いて、固定砥粒ワイヤーソー2を説明する。図3は、固定砥粒ワイヤーソー2の縦断面模式図である。

#### 【0029】

図3に示すように固定砥粒ワイヤーソー2は、例えばピアノ線のような金属製芯線11の外周にダイヤモンドのような砥粒9をフェノール樹脂などの硬化により生成されたレジンボンド層(樹脂接着剤層)10を介して固着したレジンボンドワイヤーソーである。レジンボンドとしてはフェノール樹脂の他、例えばエポキシ樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂などの硬化ポリマー系樹脂を採用しても良い。砥粒9はダイヤモンド砥粒のほかジルコニア砥粒、立方晶系窒化硼素(CBN)砥粒、アルミナ砥粒、炭化ケイ素砥粒を用いても良い。さらにレジンボンド層10に無機粒子からなるフィラー(図示しない)を加えてもよい。固定砥粒ワイヤーソー2では、張力が大きいほど切削性能は向上するので、金属製芯線11の引張強度が大きいものほど好ましい。また疲労に対する強度も高いものが望ましい。従って、固定砥粒ワイヤーソー2としての金属製芯線11には、鋼線が好ましく用いられる。鋼線には、高炭素鋼、中炭素低合金鋼などの熱処理バネ鋼による線材、硬鋼線、ピアノ線やステンレス線、冷間圧鋼線やオイルテンパー線などの加工バネ鋼による線材、低合金鋼、中合金鋼や高合金鋼、マルエージング鋼などの高靱性・高疲労強度の鋼線材が挙げられる。

30

#### 【0030】

また固定砥粒ワイヤーソー2は金属製芯線11の外周にダイヤモンドのような砥粒9をろう材の溶融により生成された溶融固化層(図示しない)を介して固着したものでも良い。更に固定砥粒ワイヤーソー2は、電着法でニッケル膜(図示しない)などをワイヤー表面に析出させ、砥粒9をニッケル膜中などに埋設させて、固着させても良い。砥粒9はダイヤモンド砥粒のほかジルコニア砥粒、立方晶系窒化硼素(CBN)砥粒、アルミナ砥粒、炭化ケイ素砥粒を用いても良い。

40

固定砥粒ワイヤーソー2は、以上説明したように限定されるものではないが、より好ましくは本願出願人の出願による特開2014-133288号で開示するレジンボンドワイヤーソーが最適である。

#### 【0031】

固定砥粒ワイヤーソー2によるシリコンインゴット3のスライス加工において、ワイヤー直径を小さくして、カーフロス(切り代)を小さくすることが望ましいが、引張強度が

50

小さいと切削速度を上げることができないため、ワイヤー直径としては0.05～0.3 mmが好ましい。固定砥粒ワイヤーソー2の張力は14～40 Nが好ましい。また固定砥粒ワイヤーソー2の走行速度は700～1200 m/分が好ましい。固定砥粒ワイヤーソー2による加工メカニズムは、シリコンインゴット3を砥粒9で削り取るという切削メカニズムであるため、切削されたシリコン切削屑におけるシリコン微粒子がサブミクロン～ミクロンオーダーの微粒子とするには、ダイヤモンドなどの砥粒9の平均粒径は1～25 μmが好ましい。またワイヤーに対する粒度密度は1500～3000個/mm<sup>2</sup>であることが好ましい。レジンボンドワイヤーソーの場合、ニッケル膜により砥粒9を固着した固定砥粒ワイヤーソーに比べて、砥粒密度が高く、切削時の張力は低いため、シリコンインゴット切削面とレジンボンドワイヤーソーはソフトタッチの状態となり、切削粉が微細で、肉厚の薄い鱗片形状の微粒子となり、好ましい。

10

## 【0032】

インゴット送り速度は0.1～1.0 mm/分が好ましい。固定砥粒ワイヤーソー2は剛性が小さいため、シリコンインゴット3の切削時の切削抵抗により、たわみが発生する。そのため、シリコンインゴット3を確実に切断するためには、ワイヤーソーのたわみを考慮に入れ、シリコンインゴット3の固定板4の一部を切削する。このシリコンインゴット3を固定する固定板4の一部を切削するときには、インゴット送り速度を0.05～0.5 mm/分にすることが好ましい。

