世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C04B 35/565	A1	(11) 国際公開番号	WO00/07959
		(43) 国際公開日	2000年2月17日(17.02.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04274

(22) 国際出願日 1999年8月6日(06.08.99)

(30) 優先権データ

特願平10/224416	1998年8月7日(07.08.98)	JP
特願平10/224451	1998年8月7日(07.08.98)	JP
特願平10/295814	1998年10月16日(16.10.98)	JP

(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

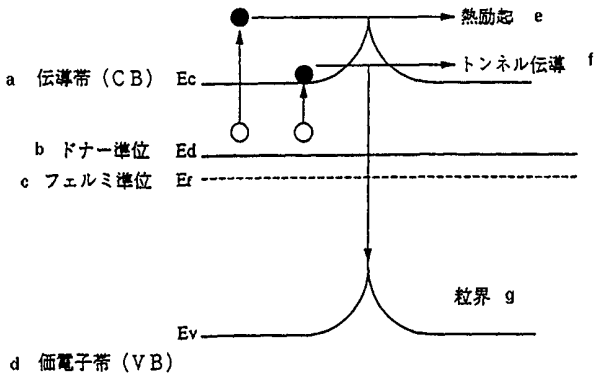
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
株式会社 ブリヂストン
(BRIDGESTONE CORPORATION)[JP/JP]
〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
小高文雄(ODAKA, Fumio)[JP/JP]
〒352-0035 埼玉県新座市栗原6-7-10 Saitama, (JP)
高橋佳智(TAKAHASHI, Yoshitomo)[JP/JP]
〒252-0805 神奈川県藤沢市円行1873-2 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.)
〒160-0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号
HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo, (JP)

(54)Title: SILICON CARBIDE SINTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 炭化ケイ素焼結体及びその製造方法

(57) Abstract

A process for producing a silicon carbide sinter which comprises a step in which a silicon carbide powder, an organic material comprising at least one nitrogen source, and either an organic material comprising at least one carbon source or a carbon powder are dissolved or dispersed in a solvent to produce a mixed-powder slurry, a step in which the slurry is poured into a mold and dried to produce a green shape, and a step in which the green shape is immersed in high-purity silicon metal kept molten by heating at 1,450 to 1,700 °C in a vacuum or inert-gas atmosphere to allow silicon to infiltrate into pores of the green shape through capilarity and react with free carbon in the green shape to yield silicon carbide and thus fill the pores; and a silicon carbide sinter which is obtained by the reactive sintering method and has a density of 2.90 g/cm^3 or higher, a volume resistivity of 10^0 Ω.cm or lower, and a nitrogen content of 150 ppm or higher.



a ... CONDUCTION BAND (CB)
b ... DONOR LEVEL
c ... FERMI LEVEL
d ... VALENCE BAND (VB)
e ... THERMAL EXCITATION
f ... TUNNEL CONDUCTION
g ... GRAIN BOUNDARY

(57)要約

本発明は、炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法、及び反応焼結法により得られ、密度が、２．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上、体積抵抗値が、10^0Ω・ｃｍ以下であり、且つ、窒素を１５０ｐｐｍ以上含有する炭化ケイ素焼結体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

炭化ケイ素焼結体及びその製造方法

技術分野

本発明は、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として有用な高密度であり、且つ、導電性を有し、放電加工が可能な炭化ケイ素焼結体及びその製造方法に関するものである。

背景技術

従来より、炭化ケイ素は１０００℃を超える高温下においても良好な強度、耐熱性、耐熱衝撃性、耐摩耗性を有することから高温領域で使用される材料として注目されおり、近年、半導体の製造治具として石英の代替材料として使用されている。

上記の炭化ケイ素からなる焼結体を製造する方法の一つとして、反応焼結法がある。この反応焼結法は、先ず、炭化ケイ素粉末と、炭素源からなる有機物質又は炭素粉末とを溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造する。次に、得られた混合粉体を鋳込み成形型、押出し成形型、プレス成形型等に流し込み乾燥させ、グリーン体を得る。次に、得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、加熱し、溶融した金属シリコン中に浸漬し、グリーン体中の遊離炭素と毛細現象によりグリーン体中に吸上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素焼結体を得る。

しかし、上記、製造された炭化ケイ素焼結体は、一般的に電気絶縁性であることから放電加工が行えず加工上の制限があった。特に１ｍｍ以下の薄膜部品を製作する場合、グリーン体の取扱いが困難であることから、通常、数

ｍｍのグリーン体を製造し、焼結体を製造した後、フライス加工等により規定の厚さまで研削加工する必要があり経済的不利益が大きかった。

発明の開示

本発明の目的は、高密度であり、且つ、導電性を有し、放電加工が可能な炭化ケイ素焼結体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、鋭意検討した結果、この目的にかなう炭化ケイ素焼結体を製造しうることを見いだし、本発明を完成した。即ち、

