

明 細 書

発明の名称： 膨張黒鉛シート

技術分野

[0001] 本発明は膨張黒鉛シートに関し、更に詳しくは全不純物の極めて低い使用段階における膨張黒鉛シートに関する。

背景技術

[0002] 可撓性膨張黒鉛シート自体は従来からよく知られたものであり、この黒鉛シートは通常天然鱗片状黒鉛やキッシュ黒鉛等を陽極酸化又は酸（例えば農硫酸に例えば硝酸等を加えた混酸）に浸漬して酸化処理を施し、これを水洗、乾燥後、加熱膨張化処理を施して膨張化黒鉛を作製し、このようにして得られた膨張化黒鉛をプレス又はロールで圧縮成形して製造される。この膨張黒鉛シートは黒鉛の特徴である、耐薬品性、耐熱性、熱及び電気伝導性に優れているばかりでなく、可撓性及び圧縮復元性が大きく、しかも大きな異方性を有するという特徴があり、各種パッキング材、高温用断熱材、熱拡散材として広く使用されている。

[0003] しかしながら、上記膨張黒鉛シートは出発原料が天然の鱗片状黒鉛やキッシュ黒鉛であるためS iを始めその他F e、A l等の不純物が多量に含まれている。また濃硫酸をベースにした混酸の浸漬処理を経て製造されるため、硫黄化合物が多量に残留し、特にS含量が多いという大きな欠点がある。このため加熱や減圧、又はガス置換等の条件下でこの膨張黒鉛シートを使用する場合はこれらの不純物によりその雰囲気汚染される欠点があった。特に不純物として、S含量が高い場合にはこの欠点が特に顕著に発揮される傾向があった。

このようなことを考慮して、本願発明者らは、S含量が15ppm以下でS以外の全不純物が20ppm以下の高純度可撓性膨張黒鉛シートを提案した。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平4－21509号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記従来の方法であれば、不純物の含量が極めて低い膨張黒鉛シートを提供できる。しかしながら、実際に当該膨張黒鉛シートが使用される場合（例えば、シリコン単結晶製造装置等、純度が要求される物の製造装置において一部材として使用される場合）には、膨張黒鉛シートに不純物が含まれることがある。これは、膨張黒鉛シートは製造後に、梱包、搬送され、その後に梱包材から取り出されて使用されるが、上記梱包、搬送段階で不純物が付着することによるものと考えられる。そして、このような不都合が生じると、製品（上記例ではシリコン単結晶）に悪影響を及ぼして、品質の低下或いは歩留りの低下を招来する等の課題がある。

[0006] そこで本発明は、当該膨張黒鉛シートの生産段階、及び、実際に膨張黒鉛シートを使用する場合に、膨張黒鉛シートに不純物が含まれるのを抑制することにより、製品の品質の低下や歩留りの低下を抑えることができる膨張黒鉛シートを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明は、全不純物がそれぞれ、検出限界未満の水準となっていることを特徴とする。

上記構成であれば、実際に当該膨張黒鉛シートを使用する場合（例えば、シリコン単結晶製造装置等、純度が要求される物を製造する装置の一部材として使用する場合）であっても、膨張黒鉛シートに多量の不純物が含まれるのを抑制できる。したがって、製品（例えば、シリコン単結晶）に悪影響を及ぼすことに起因する品質の低下或いは歩留りの低下が抑えられる。

[0008] 上記不純物には、Al、B、Be、Ca、Cu、Fe、K、Li、Mg、Na、Ni、S、Si、Ti、V、及びZnが含まれており、且つ、Al、

B、Be、Ca、Cu、Fe、Li、Mg、Ni、S、Ti、V、及びZnの量はICP発光法により測定され、K、及びNaの量は原子吸光法により測定され、Siの量は吸光光度法により測定される。