## 【0033】

シリコンインゴット3の素材としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等を採用することができる。シリコンインゴット3を取り付ける固定板4は、切削に伴うシリコンインゴット3と固定板4の昇温を防ぐため、吸熱性の良い水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)粉末をバインダー樹脂で固めたものが好ましい。また水酸化アルミニウムは、固定板4の一部まで切削した時に、その切削熱により、固定板内の樹脂が軟化あるいは燃焼しないように防止する役割を有する。すなわち、切削熱で固定板4が200 から350 に加熱されると、水酸化アルミニウムが脱水分解される。その時大きな吸熱反応(2.0 KJ/g)に伴って、水が生成される。この吸熱反応と水の蒸発熱により固定板内の樹脂の軟化及び燃焼を防ぐ。水酸化アルミニウムに代えて、水酸化マグネシウムでも良い。

20

## 【0034】

本発明に使用されるクーラント液としては、水溶性有機系(水溶性切削液)のクーラント液を使用することが好ましく、例えばポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等を混合した水を主成分とするクーラント液が用いられる。

30

## 【0035】

図4を用いて、スラリー回収工程(S01)と固液分離工程(S02)を説明する。図4は、2台のインゴットスライス装置1が配置されたスラリー回収工程及び固液分離工程のフロー図である。

## 【0036】

スラリー回収工程(S01)において、クーラントタンク8に、シリコン切削屑、固定板4の切削屑、接着剤層6の切削屑及びクーラント液を含むスラリーを蓄積し、取り出すことができる。スラリーには、固定板4の成分である水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)がスライスされて発生した切削粒子、バインダー樹脂や、他の金属成分(Al、Fe、Ca、K、Niなど)が含まれる。他の金属成分はクーラント液と接する流路から由来する。またスラリーには、シリコンインゴット3を固定板4に固定する接着剤層6の成分も含まれる。クーラントタンク8のスラリーを、移送ポンプ(図示しない)を用いて、クーラント液と共にスラリー受入槽12に移送する。更にスラリー受入槽12から次工程の固液分離工程(S02)にスラリーを移送するが、攪拌器15で攪拌してスラリー状態を均一化してシリコン切削粉の凝集を抑制する。

40

## 【0037】

50

固液分離工程（S02）において、スラリーから遠心分離機やフィルタープレスなどの固液分離手段（a）16を用いて、ほとんどのクーラント液を取り除き、シリコン切削屑と不純物（固定板4の切削屑、接着剤層6の切削屑及び他の金属成分）及びごく微量のクーラント液を含むケーキ18としてケーキ受け容器13に取り出す。取り除いたクーラント液はクーラント供給槽14に移送して、クーラント新液を追加し、攪拌器15で攪拌して混合状態を均一化し、再生する。更に再生されたクーラントは、再生クーラント供給ライン17を通して、インゴットスライス装置1に供給し、使用する。

【0038】

インゴットスライス装置1とクーラントタンク8を複数台配置し、スラリーを集約して回収しても良い。更にクーラント液も集約して回収し、再生させた後、複数のインゴットスライス装置1に供給することができる。インゴットスライス装置1を複数台配置しライン化することにより、スラリーの回収効率が向上する。

10

【0039】

次に、図5を用いて、洗浄工程（S03）と乾燥工程（S04）を説明する。洗浄工程（S03）は、シリコン切削屑を含むケーキを洗浄して、不純物を取り除き、更にシリコンの自然酸化被膜（ $\text{SiO}_2$ ）を取り除く工程である。乾燥工程（S04）は洗浄工程（S03）で洗浄され固液分離して取り出された固形分32を乾燥手段により乾燥させて、高純度シリコン微粉末を得る工程である。

【0040】

硫酸洗浄槽24の硫酸洗浄では、第1の洗浄液である硫酸水溶液を用いて、Al成分や、その他の硫酸と反応する金属成分を除去する。すなわち、硫酸洗浄槽24では、シリコン切削屑と不純物を含むケーキ18と、1～40重量%の硫酸水溶液とを1：10の重量比で混合し、恒温装置23で温度50～90 に保ちながら、洗浄時間20～60分で浸漬攪拌して洗浄を行う。恒温装置23での温度は、好ましくは50～80 に保つのがよい。これにより、Al成分は10,000ppm程度から40ppm程度に低減される。また他の金属成分も数十ppmから数～十数ppmに低減される。硫酸洗浄後も残る金属成分は、シリコン切削屑の表面に形成された自然酸化被膜（ $\text{SiO}_2$ ）に強く吸着した金属成分である。AlやFeの酸化物や水酸化物は $\text{SiO}_2$ よりも化学的に安定で、 $\text{Si-OH}$ 基と脱水縮合して、 $\text{Si-O-Al}$ のように自然酸化被膜中に取り込まれて、シリコン切削屑の表面の自然酸化被膜に強く吸着すると考えられている。