本発明は、反応焼結法により得られ、密度が、２．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上、体積抵抗値が、１０^{0}Ω・ｃｍ以下であり、且つ、窒素を１５０ｐｐｍ以上含有する炭化ケイ素焼結体を提供する。

また、本発明は、炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供する。

さらに、本発明は、少なくとも１種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも１種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉

末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

図１は、炭化ケイ素焼結体の粒界近傍を流れる電流の模式図である。

図２Ａは実施例４及び比較例３で用いた鋳込み型を示す平面図であり、図２Ｂはその側面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、反応焼結法により得られ、密度が、２．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上、体積抵抗値が、10^0Ω・ｃｍ以下であり、且つ窒素を１５０ｐｐｍ以上含有する。また、本発明の炭化ケイ素焼結体は、曲げ強度が、２４０ＭＰａ以上であることが好適である。

本発明の炭化ケイ素焼結体が導電性を有するのは、本願出願人が先に出願した特開平９－２３１４０号、及び同９－２３１４７１号に記載している現象とほぼ同様の現象が起こっていると推定している。即ち、本発明の炭化ケイ素焼結体は、窒素を１５０ｐｐｍ以上固溶状態で含有するため、粒界に生じる空間電荷層のバリアが約０．１５ｅＶ以下となるため、良導電性が達成される。このときの炭化ケイ素焼結体の体積抵抗率は、10^0Ω・ｃｍ以下を

示す。窒素の含有量が２００ｐｐｍ以上であると、粒界の空間電荷層のバリアが０．０２６ｅＶ以下となり、常温（３００Ｋ）でもこのバリアを熱励起で飛び越えることができ熱励起伝導を発現するのみならず、トンネル伝導も起こる。

一般に半導体の体積抵抗の温度依存性は、温度上昇に伴って減少した後（ＮＴＣ領域）、上昇に転ずる（ＰＴＣ領域）ことが知られている。このとき、体積抵抗率の温度変化が小さい程、通電発熱体として使用した場合の温度制御は容易になる。ここで炭化ケイ素焼結体に含まれる窒素固溶量が多い程、ＮＴＣ領域とＰＴＣ領域の変局温度は低温側へとシフトする。即ち、本発明の炭化ケイ素焼結体は、窒素の含有量を１５０ｐｐｍ以上、好ましくは２００ｐｐｍ以上とすることにより、体積抵抗率の変化が最も大きい低温部におけるＮＴＣ領域を小さくすることができ、これにより、常温から高温までの温度変化による体積抵抗率変化量を低減できる。

この作用機構を模式図を用いて説明する。図１は、炭化ケイ素焼結体の粒界近傍を流れる電流の模式図で、Ｅｖ－Ｅｃは炭化ケイ素のバンドギャップ、Ｅｄ－Ｅｃはドナーレベル、そして山型になっている部分が粒界バリアである。炭化ケイ素焼結体（多結晶系）の導電機構は、室温付近では導電キャリアである電子に粒界バリアを乗り越えるだけの熱エネルギーが不足しているため、電子がトンネル効果により粒界バリアを突き抜ける伝導が支配的であり、５００～７００℃以上の高温域では熱励起により粒界バリアを乗り越える伝導が支配的である。高温での抵抗温度特性を正特性にするためには、固溶した窒素が放出する電子が全て粒界バリアを乗り越えるだけの熱エネルギーを得た状態（半導体理論でいうドナー枯渇と同じ状態）で且つ、格子振動によるフォノン散乱によって移動度が低下して、抵抗が増加する状態になる必要がある。したがって、炭化ケイ素焼結体は、室温付近では単結晶にほぼ等しい導電性を示す。すなわち、炭化ケイ素焼結体の室温抵抗Ｒは、下記式（１）で表される。

式（１）

$R = 1 / (e \cdot n \cdot \mu)$

（ｅ：電子の電荷量、ｎ：窒素の固溶量、μ：電子の移動度）

前記式（１）中、ｅは物理定数であるから一定である。μは温度によって変化するが室温では一定である。したがって、室温付近での炭化ケイ素焼結体の室温抵抗Ｒが窒素の含有量に支配されることになる。すなわち、窒素をより多く固溶すれば炭化ケイ素焼結体の室温抵抗Ｒは低くなり、好ましい導電性を達成するためには、焼結体中の窒素の含有量は１５０ｐｐｍ以上、好ましくは２００ｐｐｍ以上であり、安定性の観点から、窒素は固溶状態で含まれることが好ましい。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、不純物元素の総含有量が、好ましくは１０ｐｐｍ未満、さらに好ましくは５ｐｐｍ未満の炭化ケイ素焼結体であることが好適である。本発明の炭化ケイ素焼結体の不純物含有量は、１０ｐｐｍ未満が好ましいが、化学的な分析による不純物含有量は、参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度炭化ケイ素焼結体を汚染するかを種々の手段により評価している。なお、ここで不純物元素とは、１９８９年ＩＵＰＡＣ無機化学命名法改訂版の周期律表における１族から１６族元素に属し、且つ、原子番号３以上であり、原子番号６～８及び同１４の元素を除く元素をいう。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、密度２．９ｇ／ｃｍ^{3}以上の高密度の炭化ケイ素焼結体である。本発明の炭化ケイ素焼結体は、２．９ｇ／ｃｍ^{3}以上の密度を有することで、導電性を発現する多結晶半導体となる傾向にある。即ち、電気伝導に寄与する伝導電子は、粒界を挟んで炭化ケイ素結晶間を流れるため、粒界相と炭化ケイ素の接合部も導電性の発現に重要である。伝導電子の移動特性は、トンネル伝導と熱励起伝導とに大別される。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、４ＭＰａ√ｍ以上の靭性値を有することが好適である。

