

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月17日(17.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/013247 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/575 (2006.01) H05B 3/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026170

(22) 国際出願日: 2018年7月11日(11.07.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-136186 2017年7月12日(12.07.2017) JP
特願 2018-123595 2018年6月28日(28.06.2018) JP

(71) 出願人: 住友大阪セメント株式会社 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町
6番地28 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大友 恵(OOTOMO Megumi); 〒1028465
東京都千代田区六番町6番地28 住友
大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 長友
大朗(NAGATOMO Hiroaki); 〒1028465 東京都
千代田区六番町6番地28 住友大阪セ
メント株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 健太
郎(TAKAHASHI Kentaro); 〒1028465 東京都
千代田区六番町6番地28 住友大阪セ
メント株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi
et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一
丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SiC SINTERED BODY, HEATER AND METHOD FOR PRODUCING SiC SINTERED BODY

(54) 発明の名称: SiC焼結体およびヒータならびにSiC焼結体の製造方法

(57) Abstract: An SiC sintered body which contains nitrogen atoms, and wherein: the ratio of the maximum volume resistivity $R_{\max}$ of the sintered body to the average volume resistivity R_{ave} of the sintered body, namely $R_{\max}/R_{\text{ave}}$ is 1.5 or less; the ratio of the minimum volume resistivity $R_{\min}$ of the sintered body to the average volume resistivity R_{ave} , namely $R_{\min}/R_{\text{ave}}$ is 0.7 or more; and the relative density of the sintered body is 98% or more.

(57) 要約: SiC焼結体であって、前記焼結体は窒素原子を含み、前記焼結体の最大体積抵抗率 $R_{\max}$ と前記焼結体の平均体積抵抗率 R_{ave} との比である $R_{\max}/R_{\text{ave}}$ が1.5以下、かつ前記焼結体の最小体積抵抗率 $R_{\min}$ と前記平均体積抵抗率 R_{ave} との比である $R_{\min}/R_{\text{ave}}$ が0.7以上であり、前記焼結体の相対密度が98%以上であるSiC焼結体。



WO 2019/013247 A1

明 細 書

発明の名称：

S i C焼結体およびヒータならびにS i C焼結体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、S i C焼結体およびヒータならびにS i C焼結体の製造方法に関するものである。

本願は、2017年7月12日に、日本に出願された特願2017-136186号、及び2018年6月28日に、日本に出願された特願2018-123595号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、炭化珪素（S i C）粉末を成形後、焼結したS i C焼結体が知られている。S i C焼結体は、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性、高温強度特性に優れているため、多くの分野で使用されている。なお、耐熱衝撃性とは、急激な温度変化（熱衝撃）で破損しにくい性質を意味する。また、高温強度特性とは、高温領域での強度を意味する。

[0003] また、S i C焼結体は導電性を示すため、抵抗発熱体としても広く用いられている。抵抗発熱体の発熱特性を向上させるため、S i C焼結体の比抵抗値に着目した開発が行われている（例えば、特許文献1および特許文献2）。

[0004] 特許文献1には、炭化珪素焼結体の比抵抗値を制御する方法が記載されている。特許文献1に記載の方法では、まず、炭化珪素焼結体の平均粒子径が0.1 μ m以上、10 μ m以下の α -S i C粉末と、平均粒子径が0.1 μ m以上、10 μ m以下の β -S i C粉末と、プラズマCVD法により気相合成された平均粒子径が0.1 μ m未満のS i C超微粉末とを所望の比率で混合してS i C混合粉末を得る。次に、得られたS i C混合粉末を加熱焼結することにより、炭化珪素焼結体の比抵抗値を約 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の広範囲で制御することができる。

[0005] 特許文献2には、製造時における抵抗制御が容易であり、相対密度が90%以上である導電性SiC焼結体の製造方法が記載されている。

[0006] 特許文献2に記載の製造方法では、平均粒径2 μ m以下のSiC粉末と焼結助剤との混合物を成形して成形体とし、前記成形体を、30～90体積%の窒素ガスを含む不活性雰囲気中で2100～2300℃の温度に加熱、焼結する。この焼結助剤として、B、B₄C、BNなどのB化合物、およびカーボンプラックやフェノール樹脂などの炭素源を使用する。これにより、特許文献2に記載の製造方法では、比抵抗値が10 Ω cm以下、相対密度が90%以上の特性を有する導電性SiC焼結体を得られる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平9-255428号公報

特許文献2：特開2001-261441号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1および特許文献2に記載の方法で得られるSiC焼結体は、測定位置によって体積抵抗率が大きく変わることがあった。例えば、測定位置によって体積抵抗率が大きく変わるSiC焼結体を用いて発熱体を作製した場合、高温領域において、発熱体に流れる電流値が不均一となり、面内の温度が不均一になることがあった。