[0009] 上記不純物は、膨張黒鉛シートを梱包材で梱包した後、当該梱包材から取り出した状態の使用段階におけるものである。

[0010] また、上記Alの量が0.08mass ppm未満、Bの量が0.1mass ppm未満、Beの量が0.02mass ppm未満、Caの量が0.04mass ppm未満、Cuの量が0.08mass ppm未満、Feの量が0.04mass ppm未満、Kの量が0.1mass ppm未満、Liの量が0.01mass ppm未満、Mgの量が0.02mass ppm未満、Naの量が0.05mass ppm未満、Niの量が0.1mass ppm未満、Sの量が1.0mass ppm未満、Siの量が0.1mass ppm未満、Tiの量が0.09mass ppm未満、Vの量が0.07mass ppm未満、及びZnの量が0.1mass ppm未満である。

[0011] 更に、上記梱包材には、B、Ba、Ca、Cu、Li、Ni、Mn、Mo、Ti、及びPbが含まれており、且つ、ICP-MS法により測定した場合に、全ての元素が、それぞれ検出限界未満の水準となっている。

[0012] また、上記梱包材には、Al、Fe、Cr、Mg、Na、V、及びZnが含まれており、且つ、ICP-MS法により測定した場合に、Alの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Feの量が $3 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Crの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Mgの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Naの量が $5 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Vの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、及びZnの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、膨張黒鉛シートの生産段階、及び、実際に膨張黒鉛シートを使用する場合に、膨張黒鉛シートに不純物が含まれるのを抑制することにより、製品の品質の低下や歩留りの低下を抑えることができるといった優

れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 本発明の使用段階における膨張黒鉛シートを用いた単結晶引上装置の断面図。

[図2] 本発明の使用段階における膨張黒鉛シートを用いた高圧含浸装置の断面図。

発明を実施するための形態

[0015] 製造段階（梱包材で梱包する前の段階）及び使用段階における膨張黒鉛シートにおいて、全不純物がそれぞれ、検出限界未満の水準となっているためには、少なくとも、膨張黒鉛シートの製造段階において、全不純物がそれぞれ、検出限界未満の水準となっていなければならない。そこで、このような膨張黒鉛シートの製造方法を以下に示す。

[0016] 上記高純度の膨張黒鉛シートを製造するに際しては、従来の膨張黒鉛シートを以下のような条件で熱処理することによって製造することができる。即ち、嵩密度が $0.7 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ （好ましくは $0.8 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ ）の膨張黒鉛シート（以下、炭素シートと略称する場合がある）を容器内で $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で通常 $1 \sim 10$ 時間保持する。この場合に、 800°C 以上とするのは、それ以下の温度であるとハロゲン化された不純物の蒸気圧に達せず十分に蒸発・揮散できないからである。

[0017] 尚、好ましくは、上記温度に $3 \sim 5$ 時間保った後徐々に昇温を続け、 $2450 \sim 2500^\circ\text{C}$ に調節しながら $5 \sim 24$ 時間（好ましくは、 $7 \sim 15$ 時間）保持する。この場合、保持する時間を $5 \sim 24$ 時間に規制するのは、5時間未満になると、ハロゲン化有機物が黒鉛シート内に十分に浸透せずシート内に存在する不純物をハロゲン化物として蒸気圧を高めて蒸発・揮散させることができない場合がある一方、 24 時間を超えても不純物の蒸発・揮散は定常状態となり、得られる効果は薄いからである。

[0018] また、上述の如く、膨張黒鉛シートの嵩密度を $0.7 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ に規制するのは、 0.7 g/cm^3 未満であると強度が不足する一方、 1.3 g

／ cm^3 を超えると、高純度化に時間がかかってコスト高となるからである。

容器内圧力は、加熱を開始した時点から1～100 Torr（好ましくは、10～40 Torr）程度に保たれ、このためこの段階で僅かに揮散してくる脱ガスの排出には好都合である。尚、容器内圧力を1～100 Torrに規制するのは、圧力が100 Torrを超えると減圧にした効果が少なく、高純度化に時間がかかってコスト高となる一方、1 Torr未満になると、ハロゲン量が少なくなって、高純度化が不十分となったり、生成ガスの除去に多大のポンプ動力を要してコスト高となるからである。尚、容器内圧力は、ハロゲン化物、塩素化又は／及びフッ素化された不純物、又は置換時の残存 N_2 ガス等の種々の化合物の蒸気圧（分圧）の総和（全圧）として圧力計に示されるものをいう。