20

30

【0041】

フッ酸洗浄槽25のフッ酸洗浄では、第2の洗浄液であるフッ酸水溶液を用いて、自然酸化被膜に強く吸着した金属を、自然酸化被膜（ $\text{SiO}_2$ ）とともに除去する。ケーキ29の投入量を調整しながら攪拌器15で常時攪拌することで、HFガスなどの発生によりムース状の泡が拡大することを抑制する。硫酸水溶液による洗浄後、遠心分離機やフィルタープレスなどの固液分離手段（b）19により取り出されたケーキ29と、0.5～10重量%のフッ酸水溶液とを1：10の重量比で混合し、常温、洗浄時間5～30分浸漬攪拌して洗浄する。好ましくはフッ素水溶液による洗浄時間は5～20分とするのが良い。

【0042】

1回目純水洗浄槽26での純水洗浄を、フッ酸洗浄後、遠心分離機やフィルタープレスなどの固液分離手段（c）20により取り出されたケーキ30に対して、浸漬攪拌して実施する。ケーキ30には、微量フッ酸水溶液が付着し、表面に現れたシリコンがフッ酸水溶液中の水分と反応して溶けるため、フッ酸洗浄後5分以内に純水洗浄することが良い。好ましくはフッ酸洗浄後、1分以内に純水洗浄することが良い。

40

【0043】

2回目純水洗浄槽27での純水洗浄を、1回目の純水洗浄後に遠心分離機やフィルタープレスなどの固液分離手段（d）21により取り出されたケーキ31に対して、浸漬攪拌して実施する。2回目の純水洗浄後、固液分離手段（e）22により固液分離して固形分32を取り出す。1回の純水洗浄でも良いが、2回の純水洗浄で洗浄度を上げることが好

50



ましい。

【 0 0 4 4 】

乾燥工程 ( S 0 4 ) では、乾燥手段として気流乾燥機 2 8 を用いて、純水洗浄後に取り出された固形分 3 2 を乾燥させ、シリコン微粉末を得る。気流乾燥機 2 8 で乾燥させることにより、シリコン微粉末が塊になることなく、粉末の状態で採取できる。上記の洗浄工程と乾燥工程により、不純物が格段に少ない高純度の鱗片状シリコン微粉末を回収できる。尚、乾燥手段は気流乾燥機が好ましいが、それに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

窒化工程の一例である直接窒化法の例を説明する。

【 0 0 4 6 】

前記の乾燥工程で得られた鱗片状シリコン微粉末を原料とし、炭素 ( グラファイト ) 製、窒化シリコン製、アルミナ製あるいは窒化ホウ素製のポート、または、るつぼに押圧することなく載上して、雰囲気炉内に載置する。雰囲気炉内を真空引きした後、窒素ガス、水素ガス、アンモニアガスまたはそれらの混合ガスを窒化ガスとして炉内に流通させ、昇温する。窒化ガスと共に、アルゴンなどの希ガスを流通させてもよい。希ガスはアルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンからなるガス群より選択されるいずれか 1 種以上のガスを用いる。

窒化処理の温度プロファイルとしては、300 / 時の昇温速度で、1200 ~ 1400 の範囲で選択される所定温度 ( 最高温度 ) まで昇温する。その所定温度 ( 最高温度 ) で 10 ~ 100 時間保持する。保持後、300 / 時の降温速度で常温まで降温する。

この窒化処理で得られる窒化シリコンの粉末をほぐすことによって、不純物の少ない、サブミクロン ~ ミクロンオーダーの平均粒径を有する高純度の窒化シリコン微粉末を得ることができる。

【 実施例 1 】

【 0 0 4 7 】

以下、本発明について、実施例及び比較例により、更に、詳細に説明する。

【 0 0 4 8 】

< 実施例 1 , 2 , 比較例 1 , 2 >

図 4 の工程フローに従って、シリコンインゴット 3 をスライス加工する際に発生するスラリーからシリコン切削屑と不純物を含むケーキ 1 8 を取り出した。インゴットスライス装置 1 で、水酸化アルミニウムを含む固定板 4 に取り付けられたシリコンインゴット 3 をダイヤモンド砥粒 9 の平均粒径 10  $\mu\text{m}$ 、粒度密度 2300 個 /  $\text{mm}^2$  の固定砥粒ワイヤーソー 2 で、インゴット送り速度 0.5  $\text{mm}/\text{分}$  の条件下でスライス加工し、クーラントタンク 8 からスラリーを回収した。固定砥粒ワイヤーソー 2 は、レジンボンドワイヤーソーを用いた。回収したスラリーを遠心分離機で固液分離し、ケーキ 1 8 を取り出した。