[0009] また、特許文献2に記載の方法で得られるSiC焼結体は、密度のさらなる向上が求められていた。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、高密度、かつ測定位置によって体積抵抗率が変化しにくいSiC焼結体、およびそのSiC焼結体から構成されるヒータ、ならびにそのSiC焼結体を製造し得るSiC焼結体の製造方法を提供する。ここでの「密度」は、「相対密度」を表す。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明の一態様は、S i C焼結体であって、焼結体は窒素原子を含み、焼結体の最大体積抵抗率 R_{max} と焼結体の平均体積抵抗率 R_{ave} との比である R_{max}/R_{ave} が1.5以下、かつ焼結体の最小体積抵抗率 R_{min} と平均体積抵抗率 R_{ave} との比である R_{min}/R_{ave} が0.7以上であり、焼結体の相対密度が98%以上であるS i C焼結体を提供する。
- [0012] 本発明の一態様においては、S i C焼結体における窒素原子の含有量が5000ppm以下である構成としてもよい。
- [0013] 本発明の一態様は、上記のS i C焼結体から構成されるヒータを提供する。
- [0014] 本発明の一態様は、平均粒子径が0.1 μ m以上1.0 μ m以下であり、 α -S i C粉末および β -S i C粉末からなる群から選ばれる少なくとも一種のS i C粉末と、平均粒子径が0.1 μ m未満であり、プラズマCVD法により気相合成されたS i C超微粉末と、平均粒子径が0.1 μ m以上2.0 μ m以下である Si_3N_4 粒子と、を混合する工程と、混合する工程で得られた混合物を焼結する工程と、を有し、混合する工程では、S i C超微粉末を、S i C粉末100質量部に対して2質量部超20質量部未満混合し、 Si_3N_4 粒子を、S i C粉末100質量部に対して0.05質量部以上3質量部以下混合し、焼結する工程では、混合物を2400℃未満で焼結するS i C焼結体の製造方法を提供する。

発明の効果

- [0015] 本発明の一態様によれば、高密度、かつ測定位置によって体積抵抗率が変化しにくいS i C焼結体、およびそのS i C焼結体から構成されるヒータ、ならびにそのS i C焼結体を製造し得るS i C焼結体の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

- [0016] <S i C焼結体の製造方法>

本実施形態のS i C焼結体の製造方法は、S i C粉末、S i C超微粉末、および Si_3N_4 粒子を混合する工程と、混合する工程で得られた混合物を成

形し、得られた成形体を焼結する工程と、を有する。

[0017] [S i C粉末]

本実施形態の製造方法では、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下のS i C粉末を用いる。S i C粉末の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であると、焼結前の混合物を焼結させやすく、また、取り扱いが容易である。

[0018] 本実施形態において、S i C粉末の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて無作為に選んだ500個のS i C粉末の直径をそれぞれ測定し、得られた測定値の平均値を採用した。

[0019] 本実施形態の製造方法に用いるS i C粉末は、多数の結晶構造があることが知られている。S i C粉末の結晶構造としては、立方晶系で3C型（閃亜鉛鉱型）の結晶構造を有するもの、4H型、6H型等の六方晶系でウルツ鉱型の結晶構造を有するもの、菱面体晶系で15R型の結晶構造を有するもの、が挙げられる。

[0020] このうち、3C型の結晶構造を有するS i C粉末を「 β -S i C粉末」と称する。また、それ以外の結晶構造を有するS i C粉末全てを「 α -S i C粉末」と称する。

[0021] 本実施形態の製造方法では、 α -S i C粉末および β -S i C粉末からなる群から選ばれる少なくとも一種のS i C粉末を用いる。 α -S i C粉末と β -S i C粉末との両方を用いる場合、 α -S i C粉末と β -S i C粉末との混合比率は、特に制限されない。

[0022] 本実施形態の製造方法では、一般にシリカ還元法、アチソン法などによって製造されたS i C粉末を用いることができる。ただし、高純度が要求される用途（例えば、半導体製造プロセスで用いられる発熱体）に向けては、これらの製造方法に加えて酸処理などを施した高純度のS i C焼結体を使用する。

[0023] [S i C超微粉末]

本実施形態の製造方法では、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であるS i C超

微粉末を用いる。S i C超微粉末の平均粒子径が0.1 μ m未満であると、S i C焼結体中の結晶粒界にS i C超微粉末が多く存在しやすく、焼結前の混合物を焼結させやすい。その結果、相対密度が高いS i C焼結体を得ることができる。