本発明の炭化ケイ素焼結体のその他の好ましい物性について検討する。本発明の炭化ケイ素焼結体は、例えば、室温における曲げ強度は２４０～６００ＭＰａ、１５００℃における曲げ強度は５５．０～８０．０ＭＰａ、ヤング率は３．０×10^5～４．０×10^5ＭＰａ、ビッカース硬度は１．９×10^5ＭＰａ以上、ポアソン比は０．１４～０．２１、熱膨張係数は３．８×10^{-6}～４．２×10^{-6}（$℃^{-1}$）、熱伝導率は１００Ｗ／ｍ・ｋ以上、比熱は０．１５～０．１８ｃａｌ／ｇ・℃、耐熱衝撃性は４００～６００ΔＴ℃であることが好ましい。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、反応焼結法により得られる。以下に好適な反応焼結法について詳しく説明する

前記反応焼結法は、炭化ケイ素粉末を製造する工程と、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程と、スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程と、グリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程とを有することが好適である。本発明において、グリーン体とは、スラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる、多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体のことを指す。

前記反応焼結法により得られる炭化ケイ素焼結体は、窒素を含有することが特徴であり、窒素を導入する方法としては、炭化ケイ素粉末を製造する工程、又は炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質を添加することにより導入することが好適である。

前記炭化ケイ素粉末を製造する工程は、少なくとも１種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも１種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程である。

前記炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程は、炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中に溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程である。溶媒中に溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程で、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

前記スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程は、スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程である。

前記グリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程は、グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりシリコンをグリーン体中の気孔に吸い上げ、シリコンとグリーン体中の遊離炭素とを反応せしめて炭化ケイ素とし、グリーン体中の気孔を埋める工程である。この工程により、グリーン体を反応焼結させて、炭化ケイ素焼結体が得られる。

窒素を導入する方法についてさらに詳しく説明する。

窒素導入工程を有する反応焼結法において、炭化ケイ素焼結体に窒素を導入する方法としては、前記炭化ケイ素粉末を製造する工程において、ケイ素源、炭素源と同時に、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質を添加する方法、又は炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末とを溶媒中に溶解、分散する際に、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質を同時に溶媒中に添加し、溶解、分散する方法が挙げられる。

前記窒素源からなる有機物質としては、加熱により窒素を発生する物質が好ましく、例えば、高分子化合物（具体的には、ポリイミド樹脂、及びナイロン樹脂等）、有機アミン（具体的には、ヘキサメチレンテトラミン、アン

モニア、トリエチルアミン等、及びこれらの化合物、塩類）の各種アミン類が挙げられ、これらの中でも、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。また、ヘキサミンを触媒として合成したフェノール樹脂であり、その合成工程に由来する窒素を樹脂１ｇに対して２．０ｍｍｏｌ以上含有するフェノール樹脂も、窒素源として好適に用いることができる。これら窒素源からなる有機物質は、単独で用いてもよいし、２以上併用してもよい。

前記窒素源からなる有機物質の添加量としては、炭化ケイ素粉末を製造する工程時に、ケイ素源と炭素源と同時に添加する場合、ケイ素源１ｇあたり窒素が１ｍｍｏｌ以上含有することが好ましいので、ケイ素源１ｇに対して８０μｇ～１０００μｇが好ましく、また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程時に、炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と同時に添加する場合、炭化ケイ素粉末１ｇあたり窒素が０．７ｍｍｏｌ以上含有することが好ましいので、炭化ケイ素粉末１ｇに対して２００μｇ～２０００μｇが好ましく、１５００μｇ～２０００μｇがさらに好ましい。

炭化ケイ素粉末を製造する工程をさらに詳しく説明する。

前記反応焼結法において、炭化ケイ素焼結体の原料として用いられる炭化ケイ素粉末は、α型、β型、非晶質或いはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

このβ型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されているβ型炭化ケイ素粉末を用いることができる。

炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度化の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、０．０１～１０μｍ程度、さらに好ましくは、０．０５～５μｍである。粒径が、０．０１μｍ未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが、困難となり易く、１０μｍを超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるた

め、好ましくない。

高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも１種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも１種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる。