更に図 5 の工程フローに従って処理し、シリコン切削屑と不純物を含むケーキ 1 8 から高純度シリコン微粉末を得た。洗浄工程 ( S 0 3 ) における硫酸洗浄は、シリコン切削屑と不純物を含むケーキ 1 8 と 25 重量 % の硫酸水溶液を 1 : 10 の重量比で混合し、温度 75、洗浄時間 60 分で浸漬攪拌して洗浄を行った。硫酸洗浄後、固液分離しケーキ 2 9 を取り出した。

フッ酸洗浄は、硫酸洗浄後に遠心分離機で固液分離して得られたケーキ 2 9 と 1.0 重量 % のフッ酸水溶液を 1 : 10 の重量比で混合し、常温、洗浄時間 20 分で浸漬攪拌して洗浄を行った。

フッ酸洗浄後、2 回の純水洗浄を行い、遠心分離機により固液分離し固形分 3 2 を取り出した。

更に乾燥工程 ( S 0 4 ) の気流乾燥器 2 8 で、固形分 3 2 を乾燥し、シリコン微粉末を得た。

上記の手順で得た高純度シリコン微粉末は、図 6 の SEM 観察像に示すように、その大きさが略 1  $\mu\text{m} \times ( 1 \sim 5 ) \mu\text{m} \times ( 0.07 \sim 0.09 ) \mu\text{m}$  の湾曲した鱗片状の形状を有することを確認した。シリコン微粉末が鱗片状の形状を有することは、固定砥粒でシ

10

20

30

40

50

リコンインゴットを削り取るという加工メカニズムによるものと推定される。従来このサイズのシリコン微粉末を得るには、ボールミルやジェットミルなどの機械的破碎手段による微細化が必要であったが、本発明によれば、機械的破碎無しに、固定砥粒ワイヤーソー2の切削屑から、サブミクロン～ミクロンオーダーの高純度な鱗片状シリコン微粉末を大量に製造できる。

【0049】

図7は、固定板4の切断面のSEM観察像を示している。図7から水酸化アルミニウムの粗い粒子の周りを樹脂が取り囲んで接着していることが分かる。この粗い水酸化アルミニウムの粒子が固定砥粒ワイヤーソー2のダイヤモンド砥粒で切削され、シリコン切削粉とともにスラリー中に混合される。水酸化アルミニウムを成分とする固定板4の切削条件として、インゴット送り速度をシリコンインゴット3のみを切削するときのインゴット送り速度よりも遅い0.05～0.5mm/分にすることで、水酸化アルミニウム切削粒子は高解像度のSEMでも存在が確認しにくい数十nm以下の微粒子となることを確認した。

【0050】

通常、水酸化アルミニウムと硫酸、塩酸、硝酸とはそれぞれ次式で表わされる反応式で反応して、それぞれの溶液中に溶解すると言われている。



しかし、本発明者らの水酸化アルミニウム粒子の酸溶解実験の結果、上記のいずれの酸の場合も、常温では水酸化アルミニウムは完全に溶解せず、白濁し、溶液の底部には水酸化アルミニウム粒子が沈殿した状態であった。一方、これらの白濁の液を50～90℃に加熱し20～60分加熱温度を保つと、硫酸の場合だけ、溶液底部の水酸化アルミニウム粒子は無くなり液中でコロイド状に白濁するか、または完全に透明になって水酸化アルミニウム粒子が溶解することを確認した。上記のように、水酸化アルミニウム粒子を硫酸で所定の条件で加熱することにより、水酸化アルミニウム粒子が完全に溶解した時だけでなく、溶液中でコロイド状に白濁するという状態で存在する時にも、固液分離手段により、液体分として分離されることを確認した。すなわち、フィルタプレスのろ布を通り抜けて液体分として分離されたり、遠心分離機の場合は液体側に漂って分離されると考えられる。

【0051】

表1は、上記の手順で得られたシリコン微粉末の金属の定量を、ICP発光分析装置により行った分析結果を示している。ICP発光分析装置は島津製作所製の高周波プラズマ発光分析装置ICPS-8000を使用した。

【0052】

【表1】

区分	洗浄工程	比表面積 BET(m <sup>2</sup> /g)	平均粒径 (μm)	不純物量(ppm)		
				Fe	Al	Ca
実施例1	25%wt硫酸 1%wtフッ酸	29.2	0.09	1	4	2
実施例2	25%wt硫酸 1%wtフッ酸	29.2	0.09	2	3	3
比較例1	純水洗浄のみ	32.3	0.08	28	17000	23
比較例2	25%wt硫酸 のみ	22.4	0.12	7	143	4