[0024] 本実施形態において、S i C焼結体の相対密度は、アルキメデス法を用いてみかけ密度を測定し、S i Cの理論密度との比により求められる。

[0025] S i C超微粉末の平均粒子径は、0.08 μ m以下が好ましく、0.07 μ m以下がより好ましく、0.06 μ mがさらに好ましい。

[0026] S i C超微粉末の平均粒子径は、0.01 μ m以上が好ましく、0.02 μ m以上がより好ましく、0.03 μ m以上がさらに好ましい。

S i C超微粉末の平均粒子径は、0.01 μ m以上0.08 μ m以下が好ましく、0.02 μ m以上0.07 μ m以下がより好ましく、0.03 μ m以上0.06 μ mがさらに好ましい。

[0027] 本実施形態の製造方法において、S i C超微粉末の平均粒子径の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。

[0028] 本実施形態において、S i C超微粉末の平均粒子径は、S i C粉末の平均粒子径と同様の方法で測定される。

[0029] 本実施形態の製造方法に用いるS i C超微粉末は、上述のS i C粉末と平均粒子径の範囲が異なり、それ以外の点はS i C粉末と同様である。

[0030] 本実施形態の製造方法におけるS i C超微粉末の混合量は、S i C粉末100質量部に対して2質量部超であることが好ましい。S i C超微粉末の混合量が2質量部超であると、S i C焼結体の相対密度が十分高くなる。

[0031] S i C超微粉末の混合量は、S i C粉末100質量部に対して20質量部未満である。

S i C超微粉末の混合量が20質量部以上であると、S i C超微粉末が凝集しやすい。これにより、S i C粉末やS i₃N₄粒子の粒子同士の間の空隙にS i C超微粉末が入りにくくなる。発明者らが検討した結果、焼結前の混合物におけるS i C超微粉末の充填率が低下することがわかった。したがって

、焼結後のS i C焼結体の相対密度が低下してしまう。

[0032] S i C超微粉末の混合量は、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

[0033] S i C超微粉末の混合量は、2質量部超であり、3質量部以上がより好ましい。

S i C超微粉末の混合量は、S i C粉末100質量部に対して、2質量部超20質量部未満が好ましく、3質量部以上15質量部以下がより好ましく、3質量部以上10質量部以下がさらに好ましい。

[0034] 本実施形態の製造方法において、S i C超微粉末の混合量の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。

[0035] 本実施形態の製造方法では、プラズマCVD法により気相合成されたS i C超微粉末を用いる。

[0036] S i C超微粉末の合成条件は特に限定されないが、非酸化性雰囲気のパラズマ中にシラン化合物またはハロゲン化ケイ素と炭化水素の原料ガスとを導入し、反応系の圧力を1気圧未満から13.3Paの範囲で制御しつつ気相反応させることが好ましい。

[0037] 本実施形態の製造方法に用いるS i C超微粉末の結晶相は、特に制限されないが、3C型の結晶構造を有するS i C超微粉末(β -S i C超微粉末)、非晶質、またはこれらの混合相であることが好ましい。これにより、焼結前の混合物の焼結性が向上し、電気的な特性および機械的な特性も向上する。

[0038] 本実施形態の製造方法においては、S i C超微粉末の結晶相の中でも β -S i C超微粉末を用いることがより好ましい。 β -S i C超微粉末は、アスペクト比が小さく分散性に優れている。また、 β -S i C超微粉末は、電気伝導性に優れている。そのため、 β -S i C超微粉末を少量混合するだけで、S i C焼結体の平均体積抵抗率を小さくすることができる。

[0039] 本実施形態において、S i C焼結体の体積抵抗率は、S i C焼結体を四探針測定法により測定した値を採用した。また、S i C焼結体の平均体積抵抗

率は、S i C焼結体の面内における任意の5箇所について得られた5つの測定値の平均値を採用した。

[0040] [S i₃N₄粒子]

本実施形態の製造方法では、S i C粉末およびS i C超微粉末と共にS i₃N₄粒子を混合することにより、窒素が固溶したS i C焼結体を得る。窒素が固溶したS i C焼結体中では、自由電子が増加するため、窒素が固溶していないS i C焼結体と比べてS i C焼結体の平均体積抵抗率が小さくなる。

[0041] 本実施形態の製造方法では、混合するS i₃N₄粒子の平均粒子径を調整することにより、S i C焼結体中に窒素を均一に分布させることができる。これにより、S i C焼結体の体積抵抗率は、測定位置によって変化しにくい。その結果、S i C焼結体を形成材料として用いた発熱体では、面内の温度を均一に制御しやすい。

[0042] 本実施形態の製造方法では、平均粒子径が0.1 μm以上2.0 μm以下のS i₃N₄粒子を用いる。S i₃N₄粒子の平均粒子径が0.1 μm以上であると、S i₃N₄粒子を入手しやすく、また取り扱いやすい。また、S i₃N₄粒子の平均粒子径が2.0 μm以下であると、S i C焼結体中に窒素を均一に分布させることができる。