前記ケイ素化合物を含むケイ素源（以下、適宜、ケイ素源と称する）としては、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも１種は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシランの重合体が用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からはエトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が２～１５程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前記反応焼結法において酸化ケイ素とは、ＳｉＯの他、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にＯＨ基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。

これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が２０ｐｐｍ以下であることが好ましく、５ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。

前記加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源（以下、適宜、炭

素源と称する）としては、液状のものの他、液状のものと固体のものとを併用することができ、残炭率が高く、且つ触媒若しくは加熱により重合又は架橋する有機化合物、具体的には例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマーが好ましく、その他、セルロース、蔗糖、ピッチ、タール等の液状物が挙げられ、特にレゾール型フェノール樹脂が好ましい。これら炭素源は、単独で用いてもよいし、２以上併用してもよい。また、その純度は目的により適宜制御選択が可能であるが、特に高純度の炭化ケイ素粉末が必要な場合には、各金属を５ｐｐｍ以上含有していない有機化合物を用いることが望ましい。

高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

前記反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、Ｃ／Ｓｉ比と略記）は、混合物を１０００℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、Ｃ／Ｓｉ比が３．０の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が０％となるはずであるが、実際には同時に生成するＳｉＯガスの揮散により低Ｃ／Ｓｉ比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、１気圧近傍で１６００℃以上での焼成では、Ｃ／Ｓｉ比を２．０～２．５にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。Ｃ／Ｓｉ比を２．５以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は粒成長を抑制する効果を持つため、粒子形成の目的に応じて適宜選択しても良い。但し、

雰囲気の圧力を低圧又は高圧とする場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのＣ／Ｓｉ比は変動するので、この場合は必ずしも前記Ｃ／Ｓｉ比の範囲に限定するものではない。

前記反応焼結法において、ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥して粉末を得るために、ケイ素源と該有機化合物を含む炭素源との混合物を硬化して粉末とすることも必要に応じて行われる。硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法が挙げられる。硬化触媒としては、炭素源に応じて適宜選択できるが、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン類等を用いる。これらの混合触媒を溶媒に、溶解又は分散させて混合させる。溶媒としては、低級アルコール（例えばエチルアルコール等）、エチルエーテル、アセトン等が挙げられる。

ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥した粉末は、加熱炭化される。これは窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中８００℃～１０００℃にて３０分～１２０分間、該粉末を加熱することにより行われる。

さらに、この炭化物をアルゴン等の非酸化性雰囲気中１３５０℃～２０００℃で加熱することにより炭化ケイ素が生成する。焼成温度と時間は希望する粒径等の特性に応じて適宜選択できるが、より効率的な生成のためには１６００℃～１９００℃での焼成が望ましい。

また、より高純度の炭化ケイ素粉末を必要とする時には、前述の焼成時に２０００～２１００℃にて５～２０分間加熱処理を施すことにより不純物をさらに除去できる。

以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平９－４８６０５号の単結晶の製造方法に記載の原料粉

末の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される１種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と、得られた炭化ケイ素粉末を、１７００℃以上２０００℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、２０００℃～２１００℃の温度において５～２０分間にわたり加熱する処理を少なくとも１回行う後処理工程とを含み、前記２工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が０．５ｐｐｍ以下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により前記粒度に適合するように処理する。

炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。

炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程は、炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中に溶解又は分散して、スラリー状の混合粉体を製造するが、溶媒中に溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、前記炭化ケイ素粉末と共に用いられる炭素源からなる有機物質としては、加熱に

より炭素を生成する、所謂炭素源と称される物質が用いられ、加熱により炭素を生成する有機化合物が挙げられる。炭素源からなる有機物質は、単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。

加熱により炭素を生成する有機化合物としては、導電性が付与されているものが好ましく、具体的には、残炭率の高いコールタールピッチ、ピッチタール、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの各種糖類が挙げられる。これらは炭化ケイ素粉末と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性或いは熱融解性のように加熱することにより軟化するもの或いは液状となるものが好適に用いられるが、なかでも、得られる成形体の強度が高いフェノール樹脂、特に、レゾール型フェノール樹脂が好適である。

炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、前記炭化ケイ素粉末と共に用いられる炭素粉末としては、カーボンブラック、アセチレンブラック等の熱分解カーボン、黒鉛、活性炭、及び水分散性カーボンが挙げられ、好ましくは、導電性が付与されているものから選択する。これらの中でも導電性が付与されたカーボンブラックが特に好ましい。

炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、炭化ケイ素粉末と、炭素源からなる有機物質又は炭素粉末とを溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造するが、溶媒としては、水でもよいが、例えば好適な加熱により炭素を生成する有機化合物であるフェノール樹脂に対しては、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。また、この炭素源からなる有機物質、炭素粉末、及び溶媒についても不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する工程において、有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点