【0053】

実施例1、2は、図5の洗浄工程(S03)＜硫酸洗浄実施、フッ酸洗浄実施、純水洗浄実施＞、乾燥工程(S04)を経て得られた高純度の鱗片状シリコン微粉末をサンプル

10

20

30

40

50

として分析に用いた。

比較例 1 は、図 8 の洗浄工程<硫酸洗浄未実施、フッ酸洗浄未実施、純水洗浄のみ実施>、乾燥工程を経て得られたシリコン微粉末をサンプルとして分析に用いた。純水洗浄は、シリコン切削屑と不純物を含むケーキ 18 を純水で浸漬攪拌して洗浄を行った。

比較例 2 は、図 9 の洗浄工程<硫酸洗浄実施、フッ酸洗浄未実施、純水洗浄実施>、乾燥工程を経て得られたシリコン微粉末をサンプルとして分析に用いた。硫酸洗浄は、シリコン切削屑と不純物を含むケーキ 18 と、25 重量%の硫酸水溶液とを 1 : 10 の重量比で混合し、恒温装置 23 で温度 75 に保ちながら、洗浄時間 60 分で浸漬攪拌して洗浄を行った。

表 1 より、実施例 1, 2 は不純物の金属成分が数 ppm と低く抑えられており、分析に用いられたサンプルが不純物の少ない高純度シリコン微粉末であることを確認した。比較例 1 は、固定板 4 の材料成分である Al の他、Fe、Ca などの金属成分が残留している。さらに比較例 2 は、Fe、Ca などの含有成分は低い値になっているものの、固定板 4 の成分である Al が百数十 ppm 残留していることを示している。

#### 【0054】

<実施例 3、4、比較例 3、4>

実施例 1, 2 で得られた鱗片状シリコン微粉末を質量 3 g 取り、軽くほぐして、窒化処理の原料とし、ボート上に押圧することなく載上して、雰囲気炉内に載置し、直接窒化法で窒化し窒化シリコン微粉末を得た。雰囲気炉は高純度のアルミナ炉心管を用いた外熱式雰囲気炉を使用した。炉内を真空引きした後、窒素ガスを 300 ml / 分流通させながら 1350 まで 300 / 時の昇温速度で昇温した後、1350 で 80 時間保持した。その後、室温まで 300 / 時で除冷した。

表 2 は、上記の手順で得られた窒化シリコン微粉末の X 線回折装置による分析結果を表している。粉末 X 線回折装置は、(株)リガク製 Ultima IV を使用した。比表面積測定には日本ベル(株)製 BELSORP-mini を使用した。

#### 【0055】

#### 【表 2】

区分	洗浄工程	洗浄工程後の Si 微粒子の形状	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 含有量 (重量%)	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 含有量 (重量%)	未反応 Si (重量%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒径 ( $\mu$ m)	備考
実施例 3	25%wt 硫酸 1%wt フッ酸	鱗片状	31.9	68.1	0.01	10.1	0.17	針状結晶なし
実施例 4	25%wt 硫酸 1%wt フッ酸	鱗片状	21.4	77.3	1.24	10.1	0.17	針状結晶なし
比較例 3	純水洗浄のみ	鱗片状	61.6	35.5	2.89	5.74	0.30	針状結晶あり
比較例 4	25%wt 硫酸のみ	鱗片状	42.2	57.2	0.60	7.28	0.24	

#### 【0056】

実施例 3 は、実施例 1, 2 で得られた鱗片状シリコン微粉末を、上記の条件で窒化処理して得られた高純度の窒化シリコン微粉末をサンプルとして分析に用いた。また、実施例 4 は、実施例 1, 2 で得られた鱗片状シリコン微粉末を、上記の条件のうち 1350 の保持時間のみ 18 時間に変更した条件で窒化処理して得られた高純度の窒化シリコン微粉末をサンプルとして分析に用いた。すなわちこのサンプルは、図 5 の洗浄工程 (S03) <硫酸洗浄実施、フッ酸洗浄実施、純水洗浄実施> を経て得られた窒化シリコン微粉末である。

比較例 3 は、比較例 1 で得られたシリコン微粉末を、直接窒化法で窒化して得られた窒化シリコン微粉末をサンプルとして分析に用いた。すなわちこのサンプルは、図 8 の洗浄工程<硫酸洗浄未実施、フッ酸洗浄未実施、純水洗浄のみ実施> を経て得られた窒化シリコン微粉末である。

比較例 4 は、比較例 2 で得られたシリコン微粉末を、直接窒化法で窒化して得られた窒化シリコン微粉末をサンプルとして分析に用いた。すなわちこのサンプルは、図 9 の洗浄工程〈硫酸洗浄実施、フッ酸洗浄未実施、純水洗浄実施〉を経て得られた窒化シリコン微粉末である。