[0043] S i₃N₄粒子の平均粒子径は、0.15 μm以上が好ましく、0.2 μm以上がより好ましい。

S i₃N₄粒子の平均粒子径は、0.15 μm以上2.0 μm以下が好ましく、0.2 μm以上2.0 μm以下がより好ましい。

[0044] 本実施形態の製造方法において、S i₃N₄粒子の平均粒子径の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。

[0045] 本実施形態において、S i₃N₄粒子の平均粒子径は、S i C粉末の平均粒子径と同様の方法で測定される。

[0046] 本実施形態の製造方法において、S i₃N₄粒子の混合量は、S i C粉末100質量部に対して0.05質量部以上3質量部以下である。S i₃N₄粒子の混合量が0.05質量部以上であると、S i C焼結体の平均体積抵抗率を

十分低下させることができる。また、 Si_3N_4 粒子の混合量が3質量部以下であると、 SiC 焼結体中に Si_3N_4 粒子を十分固溶させることができる。また、 Si_3N_4 粒子の混合量が3質量部以下であると、 SiC 焼結体の相対密度が十分高くなる。また、3質量部を超えると、固溶できない Si_3N_4 粒子の昇華により形成される空隙が大きくなり、相対密度が低下する。

[0047] Si_3N_4 粒子の混合量は、0.1質量部以上がより好ましく、0.5質量部以上がさらに好ましい。

[0048] Si_3N_4 粒子の混合量は、2質量部以下がより好ましく、1.5質量部以下がさらに好ましい。

Si_3N_4 粒子の混合量は、 SiC 粉末100質量部に対して、0.1質量部以上2質量部以下がより好ましく、0.5質量部以上1.5質量部以下がさらに好ましい。

[0049] 本実施形態の製造方法において、 Si_3N_4 粒子の混合量の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。

[0050] [その他の材料]

本実施形態の製造方法では、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じて上述の SiC 粉末、 SiC 超微粉末および Si_3N_4 粒子以外の材料を混合してもよい。このような材料としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを成形バインダー、ステアリン酸塩などの分散剤などが挙げられる。

[0051] [混合する工程]

本実施形態の混合する工程では、上述の SiC 粉末、 SiC 超微粉末、および Si_3N_4 粒子を混合する。これらの混合方法は特に限定されないが、2流粒子衝突型の粉碎混合装置による粉碎混合であることが好ましい。これにより、上述の SiC 粉末、 SiC 超微粉末、および Si_3N_4 粒子が均一に分散されるとともに、得られた混合物の粒度分布を狭くすることができる。混合物の粒度分布が狭くなった結果、次の焼成する工程において、焼結体粒子の粗大化を抑制することができる。

[0052] [焼結する工程]

本実施形態の焼結する工程では、まず、混合する工程で得られた混合物を成形する。混合物の成形方法は特に限定されないが、一軸プレス機を用いた成形方法が好ましい。例えば、混合物は一軸プレス機により円盤状に成形される。

[0053] 次に、混合物を成形した成形体を焼結する。成形体の焼結方法は特に限定されない。例えば、成形体の焼結方法としては、ホットプレス容器を用いた加圧焼結（ホットプレス焼結）、常圧焼結、HIP（熱間等方圧加圧法）を用いた焼結などの従来の方法が挙げられる。成形体の焼結方法の中でも、ホットプレス焼結が好ましい。成形体のホットプレス焼結では、相対密度の高いSiC焼結体を得られる。

[0054] ホットプレス焼結では、具体的に、成形体をホットプレス容器に詰め、加圧しながら非酸化性雰囲気下で焼結する。

[0055] 上述のホットプレス焼結において、焼結温度は2400℃未満であり、2200℃以上2300℃以下が好ましい。焼結温度が2200℃以上であると、相対密度が十分高いSiC焼結体を得られる。また、焼結温度が2400℃未満、特に2300℃以下であると、焼結体粒子の粗大化が抑制され、 β -SiCが α -SiCに相転移しない。そのため、得られるSiC焼結体の体積抵抗率は、測定位置によって変化しにくい。

[0056] 上述のホットプレス焼結は、焼結温度が2200℃以上2300℃以下、20MPa以上の加圧下で行われる。

[0057] 上述のホットプレス焼結において、昇温速度が速いと、成形体の焼結時間が十分短く、SiC焼結体の製造コストが低く抑えられる傾向がある。また、上述の昇温速度が遅いと、成形体の焼結時におけるクラックの発生を抑制し、良質なSiC焼結体を得られる傾向がある。このような傾向に基づいて、上述のホットプレス焼結における昇温速度を決定するとよい。