で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコール

ウレタン樹脂（例えば水溶性ポリウレタン）等が好適に用いられる。

また、その他、消泡剤を添加してもよい。消包剤としては、シリコーン消泡剤等が挙げられる。

炭化ケイ素粉末と混合される炭素源からなる有機物質の添加量は、炭素量として、１０％～５０％が好ましく、さらに好ましくは１５％～４０％である。１０％未満であるとグリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程でシリコンを浸透させＳｉＣに転化させる際、炭素が不足し、反応に預からないＳｉが気孔内に５％以上残ることになるため導電性が得られ難くなる。また、５０％を超えるとスラリーのチクソトロッピクが大きくなり易く、成形性が劣る傾向があり、実用上実施できないことがある。

前記反応焼結法において、各工程の攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、１０～３０時間、特に、１６～２４時間にわたって行うことが好ましい。

スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。

スラリー状の混合粉体を型に流し込み成形するには、一般的に鋳込み成形が好適に用いられる。スラリー状の混合粉体を鋳込み成形時の成形型に流し込み、放置、脱型した後、５０～６０℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去することにより、規定寸法のグリーン体を得ることができる。

グリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。

上記工程を経て製造されたグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高純度金属シリコンの融点以上、具体的には１４５０～１７００℃迄

加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬する。グリーン体を溶融金属シリコーン中に浸漬することにより、液状になったシリコンが、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に浸透し、このシリコンとグリーン体中の遊離炭素とが反応する。この反応により炭化ケイ素が生成し、グリーン体中の気孔が生成された炭化ケイ素によって充填される。

シリコンと遊離炭素との反応は、炭化ケイ素粉末を製造する工程で示したように１４２０～２０００℃程度で起こるので、１４５０～１７００℃迄加熱された溶融高純度金属シリコンが、グリーン体中に浸透した段階で、遊離炭素との反応が進行する。

また、グリーン体を溶融金属シリコン中に浸漬する時間は、特に限定されず、大きさや、グリーン体中の遊離炭素の量により適宜決定する。

高純度金属シリコンは、１４５０～１７００℃迄、好ましくは、１５５０～１６５０℃迄加熱して溶融させるが、この溶融温度が１４５０℃未満では高純度金属シリコンの粘性が上昇するため毛細管現象によりグリーン体に浸透しなくなり、また１７００℃を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう。

高純度金属シリコンとしては、粉末、顆粒、塊状の金属シリコンが等が挙げられ、２～５ｍｍの塊状の金属シリコンが好適に用いられる。本発明において、高純度とは、不純物の含有量が１ｐｐｍ未満のものを意味する。

上記のように窒素を含有したグリーン体中に含まれる遊離炭素とシリコンとを反応させて、生成した炭化ケイ素がグリーン体中の気孔を埋めることにより、高密度な、且つ良好な電気的特性を有する炭化ケイ素焼結体が得られる。

高い曲げ強度を有する炭化ケイ素焼結体を得るためには、上記焼成前にグリーン体を仮焼することが好ましい。この仮焼き工程により、乾燥だけでは除去しきれなかった微量の水分、及び解膠剤、結合剤等の有機成分を完全に除去することができる。

仮焼きの温度は１２００～２４００℃、好ましくは１４５０～２０００℃である。１２００℃未満であると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体間の接触が十分に促進されず接触強度が不足し取扱いが不便となり、また、２４００℃を超えると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体の粉体成長が著しくなり、その後の溶融高純度シリコンをの浸透が不十分となる。

前記仮焼の昇温速度は、８００℃までは１～３℃／ｍｉｎが好ましく、８００℃から最高温度までは５～８℃／ｍｉｎが好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前記仮焼の最高温度保持時間は、１０～１２０分が好ましく、２０～６０分がより好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前記仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。

この仮焼きにより、室温における曲げ強度が３００ＭＰａ以上の焼結体を得ることができる。また、複雑な形状でもクラック、ひび割れ等の欠陥のない焼結体を得ることが可能となる。

以上の反応焼結法により高純度、高密度、高靭性で且つ導電性を有し、放電加工が可能な炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

前記反応焼結法において、本発明の前記加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、使用目的に応じて、加工、研磨、洗浄等の処理が行なわれる。本発明の製造方法で得られた炭化ケイ素焼結体は、放電加工により、半導体製造部品、電子情報機器用部品等の使用に供されることが好適である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨を超えない限り本実施例に限定されるものではない。

（実施例１）

炭化ケイ素粉末として、中心粒径１．１μｍの高純度炭化ケイ素粉末（特開平９－４８６０５号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量５ｐｐｍ以下の炭化珪素：１．５重量％のシリカを含有）８５０ｇを、炭素源からなる有機物質としてカーボンブラック（新日化製「＃ＳＬ２００」）１５０ｇと、窒素源からなる有機物質としてヘキサメチレンテトラミン８．５ｇと、解膠剤としてポリアクリル酸アンモニウム９ｇとを溶解した水５００ｇに入れ６時間ボールミルにて分散混合した後、粉体粘着剤として水溶性ポリウレタン（三洋化成製「ユーコート」）３０ｇと、シリコーン消泡剤（信越化学（株）製「ＫＭ７２Ａ」）１０ｇを添加し、さらに１０分間ボールミルで分散混合し、粘度３ポイズのスラリー状の混合粉体を製造した。