- [0019] 高純度化がある程度進んだ段階で減圧状態のままガス配給管からハロゲン化有機物ガス、例えばジクロロジフルオロメタンの如きハロゲンガスを（流量は容器内に充填する被加熱炭素シートの量により増減されるが、例えば1～7リットルNPT／kg程度で）3～8時間程度供給する。
- [0020] 高純度化に用いるハロゲン化有機物ガスは炭素シート中に含まれる不純物、特に金属不純物をハロゲン塩として蒸気圧を高め、これの蒸発、揮散によって母材である炭素シートの純度を高めるために必要であるが、このハロゲン化有機物としては従来から黒鉛材料に使用されてきたものがいずれも使用でき、例えば塩素や塩素化合物ばかりでなくフッ素やフッ素化合物も使用でき、また塩素系或いはフッ素系ガスを同時に併用してもよい。更に、同一分子内にフッ素と塩素とを含む化合物、例えばモノクロロトリフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、シクロジフルオロエタン、トリクロロモノフルオロエタン等を使用することもできる。
- [0021] また、不純物の種類、例えば硫黄分等については H_2 が高い精製効果を示すので、ハロゲン化有機物の供給を停止した後引き続いて H_2 ガスを供給すると、より完全に脱硫黄が行い得る。この場合、温度が800℃よりも低いと硫黄と水素ガスとの反応性が良くないので好ましくない。また、圧力が100

Torrよりも高いと減圧効果が低くなる一方、圧力が1 Torrよりも低いと供給する水素ガスの絶対量が少なくなり、水素ガスによる硫黄の除去が十分にできない。これらのことから、 H_2 による精製時の温度は $800^{\circ}C$ 以上、圧力は $1 \sim 100$ Torrに規制するのが好ましい。

- [0022] 更に、高純度化操作が完了した時点で、好ましくは炉内の温度を更に上げ、 $3000^{\circ}C$ にて $10 \sim 30$ 時間程度保って工程を完了するのが好ましい。

その後、炉を冷却するのであるが、その際、約 $2000^{\circ}C$ に於いて容器内圧力を $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torrに強減圧し、冷却することにより、アウトガス及びSの少ない高純度炭素シートを得ることができる。なお、ハロゲン化有機物ガスやアウトガス等のガスはシートの側面方向から出入りできるようになっているものと考えられる。

- [0023] しかる後、通電を停止、容器内に N_2 ガスを充填、置換しながら常圧、常温に戻した後、通常の圧縮成形手段により、例えばプレスやロールで圧延する等して圧縮成形を行う。

尚、上記不純物除去（高純度化工程）において真空式高周波熱炉を使用することができ、このことは、下記（１）（２）に示すような利点がある。

- [0024] （１）被加熱炭素シートを真空乃至減圧条件下でハロゲン化有機物と接触させると、その消費量が非常に少量ですむ利点がある。真空乃至減圧条件下ではハロゲン化有機物ガスが膨張して用いられるため利用効率が高く、また炭素シートとの接触もよいので、本発明者の実施した試験結果では、通電床式炉の場合（ 10 リットル NPT / kg）に比べ高周波方式では（ 3 リットル NPT / kg）となっていることから、高周波方式の場合は通電床式炉の場合に比べて、ジクロルジフルオロメタン消費量が $1/3$ に節減される。

- [0025] （２）ハロゲン化又は／及び水素化された炭素シートの不純物が、雰囲気が減圧下であるため、外部に揮発、離脱しやすくなり、少量のハロゲン化有機物ガスの使用にも拘らず速く、より高い純度の黒鉛材が得られる。

- [0026] 上記のようにして作製した膨張黒鉛シートを梱包材で梱包した後、搬送され、更に当該梱包材から膨張黒鉛シートを取り出して実際の装置に使用され

るのであるが、使用段階における膨張黒鉛シートの全不純物がそれぞれ、検出限界未満の水準となっている。この際、不純物のうち、Al、B、Be、Ca、Cu、Fe、K、Li、Mg、Na、Ni、S、Si、Ti、V、及びZnがそれぞれ、検出限界未満の水準となっていることが重要である。