[0058] 上述のホットプレス焼結において、圧力は20MPa以上であることが好ましい。これにより、相対密度の高いSiC焼結体を得られる。

ホットプレス焼結において、圧力は20MPa以上45MPa以下であることがより好ましい。

[0059] 上述のホットプレス焼結において、非酸化性雰囲気はアルゴン雰囲気であることが好ましい。

[0060] 本実施形態によれば、高密度、かつ測定位置によって体積抵抗率が変化しにくいSiC焼結体を製造し得るSiC焼結体の製造方法が提供される。

[0061] [SiC焼結体]

上述の製造方法を用いることにより、本実施形態のSiC焼結体を得ることができる。

[0062] 本実施形態のSiC焼結体には、製造時にSiC粉末およびSiC超微粉末と共に Si_3N_4 粒子を混合することにより、窒素が固溶している。

[0063] 本実施形態のSiC焼結体における窒素原子の含有量は、40ppm以上が好ましい。

また、SiC焼結体における窒素原子の含有量は、5000ppm以下が好ましく、1000ppm以下がより好ましく、150ppm未満がさらに好ましい。

SiC焼結体における窒素原子の含有量は、40ppm以上5000ppm以下が好ましく、40ppm以上1000ppm以下がより好ましく、40ppm以上150ppm未満がさらに好ましい。

[0064] 本実施形態のSiC焼結体において、窒素原子の含有量の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。

[0065] 本実施形態のSiC焼結体における窒素原子の含有量は、混合する Si_3N_4 粒子の混合量を調整することにより上述の範囲内に制御することができる。

[0066] 窒素が固溶したSiC焼結体はn型半導体となるため、本実施形態のSiC焼結体は、平均体積抵抗率が小さい。本実施形態のSiC焼結体の平均体積抵抗率は、 $0.001\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。本実施形態のSiC焼結体を発熱体の形成材料として用いる場合には、SiC焼結体の平均体積抵抗率は、 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好まし

く、 $0.001\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。

[0067] 本実施形態のSiC焼結体には、製造時に混合する Si_3N_4 粒子の平均粒子径を調整することにより、窒素が均一に分布している。これにより、SiC焼結体の体積抵抗率は、測定位置によって変化しにくい。

[0068] ここで、本実施形態のSiC焼結体において、SiC焼結体の平均体積抵抗率を R_{ave} とする。また、SiC焼結体の最大体積抵抗率を R_{max} とする。また、SiC焼結体の最小体積抵抗率を R_{min} とする。

[0069] 本実施形態のSiC焼結体において、 R_{max}/R_{ave} は、1.5以下であり、1.3以下が好ましく、1.1以下がより好ましい。 R_{min}/R_{ave} は0.7以上であり、0.8以上が好ましく、0.9以上がより好ましい。 R_{max}/R_{ave} が1.5以下で、 R_{min}/R_{ave} が0.7以上の両方を満たすと、SiC焼結体の体積抵抗率は、測定位置によって変化しにくいと言える。その結果、SiC焼結体を形成材料として用いた発熱体では、面内の温度を均一に制御しやすい。

R_{max}/R_{ave} は、0.7以上1.5以下が好ましく、0.8以上1.3以下がより好ましく、0.9以上1.1以下がさらに好ましい。

[0070] 本実施形態のSiC焼結体の製造時に平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であり、プラズマCVD法により気相合成されたSiC超微粉末を混合することにより、得られるSiC焼結体の相対密度が高くなる。本実施形態のSiC焼結体における相対密度は98%以上であることが好ましい。本実施形態のSiC焼結体における相対密度が98%以上であると、SiC焼結体を形成材料として用いた発熱体の機械的強度が十分となる。

相対密度は98%以上100%以下が好ましい。

[0071] 本実施形態によれば、高密度、かつ測定位置によって体積抵抗率が変化しにくいSiC焼結体が提供される。

[0072] [発熱体]

本実施形態のSiC焼結体は、従来公知の発熱体の形成材料として用いることができる。本実施形態のSiC焼結体は、測定位置によって体積抵抗率

が変化しにくいので、例えば半導体製造プロセスで用いるヒータの発熱体として好適に用いることができる。

[0073] 本実施形態のSiC焼結体を形成材料とする発熱体は、機械的強度が高く、かつ面内の温度を均一に制御しやすい。

実施例

[0074] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0075] (SiC超微粉末の平均粒子径)

SiC超微粉末の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて無作為に選んだ500個のSiC超微粉末の直径をそれぞれ測定し、得られた測定値の平均値を採用した。

[0076] (SiC焼結体の平均体積抵抗率)

SiC焼結体の体積抵抗率は、SiC焼結体を四探針測定法(株式会社三菱ケミカルアナリテック製 ロレスターGX MCP-T700)により測定した値とした。また、SiC焼結体の平均体積抵抗率(R_{ave})は、SiC焼結体の面内における任意の5箇所について得られた5つの測定値の平均値とした。