このスラリー状の混合粉体を長さ１００ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚み５ｍｍの石膏モールドに鋳込み、２４時間自然乾燥（２２℃）させて、遊離炭素を有するグリーン体を製造した。

次にグリーン体を、内径２００ｍｍ、高さ８０ｍｍの黒鉛製のるつぼ内で、アルゴン雰囲気下で１５５０℃まで昇温して溶融させた高純度金属シリコン粉末（高純度化学研究所製）に浸漬し、３０分保持することにより、グリーン体の遊離炭素と毛細管現象によりグリーン体中に浸透した溶融金属シリコンとを反応させ、生成した炭化ケイ素がグリーン体中の気孔を充填して実施例１の炭化ケイ素焼結体を製造した。

（実施例２）

炭化ケイ素粉末を８５０ｇから８００ｇ、炭素源からなる有機物質を１５０ｇから２００ｇに変えた以外は実施例１と同様にして実施例２の炭化ケイ素焼結体を製造した。

（比較例１）

実施例１において、炭化ケイ素粉末として、アジソン法により得られた中心粒径２．５μｍの炭化ケイ素粉末を用い、スラリー状の混合粉体を製造時にヘキサメチレンテトラミンを添加しない以外は、実施例１と同様にして比較例１の炭化ケイ素焼結体を製造した。

＜評価＞

得られた実施例１～２及び比較例１の炭化ケイ素焼結体について、それぞれ下記評価、アルキメデス法による密度、気孔率の測定、３点曲げ試験、４端子法による体積抵抗率の測定、導伝率バラツキ指標（β値）の測定、靭性値の測定、及び放電加工試験を行った。結果を表１に示す。

（アルキメデス法による密度、気孔率の測定法）

炭化ケイ素焼結体の密度、気孔率の測定は、ＪＩＳ　Ｒ１６３４に従って行った。

（３点曲げ試験）

炭化ケイ素焼結体の３点曲げ試験は、ＪＩＳ　Ｒ１６０１に従って行った。

（４端子法による体積抵抗率の測定法）

炭化ケイ素焼結体の４端子法による体積抵抗率は、三菱化学社製「ロレスターＡｐ」を用い測定した。なお、測定条件は、ピン間隔１ｍｍ、サンプルサイズ（長さ６０ｍｍ、幅１５ｍｍ、厚み３ｍｍ）である。

（靭性値の測定法）

炭化ケイ素焼結体の靭性値は、ＪＩＳ　Ｒ１６０７のＳＥＰＢ法に従って測定した。

（放電加工試験）

炭化ケイ素焼結体の放電加工試験は、三菱電気社製「ＦＸ２Ｄ」を用い行った。なお、加工条件は、最大ピーク電流I_p＝５３（Ａ）、無負荷電圧V_0＝８（Ｖ）、平均加工電圧V_G＝７（Ｖ）である。評価基準は、直径２００ｍ

mの炭化ケイ素焼結体を断線なく２ｍｍの厚さに加工できたとき○とし、加工できなかったとき×とした。

表１

		実施例1	実施例2	比較例1
炭化ケイ素粉末(%)		85	80	85
炭素源(%)		15	20	15
窒素源の添加		有り	有り	無し
グリーン体の緒特性				
	密度(g/cm^3)	1.82	1.73	1.76
	気孔率(%)	36.8	39.3	33.5
Si浸透処理温度(℃)		1550	1550	1550
炭化ケイ素焼結体の諸特性				
	密度(g/cm^3)	2.92	2.96	2.88
	気孔率(%)	0.89	0.93	1.11
	曲げ強度(MPa)	299	243	289
	反応率(%)	95.7	98.6	97.5
	体積抵抗(Ω·cm)	8.8×10^{-2}	6.5×10^{-2}	5.5×10^{2}
	靭性値(MPa)$\sqrt{m}$	5.5	4.1	3.8
	放電加工	○	○	×

表１より、実施例１～２の炭化ケイ素焼結体は、上記、全ての測定について、良好であった。

（実施例３）

炭化ケイ素粉末として、中心粒径０．８μｍの高純度炭化ケイ素粉末（特開平９－４８６０５号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量５

ｐｐｍ以下の炭化珪素：１．５重量％のシリカを含有）８５０ｇと、炭素源からなる有機物質としてカーボンブラック（新日化製「＃ＳＬ２００」）１５０ｇと、窒素源からなる有機物質としてヘキサメチレンテトラミン８ｇとを、解膠剤としてポリアクリル酸アンモニウム９ｇを溶解した水５００ｇに入れ１６時間ボールミルにて分散混合した後、粉体粘着剤として水溶性ポリウレタン（三洋化成製「ユーコート」）３０ｇと、シリコーン消泡剤（信越化学（株）製「ＫＭ７２Ａ」）１ｇを添加し、さらに１０分間ボールミルで分散混合し、粘度０．９ポイズのスラリー状の混合粉体を製造した。