上記構成であれば、実際に当該膨張黒鉛シートを使用する場合であっても、膨張黒鉛シートに多量の不純物が含まれるのを抑制できるので、製品等に悪影響を及ぼすことに起因する品質の低下或いは歩留りの低下が抑えられる。

[0027] 次に、上記使用段階における膨張黒鉛シートの使用例を以下に示す。

(1) 単結晶引上装置のスペーサー及び断熱材として使用した例

図1は単結晶引上装置の断面図である。図1中、1は本発明の膨張黒鉛シートシートから成るスペーサーであり、2が同じく本発明の膨張黒鉛シートシートから成る断熱材である。尚、図1中、3は黒鉛ヒーター、4は黒鉛ルツボ、5は石英ルツボ、6は黒鉛架台、7はシリコン、8は単結晶、9はその引上用装置を示す。スペーサー1上には直接石英ルツボ5が載置され、この石英ルツボ5内には溶融シリコン7が存在する。したがって、スペーサー1から不純物が析出されると、直ちにシリコン単結晶8の品質に影響し、また石英ルツボ5を汚染、損傷する。しかるに本発明の如く高純度シートであれば、このような支障は生じない。また断熱材2も単結晶引上装置の内面に設置されているため、断熱材2からの不純物が装置内の雰囲気を汚染し、シリコン単結晶8に悪影響を与えるばかりでなく、装置内の汚染腐食も生じる恐れがあるが、本発明シートは高純度であるためそのような心配は殆ど生じない。

[0028] (2) 高圧含浸装置の断熱材及びスペーサーとして使用した例

図2は金属の高圧含浸装置（特に、炭素材への金属含浸装置）の断面図であり、この装置の断熱材11～13及び緩衝材たるスペーサー14に本発明シートを使用した例を示している。尚、図2中、15は金属を含浸すべき炭素材、16は多孔性カゴ、17は溶融金属、18は抵抗式発熱体、19は排

気管、20はルツボを示す。この装置に置いても装置内面に設置される断熱材11～13の純度が大きく影響し、本発明のシートは高純度であるため極めて好適である。

実施例

[0029] 黒鉛100重量部に対し7～25重量部の過マンガン酸カリウムを濃硫酸

に溶解した混液に浸漬した天然鱗片状黒鉛を800～1000℃に加熱し、容積で140～160cm³/gに膨張させた膨張黒鉛をロールプレス成形で高密度1.0g/cm³の膨張黒鉛シートを製作してジフルオロメタンのガス雰囲気中、10Torr、1000℃で10時間加熱処理した後、徐々に昇温を続け、2450～2500℃に調節しながら10時間保持した。その後、約2000℃に冷却しつつ容器内圧力を10⁻²Torrに強減圧し、容器内にN₂ガスを充填、置換しながら常圧、常温に戻した。この時の厚さ増加率は11%であり、高密度0.9g/cm³の高純度膨張黒鉛シートを得た。このシートの灰分について測定したので、その結果を第1表に示す。

[0030] [表1]

元素	試験方法	検出限界	分析結果
Al	ICP発光法	0.08 mass ppm	検出限界未滿
B		0.1 mass ppm	
Be		0.02 mass ppm	
Ca		0.04 mass ppm	
Cu		0.08 mass ppm	
Fe		0.04 mass ppm	
K		0.1 mass ppm	
Li		0.01 mass ppm	
Mg	ICP発光法	0.02 mass ppm	
Na		0.05 mass ppm	
Ni	ICP発光法	0.1 mass ppm	
S		1.0 mass ppm	
Si	吸光度法	0.1 mass ppm	
Ti	ICP発光法	0.09 mass ppm	
V		0.07 mass ppm	
Zn		0.01 mass ppm	

[0031] 上記表 1 から明らかなように、全ての元素が検出限界未満であることが認められる。

次に、梱包材であるシュペレン 35 N タイプ〔宇部フィルム株式会社製であって、各元素の量を表 2 に示す。純度分析は、表面を酸洗いにて不純物を採取することにより行った（サンプリング面積 1250 cm^2 ）。〕で上記膨張黒鉛シートを梱包し、常温常圧で 24 時間放置した後、梱包材から膨張黒鉛シートを取り出した。この使用段階における膨張黒鉛シートの灰分について測定したので、その結果を表 3 に示す。