表 2 の実施例 3 から、未反応シリコンは微小であり、窒化反応は十分に進んでいることが分かる。また、図 10 の SEM 観察像に示すように、実施例 3 で得られた窒化シリコン微粉末は鱗片形状ではなく、サブミクロンの不定形微粒子であることが確認できた。また表 2 に記載されているように、比表面積は  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、比表面積から平均粒径を換算すると  $0.58 \text{ }\mu\text{m}$  であった。

【 0 0 5 7 】

この事実は、フッ酸洗浄後のシリコン微粒子は鱗片状の形状を有していたことから、窒化処理することにより鱗片状のシリコン微粒子が、不定形の窒化シリコン微粒子に離脱したものと推定される。これは、鱗片状の形状を有するシリコン微粒子の外周部分に多数の切り欠きが存在することから、この切り欠きを起点として、窒化時の熱応力でクラックが発生し、不定形の窒化シリコン微粒子に離脱するものと推定される。このことは、固定砥粒ワイヤーソー 2 によるシリコン切削屑から、所定の洗浄処理後、窒化処理することにより、サブミクロン～ミクロンオーダーの高純度の窒化シリコン微粉末を安価に大量生産可能にすることを示すものである。

【 0 0 5 8 】

比較例 3 から、未反応シリコンが多いことが確認できる。また図 11 の SEM 観察像から針状結晶の存在が確認できる。この窒化シリコン微粉末の原料は、純水洗浄のみ実施したシリコン切削屑を原料とし、シリコン切削屑中に金属などの不純物が残存している。この残存金属が作用して、針状結晶が成長したものと推定される。比較例 4 から、未反応シリコンの比率が多く、離型剤、焼結体の原料に適さないことが確認できる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 9 】

本発明によれば、シリコンインゴット 3 をスライス加工する際に発生するシリコン切削屑を、機械的破碎手段を用いることなく微細化して、高純度の鱗片状シリコン微粉末を得ることができる。このようなシリコン切削屑を由来とする鱗片状シリコン微粉末を出発原料として、離型剤用や焼結体用の高純度窒化シリコン微粉末、さらに 2 段階焼結による高純度窒化シリコンセラミックスの製造を低コストで実現できる。

【符号の説明】

【 0 0 6 0 】

2 : 固定砥粒ワイヤーソー

3 : シリコンインゴット

4 : 固定板

9 : 砥粒

18、29、30、31、32 : ケーキ

16、19、20、21、22 : 固液分離手段

28 : 気流乾燥機

【要約】

【課題】シリコンインゴットをスライス加工する際に発生するシリコンの切削屑から、ボールミルやジェットミルなどの機械的破碎手段を用いることなく、高純度の鱗片状シリコン微粉末の採取を可能とするシリコン微粉末の製造方法を提供する。更にその鱗片状シリコン微粉末を出発原料とする窒化シリコン微粉末の製造方法を提供する。

【解決手段】水酸化アルミニウムを含む固定板 4 に固定したシリコンインゴット 3 を、固定砥粒ワイヤーソー 2 で切断し、シリコン切削粉、不純物及びクーラント液を含むスラリーとして回収する。回収したスラリーを固液分離して、シリコン切削粉と不純物を含むケーキ 18 を取り出す。そのケーキ 18 を  $50 \sim 90$  に加熱した  $1 \sim 40$  重量%の硫酸を含む硫酸水溶液にて  $20 \sim 60$  分浸漬攪拌して洗浄する。