このスラリー状の混合粉体を長さ７０ｍｍ、径１０ｍｍの石膏モールドに鋳込み、６時間放置した後、脱型し、１２時間乾燥（５０℃）させて、遊離炭素を含むグリーン体を製造した。

次にグリーン体を、１６００℃で１時間仮焼（昇温は８００℃まで１℃／ｍｉｎ、１６００℃まで５℃／ｍｉｎ、雰囲気は真空である。）した後、１０分間保持して仮焼グリーン体を得た。

次に仮焼グリーン体を、内径６０ｍｍ、高さ８０ｍｍのカーボンるつぼ内で、アルゴン雰囲気下で１５５０℃まで昇温して溶融させた２～５ｍｍの塊の高純度金属シリコン（高純度化学研究所製）に浸漬し、３０分保持することにより、仮焼グリーン体の遊離炭素と毛細管現象によりグリーン体中に浸透した溶融金属シリコンとを反応させ、生成した炭化ケイ素がグリーン体中の気孔を充填して実施例３の炭化ケイ素焼結体を製造した。

（比較例２）

スラリー状の混合粉体を製造時にヘキサメチレンテトラミンを添加しない、及びグリーン体を仮焼しない以外は、実施例３と同様にして比較例２の炭化ケイ素焼結体を製造した。

＜評価＞

得られた実施例３及び比較例２の炭化ケイ素焼結体について、それぞれ実施例１と同様に、アルキメデス法によるかさ比重、気孔率の測定、３点曲げ

試験、４端子法による体積抵抗率の測定、放電加工試験を行った。結果を表２に示す。

表２

		実施例３	比較例２
炭化ケイ素粉末(g)		850	850
炭素源(g)		150	150
窒素源の添加		有り	無し
仮焼の有無		有り	無し
Si浸透処理温度(℃)		1580	1580
炭化ケイ素焼結体の諸特性			
	かさ比重	3.00	2.86
	気孔率(%)	0.18	0.99
	曲げ強度(MPa)	339	295
	体積抵抗(Ω・cm)	5.9×10^{-2}	6.1×10^{2}
	放電加工	○	×

表２より、仮焼を行った炭化ケイ素焼結体は、曲げ強度が向上していることがわかる。

（実施例４）

実施例３において製造したスラリー状の混合粉体を図２Ａ及び図２Ｂに示す形状の鋳込み型に鋳込んだ以外は、実施例３と同様にして実施例４の炭化

ケイ素焼結体を製造した。図２Ａは鋳込み型の平面図を示し、図２Ｂは鋳込み型の側面図を表す。

（比較例３）

比較例２において製造したスラリー状の混合粉体を図２Ａ及び図２Ｂに示す形状の鋳込み型に鋳込んだ以外は、比較例２と同様にして比較例３の炭化ケイ素焼結体を製造した。

＜評価＞

得られた実施例４及び比較例３の炭化ケイ素焼結体を、それぞれ下記、シリコン浸透性、外観について評価した。結果を表３に示す。

（シリコン浸透性）

得られた炭化ケイ素焼結体を長手方向に切断し、断面を観察してシリコンが浸透しているかどうか確認した。

（外観）

得られた炭化ケイ素焼結体の外観を観察して、表面のクラックの有無を確認した。

表３

	実施例4	比較例3
シリコン浸透性	浸透	浸透
外観	クラックなし	a部でクラック

表３より、仮焼を行わなかった炭化ケイ素締結体は、図２Ａ中のａ部に欠陥（クラック）が発生しており、それに対して、仮焼を行った炭化ケイ素焼結体は、複雑な形状に鋳込んで成形しても、欠陥（クラック）が発生せず良好な外観で得られることがわかる。

請求の範囲

１．　反応焼結法により得られ、密度が、２．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上、体積抵抗値が、１０^{0}Ω・ｃｍ以下であり、且つ、窒素を１５０ｐｐｍ以上含有する炭化ケイ素焼結体。

２．　曲げ強度が、２４０ＭＰａ以上である請求項１に記載の炭化ケイ素焼結体。

３．　反応焼結法が、

炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、

該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、

該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、

を有する反応焼結法である請求項１に記載の炭化ケイ素焼結体。

４．　反応焼結法が、

少なくとも１種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも１種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、

該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合

粉体を製造する工程と、

該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程と、

該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と

を有する反応焼結法である請求項１に記載の炭化ケイ素焼結体。

５．　反応焼結法が、

炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、

該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、

該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、

を有する反応焼結法である請求項２に記載の炭化ケイ素焼結体。

６．　反応焼結法が、

少なくとも１種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも１種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、

該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、

該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程と、

該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と

を有する反応焼結法である請求項２に記載の炭化ケイ素焼結体。

７．　炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、

該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、

該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と、

を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

８．　少なくとも１種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも１種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、少なくとも１種以上の窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、