[0077] さらに、得られた測定値のうち、SiC焼結体の最大体積抵抗率 R_{max} と、SiC焼結体の最小体積抵抗率 R_{min} とを用い、 R_{max}/R_{ave} および R_{min}/R_{ave} を算出した。

[0078] (SiC焼結体の相対密度)

SiC焼結体の相対密度は、アルキメデス法を用いてみかけ密度を測定し、SiC理論密度との比により求めた値とした。

[0079] (SiC焼結体の窒素含有量)

SiC焼結体の窒素含有量は、酸素窒素分析装置TC-436(LECO社製)を使用して、不活性ガス溶融・赤外線吸収法にて測定した。

[0080] <SiC焼結体の製造>

[実施例1～10、比較例1～7]

まず、SiC超微粉末をプラズマCVD法により気相合成した。具体的には、原料ガスとして水素化ケイ素 (SiH_4) とエチレン (C_2H_4) とを用い、高周波により励起されたアルゴン熱プラズマ中、反応系の圧力が10.665 Paの条件下で、平均粒子径が0.01 μm であるSiC超微粉末を合成した。

[0081] 気相合成したSiC超微粉末、市販の α -SiC粉末（スーパー・グラファイト社製

α -SiC 2500）（平均粒子径0.63 μm ）、市販の β -SiC粉末（スーパー・グラファイト社製 β -SiC 2500）（平均粒子径0.63 μm ）、および市販の Si_3N_4 粒子を表1に示した割合で、2流粒子衝突型の粉碎混合装置により粉碎混合した。なお、表1に示す各成分の添加量は、 α -SiCと β -SiCとの合計量を100質量部としたときの値である。

[0082] 得られた混合物を一軸プレス機にて、成形圧力20 MPaで成形し、直径400 mm、厚み12 mmの円盤状の成形体を得た。この成形体を黒鉛製のホットプレス容器に詰め、一軸加圧40 MPa、アルゴン雰囲気中、2300°Cの条件下で焼結した。このようにして、円盤状のSiC焼結体を得た。

[0083]

[表1]

	配合					焼結温度 (°C)
	原料粉 α/β		SiC 超微粉末 添加量 (質量部)	Si ₃ N ₄ 添加量 (質量部)	Si ₃ N ₄ 平均 粒子径 (μ m)	
	α -SiC (質量部)	β -SiC (質量部)				
実施例1	95.2	4.8	5	0.5	0.2	2300
実施例2	0	100	5	0.5	0.2	2300
実施例3	95.3	4.7	5	0.5	2.0	2300
実施例4	96.8	3.2	5	0.1	0.2	2300
実施例5	95.2	4.8	5	3.0	0.2	2300
実施例6	95.2	4.8	5	0.1	0.5	2300
実施例7	0	100	12	0.1	0.2	2300
実施例8	0	100	5	0.1	0.5	2300
実施例9	0	100	5	0.1	1.4	2300
実施例10	0	100	5	0.1	0.5	2200
比較例1	95.2	4.8	0	0.5	0.2	2300
比較例2	95.2	4.8	2	0.5	0.2	2300
比較例3	95.2	4.8	2	0.5	5.0	2300
比較例4	90.8	9.2	5	0.0	—	2300
比較例5	95.2	4.8	2	4.5	0.2	2300
比較例6	0	100	20	0.1	0.2	2300
比較例7	0	100	5	0.1	0.2	2400

[0084] 表2に、実施例1～10、比較例1～7のSiC焼結体の R_{ave} 、 R_{max}/R_{ave} 、 R_{min}/R_{ave} 、相対密度、窒素含有量を示した。

[0085] 表2に示す評価は、以下の基準で行った。

○… R_{max}/R_{ave} が1.5以下、かつ R_{min}/R_{ave} が0.7以上かつ、
相対密度が98%以上

×…上記以外

[0086]

[表2]

	R_{ave}	R_{max}/R_{ave}	R_{min}/R_{ave}	相対密度	窒素含有量	評価
	$\Omega \cdot cm$			%	ppm	
実施例1	0.30	1.33	0.75	99.0	230	○
実施例2	0.030	1.15	0.87	99.2	1570	○
実施例3	0.40	1.20	0.83	98.2	150	○
実施例4	5.0	1.25	0.80	98.0	46	○
実施例5	0.34	1.31	0.76	98.1	4600	○
実施例6	0.30	1.32	0.73	98.6	220	○
実施例7	0.030	1.12	0.89	98.2	580	○
実施例8	0.030	1.13	0.88	98.6	540	○
実施例9	0.030	1.15	0.87	98.0	560	○
実施例10	0.030	1.25	0.80	98.0	530	○
比較例1	0.30	2.94	0.34	93.0	230	×
比較例2	0.30	1.65	0.61	94.0	230	×
比較例3	50	6.00	0.15	92.5	150	×
比較例4	100	5.60	0.22	99.1	<10	×
比較例5	0.30	1.55	0.66	94.0	5520	×
比較例6	0.030	5.20	0.18	94.3	580	×
比較例7	0.15	5.30	0.12	97.8	530	×