[0032]

[表2]

[illegible]

[0033] 上記梱包材には、B、Ba、Ca、Cu、Li、Ni、Mn、Mo、Ti、及びPbの値は、検出限界未満であることが認められる。また、Al、Fe、Cr、Mg、Na、V、及びZnの値は、許容限界未満であることが認められる。

められる。

[0034] [表3]

元素	試験方法	検出限界	分析結果
A l	I C P 発光法	0. 0 8 mass ppm	検出限界未満
B		0. 1 mass ppm	
B e		0. 0 2 mass ppm	
C a		0. 0 4 mass ppm	
C u		0. 0 8 mass ppm	
F e		0. 0 4 mass ppm	
K	原子吸光法	0. 1 mass ppm	
L i	I C P 発光法	0. 0 1 mass ppm	
M g		0. 0 2 mass ppm	
N a	原子吸光法	0. 0 5 mass ppm	
N i	I C P 発光法	0. 1 mass ppm	
S		1. 0 mass ppm	
S i	吸光光度法	0. 1 mass ppm	
T i	I C P 発光法	0. 0 9 mass ppm	
V		0. 0 7 mass ppm	
Z n		0. 0 1 mass ppm	

[0035] 上記表 3 から明らかなように、全ての元素が検出限界未満であることが認められる。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明は、単結晶引上装置のスペーサー及び断熱材や、高圧含浸装置の断熱材及びスペーサー等として用いることができる。

符号の説明

[0037] 1 : スペーサー
 2 : 断熱材
 11 ~ 13 : 断熱材
 14 : スペーサー

請求の範囲

- [請求項1] 全不純物がそれぞれ、検出限界未満の水準となっていることを特徴とする膨張黒鉛シート。
- [請求項2] 上記不純物には、Al、B、Be、Ca、Cu、Fe、K、Li、Mg、Na、Ni、S、Si、Ti、V、及びZnが含まれており、且つ、Al、B、Be、Ca、Cu、Fe、Li、Mg、Ni、S、Ti、V、及びZnの量はICP発光法により測定され、K、及びNaの量は原子吸光法により測定され、Siの量は吸光光度法により測定される、請求項1記載の膨張黒鉛シート。
- [請求項3] 上記Alの量が0.08mass ppm未満、Bの量が0.1mass ppm未満、Beの量が0.02mass ppm未満、Caの量が0.04mass ppm未満、Cuの量が0.08mass ppm未満、Feの量が0.04mass ppm未満、Kの量が0.1mass ppm未満、Liの量が0.01mass ppm未満、Mgの量が0.02mass ppm未満、Naの量が0.05mass ppm未満、Niの量が0.1mass ppm未満、Sの量が1.0mass ppm未満、Siの量が0.1mass ppm未満、Tiの量が0.09mass ppm未満、Vの量が0.07mass ppm未満、及びZnの量が0.1mass ppm未満である、請求項2記載の膨張黒鉛シート。
- [請求項4] 上記不純物は、膨張黒鉛シートを梱包材で梱包した後、当該梱包材から取り出した状態の使用段階におけるものである、請求項1～3の何れか1項に記載の膨張黒鉛シート。
- [請求項5] 上記梱包材には、B、Ba、Ca、Cu、Li、Ni、Mn、Mo、Ti、及びPbが含まれており、且つ、ICP-MS法により測定した場合に、全ての元素が、それぞれ検出限界未満の水準となっている、請求項4に記載の膨張黒鉛シート。
- [請求項6] 上記梱包材には、Al、Fe、Cr、Mg、Na、V、及びZnが

含まれており、且つ、ICP-MS法により測定した場合に、Alの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Feの量が $3 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Crの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Mgの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Naの量が $5 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、Vの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下、及びZnの量が $2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2$ 以下である、請求項5に記載の膨張黒鉛シート。