10

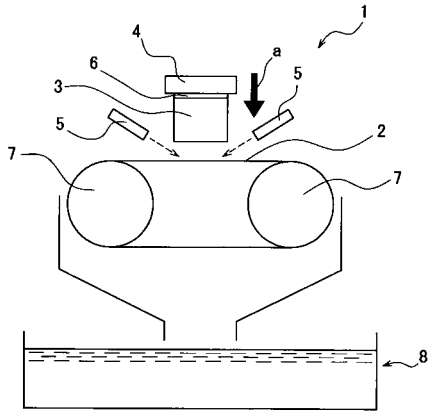
20

30

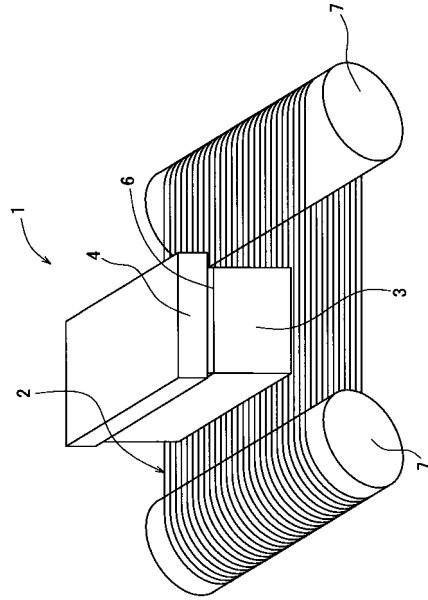
40

50

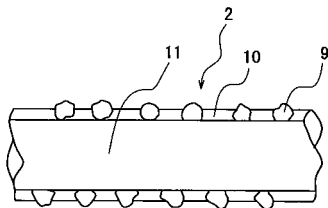
【図1】



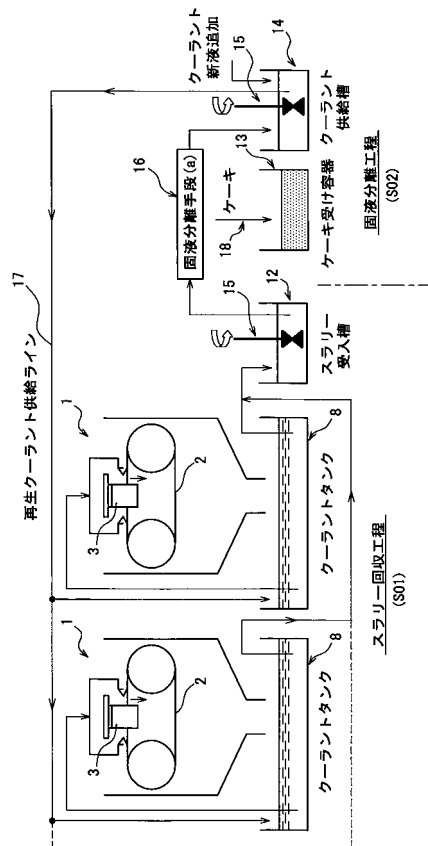
【図2】



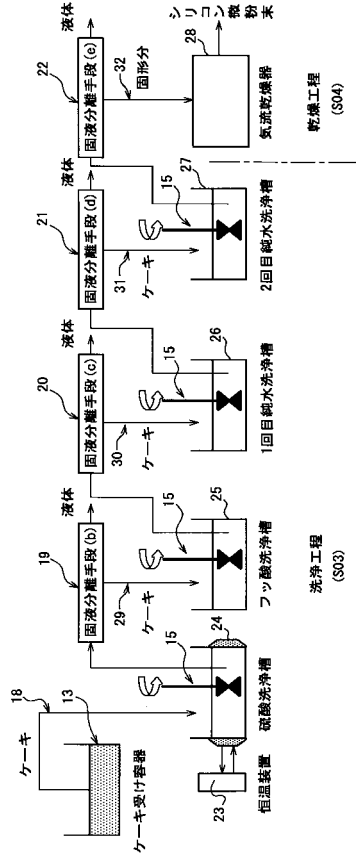
【図3】



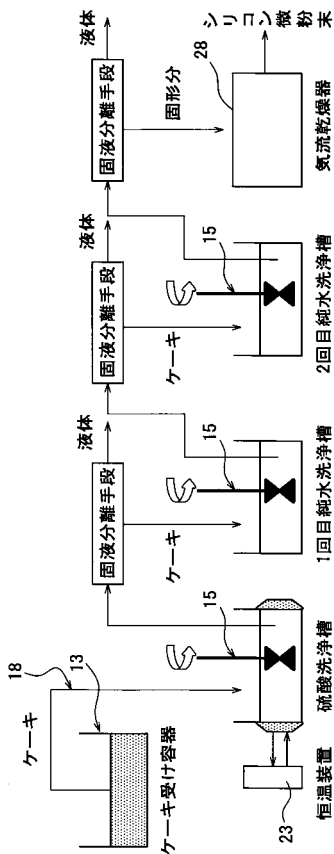
【図4】



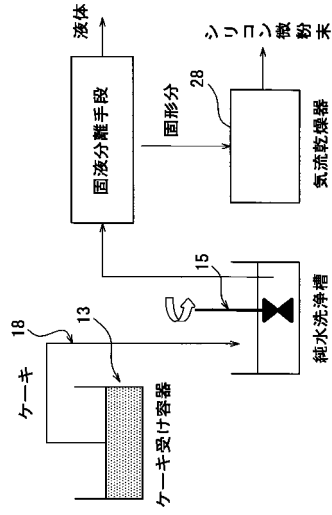
【 図 5 】



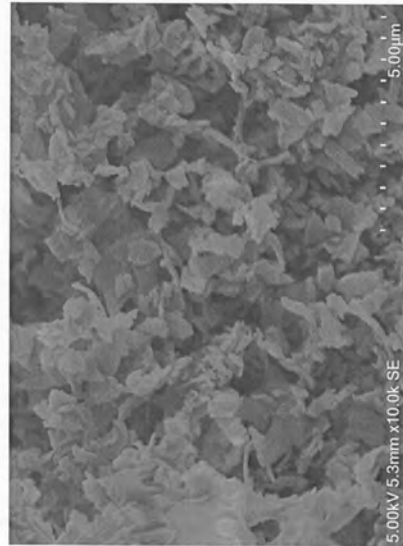
【 図 9 】



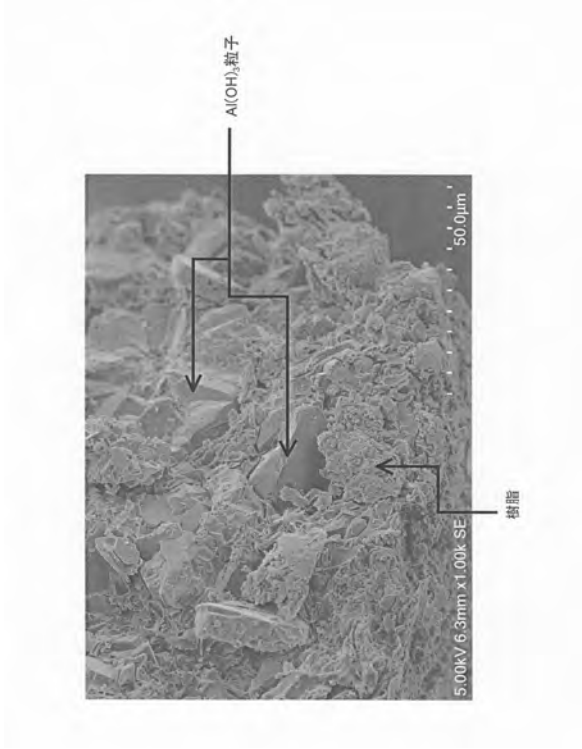
【 図 8 】



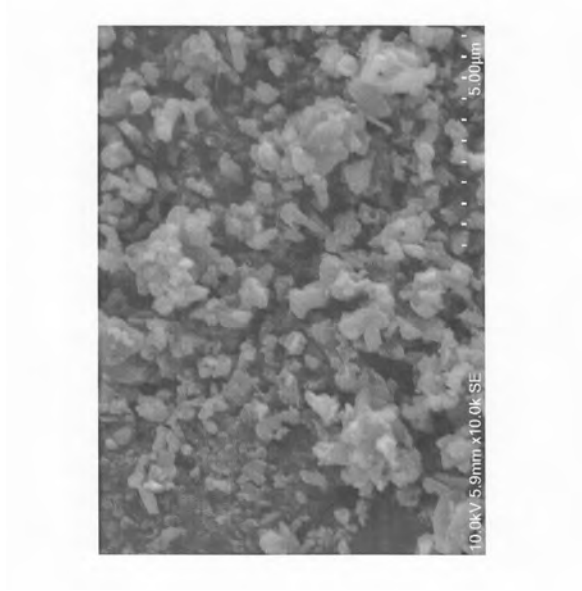
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 10 】



【 図 11 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 1 L 21/304 (2006.01) B 2 4 D 11/00 G  
 H 0 1 L 21/304 6 1 1 W

- (72)発明者 山本 豊大  
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号