[0087] 表2に示すように、本発明の製造方法を適用した実施例1～10のSiC焼結体においては、 R_{max}/R_{ave} と R_{min}/R_{ave} との両方が1.5以下であった。このことから、実施例1～10のSiC焼結体においては、測定位置によって体積抵抗率が変化しにくいと言える。

[0088] また、実施例1～10のSiC焼結体においては、相対密度が98%以上であった。このことから、実施例1～10のSiC焼結体は、高密度であると言える。

[0089] 実施例1～10のSiC焼結体は、 Si_3N_4 粒子を含むことにより、窒素が固溶している。これにより、実施例1～10のSiC焼結体中では自由電子が増加し、窒素が固溶していない比較例4のSiC焼結体と比べて、 R_{ave} が小さくなったと考えられる。

[0090] 実施例1のSiC焼結体は、比較例1および比較例2のSiC焼結体よりも混合されるSiC超微粉末の量が多かった。これにより、実施例1における焼結前の混合物が焼結しやすくなり、比較例1および比較例2のSiC焼

結体と比べて、相対密度が高くなったと考えられる。

[0091] 実施例1のSiC焼結体は、比較例5のSiC焼結体よりも混合されるSiC超微粉末の量が多く、かつ、 Si_3N_4 粒子の量が少なかった。これにより、実施例1における焼結前の混合物が焼結しやすくなり、比較例5のSiC焼結体と比べて、相対密度が高くなったと考えられる。

[0092] 実施例3のSiC焼結体は、比較例3のSiC焼結体よりも混合されるSiC超微粉末の量が多く、かつ、 Si_3N_4 粒子の平均粒子径が小さかった。これにより、実施例3における焼結前の混合物が焼結しやすくなり、比較例3のSiC焼結体と比べて、相対密度が高くなったと考えられる。したがって、実施例3のSiC焼結体は、緻密で空隙が少ない焼結体であると考えられる。

[0093] また、実施例3のSiC焼結体の窒素含有量は、比較例3のSiC焼結体と同等であるにもかかわらず、実施例3のSiC焼結体の R_{ave} は、比較例3のSiC焼結体の R_{ave} と比べて小さかった。これは、実施例3のSiC焼結体中に空隙が少なく、SiC焼結体中の自由電子が動きやすくなったためであると考えられる。

[0094] 実施例6、実施例8および実施例9と、比較例3とを比較する。実施例6、実施例8および実施例9では、SiC超微粉末の添加量が2質量部超20質量部未満であり、かつ、 Si_3N_4 粒子の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲であった。このようなSiC焼結体あれば、SiC焼結体の相対密度も高く、体積抵抗率のばらつきが小さいことが分かった。一方、比較例3では、SiC超微粉末の添加量が2質量部以下であり、かつ、 Si_3N_4 粒子の平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ を超えていた。このようなSiC焼結体では、SiC焼結体の相対密度の低下が認められた。この理由の一つとしては、SiC超微粉末の添加量が少なすぎるために、SiC焼結体を緻密化できないためであると考えられる。別の理由としては、用いた Si_3N_4 粒子の平均粒子径が大きすぎるために、SiC焼結体を緻密化できないためであると考えられる。

- [0095] また、実施例2のSiC焼結体は、実施例1のSiC焼結体と同量の Si_3N_4 粒子を含んでいるにもかかわらず、SiC焼結体中の窒素含有量が多かった。これは、混合されるSiC粉末全量に対する β -SiC粉末の割合が多いほど、SiC焼結体中に窒素が固溶しやすいためであると考えられる。
- [0096] 実施例7および実施例8は、比較例6に対し、SiC超微粉末の添加量を変更した例である。実施例7および実施例8のようにSiC超微粉末の添加量が20質量部未満であると、相対密度も高く、体積抵抗率のばらつきが小さいことが分かった。一方、比較例6のようにSiC超微粉末の添加量が20質量部以上であると $R_{\max}/R_{\text{ave}}$ が5を超え、さらに相対密度の低下が認められた。比較例6では、SiC超微粉末の添加量が多くなりすぎたために、粒子の充填率が低下したと考えられる。その結果、比較例6では、体積抵抗率のばらつきの拡大と、相対密度の低下をもたらしたと考えられる。
- [0097] 実施例1から実施例10を比較すると、 α -SiCが多い実施例では、SiC焼結体の平均体積抵抗率が高い。したがって、 α -SiCと β -SiCの混合量を任意に変更することにより、SiC焼結体の平均体積抵抗率を所望の値に調整できることが分かった。
- [0098] 比較例7は実施例2の焼結温度を2400℃以上に上昇させた例である。実施例2では、SiC焼結体の体積抵抗率のばらつきが小さい。一方、実施例2と比較し、比較例7では、SiC焼結体の体積抵抗率のばらつきが大きい。これは β 相から α 相に相転移したSiCがSiC焼結体中に不均一に存在するためであると考えられる。
- [0099] 実施例5は、比較例5に対し、SiC超微粉末の添加量および Si_3N_4 粒子の添加量を変えた例である。実施例5では、SiC超微粉末の添加量が2質量部超20質量部未満であり、かつ、 Si_3N_4 粒子の添加量が3質量部以下であった。このような実施例5では、SiC焼結体の相対密度が高いことが分かった。一方、比較例5では、SiC超微粉末の添加量が2質量部超20質量部未満であるものの、 Si_3N_4 粒子の添加量が3質量部を超えていた。このような比較例5は実施例5よりも相対密度が低いことが分かった。