該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と、少なくとも１種以上の炭素源からなる有機物質又は炭素粉末と、を溶媒中で溶解、分散して、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、

該スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み、乾燥してグリーン体を製造する工程と、

該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、１４５０～１７００℃に加熱して溶融した高純度シリコン中に浸漬し、毛細管現象によりグリーン体中の気孔に吸い上げられたシリコンと、グリーン体中の遊離炭素と、を反応せしめて炭化ケイ素を生成させてグリーン体中の気孔を埋める工程と

を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

図1

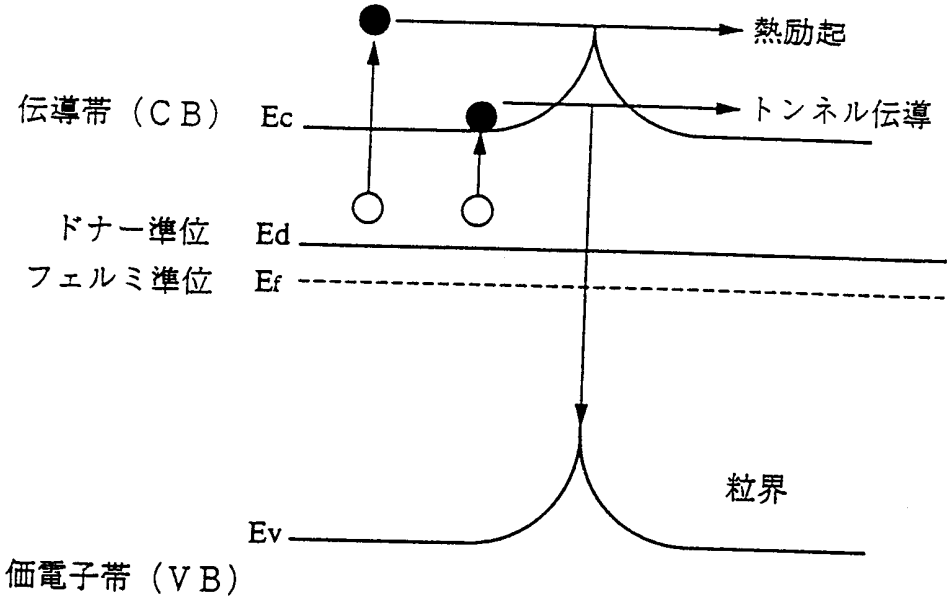


図２Ａ

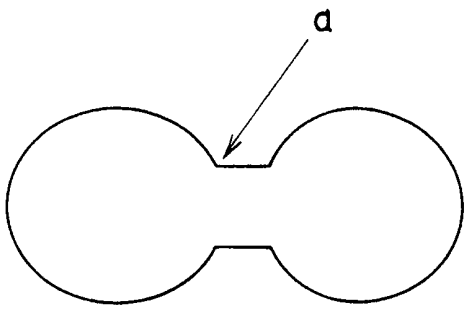


図２Ｂ



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/04274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.[6] C04B 35/565

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.[6] C04B 35/565

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS on-line, [409-21-2/RN * 7727-37-9/RN * CONDUCT * (PPM+OMEGA+DISCHARG)]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-89764, A (Tokai Konetsu Kogyo Ltd.), 04 April, 1995 (04.04.95), Page 3, left column, lines 11-23; Page 4, Table 1; Fig. 1 (Family: none)	1- 8
A	JP, 5-315056, A (Tokai Konetsu Kogyo Ltd.), 26 November, 1993 (26.11.93), Page 2, right column, line 23 to left column, line 8; Page 5, Fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP, 8-12435, A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 January, 1996 (16.01.96), Page 2, left column, line 42 to right column, line 49; Page 4, Table 1 (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 November, 1999 (02.11.99)	16 November, 1999 (16.11.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０４２７４

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl.[6] Ｃ０４Ｂ　３５／５６５

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl.[6] Ｃ０４Ｂ　３５／５６５

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　1940-1999年
日本国公開実用新案公報　1971-1999年
日本国実用新案登録公報　1996-1999年
日本国登録実用新案公報　1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
ＣＡＳ　ｏｎ－ｌｉｎｅ，　「409-21-2/RN * 7727-37-9/RN * CONDUCT * (PPM + OMEGA + DISCHARG)」

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP,7-89764,A（東海高熱工業株式会社），4.4月.1995 (04.04.95)，第３頁左蘭第１１－２３行，第４頁 表１，図１ (ファミリーなし)	１－８
A	JP,5-315056,A（東海高熱工業株式会社），26.11月.1993 (26.11.93)，第２頁右蘭第２３行－第４頁左蘭第８行，第５頁 第１図(ファミリーなし)	１－８
A	JP8-12435,A（電気化学工業株式会社），16.1月.1996 (16.01.96)，第２頁左蘭第４２行－右蘭第４９行，第４頁 表１ (ファミリーなし)	１－８

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
０２．１１．９９

国際調査報告の発送日
16.11.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　９５３７
深草　祐一

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６３