- (72)発明者 川田 誠  
 大阪府大阪市天王寺区清水谷町5番16号
- (72)発明者 高石 大吾  
 京都府京都市下京区中堂寺粟田町91
- (72)発明者 稲田 博文  
 京都府京都市下京区中堂寺粟田町91
- (72)発明者 荒川 裕也  
 京都府京都市下京区中堂寺粟田町91
- (72)発明者 門野 純一郎  
 京都府京都市下京区中堂寺粟田町91
- (72)発明者 南 秀明  
 京都府京都市下京区中堂寺粟田町91

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開2012-111672(JP,A)  
 特開2012-20364(JP,A)  
 特開2007-180527(JP,A)  
 特開2014-133288(JP,A)  
 特開2000-263452(JP,A)  
 特開2013-187109(JP,A)  
 特開平4-114908(JP,A)  
 特開2012-56841(JP,A)  
 特開2007-136909(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3  
 B 0 8 B 3 / 0 0 - 3 / 1 4  
 B 2 4 B 3 / 0 0 - 3 / 6 0、  
 B 2 4 B 2 1 / 0 0 - 3 9 / 0 6  
 B 2 8 B 3 / 0 0 - 5 / 1 2  
 C 0 1 B 2 1 / 0 6 8

B 2 4 D 1 1 / 0 0  
 C 0 1 B 2 1 / 0 6 8