この理由の一つとしては、 Si_3N_4 粒子の添加量が原料粉の $\alpha\text{-SiC}$ と $\beta\text{-SiC}$ との合計量100質量部に対して3質量部を超えると、 Si_3N_4 粒子が十分に固溶できないためであると考えられる。このような固溶できない Si_3N_4 粒子は、焼結時に昇華し、空隙が形成されてしまう。したがって、このような焼結体は、相対密度が低下すると考えられる。また、焼結体における窒素原子の含有量が5000ppm以下である実施例5は、焼結体における窒素原子の含有量が5000ppmを超える比較例5と比べて、高密度の焼結体を得ることができた。

[0100] 以上の結果から、本発明が有用であることが確かめられた。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の一態様によれば、高密度、かつ測定位置によって体積抵抗率が変化しにくい SiC 焼結体、およびその SiC 焼結体から構成されるヒータ、ならびにその SiC 焼結体を製造し得る SiC 焼結体の製造方法が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] S i C焼結体であって、前記焼結体は窒素原子を含み、
前記焼結体の最大体積抵抗率 R_{max} と前記焼結体の平均体積抵抗率 R_{ave} との比である R_{max}/R_{ave} が 1.5 以下、かつ前記焼結体の最小体積抵抗率 R_{min} と前記平均体積抵抗率 R_{ave} との比である R_{min}/R_{ave} が 0.7 以上であり、
前記焼結体の相対密度が 98% 以上である S i C焼結体。
- [請求項2] 前記 S i C焼結体における前記窒素原子の含有量が 5000 ppm 以下である請求項 1 に記載の S i C焼結体。
- [請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の S i C焼結体から構成されるヒータ。
- [請求項4] 平均粒子径が 0.1 μm 以上 1.0 μm 以下であり、 α -S i C粉末および β -S i C粉末からなる群から選ばれる少なくとも一種の S i C粉末と、
平均粒子径が 0.1 μm 未満であり、プラズマ CVD 法により気相合成された S i C超微粉末と、
平均粒子径が 0.1 μm 以上 2.0 μm 以下である Si_3N_4 粒子と、を混合する工程と、
前記混合する工程で得られた混合物を焼結する工程と、を有し、
前記混合する工程では、前記 S i C超微粉末を、前記 S i C粉末 100 質量部に対して 2 質量部超 20 質量部未満混合し、
前記 Si_3N_4 粒子を、前記 S i C粉末 100 質量部に対して 0.05 質量部以上 3 質量部以下混合し、
前記焼結する工程では、前記混合物を 2400℃ 未満で焼結する S i C焼結体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C04B35/575 (2006.01) i, H05B3/14 (2006.01) i

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. C04B35/575, H05B3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-320787 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 13 December 2007, claims, paragraphs [0010], [0017], [0049], table 1 (Family: none)	1-3 4
A	WO 2017/038555 A1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 09 March 2017, entire text & TW 201710220 A	1-4
A	JP 9-255428 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 30 September 1997, entire text (Family: none)	1-4

☐ 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 application or patent 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
21 September 2018 (21.09.2018)

Date of mailing of the international search report
02 October 2018 (02.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/575(2006.01)i, H05B3/14(2006.01)i

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. C04B35/575, H05B3/14

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

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 請求項の番号
X A	JP 2007-320787 A (株式会社ブリヂストン) 2007.12.13, [特許請求の範囲], [0010], [0017], [0049], [表1] (ファミリーなし)	1-3 4
A	WO 2017/038555 A1 (住友大阪セメント株式会社) 2017.03.09, 全文 & TW 201710220 A	1-4
A	JP 9-255428 A (住友大阪セメント株式会社) 1997.09.30, 全文 (ファミリーなし)	1-4

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

21.09.2018

国際調査報告の発送日

02.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

浅野 昭

4 T

5794

電話番号 03-3581-1101 内線 3465