(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2023-72375
(P2023-72375A)
(43)公開日　令和5年5月24日(2023.5.24)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
Ｂ２８Ｂ　1/30　(2006.01)		Ｂ２８Ｂ	1/30	４Ｇ０５２
Ｂ３３Ｙ　70/10　(2020.01)		Ｂ３３Ｙ	70/10	

審査請求　未請求　請求項の数　15　ＯＬ　（全23頁）

(21)出願番号　特願2021-184894(P2021-184894)
(22)出願日　令和3年11月12日(2021.11.12)

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100126240
弁理士　阿部 琢磨
(74)代理人　100124442
弁理士　黒岩 創吾
(72)発明者　海野 知浩
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　西川 浩司
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　村上 俊介
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　セラミックス構造体を製造するための粉末およびそれを用いたセラミックス構造体の製造方法

(57)【要約】
【課題】　付加製造法用いて、優れた造形精度であり、空隙が少なく低誘電正接であるセラミックス構造体を製造可能である粉末を提供すること。
【解決手段】　レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、無機化合物の粒子Ａと、前記粒子Ａよりも熱伝導率が低い無機化合物の粒子Ｂと、前記レーザー光に含まれる波長の光に対し、前記粒子Ａおよび前記粒子Ｂより高い吸収能を示す吸収体粒子と、を含み、前記粒子Ａの平均粒子径をＤ（Ａ）μm、前記粒子Ｂの平均粒子径をＤ（Ｂ）μmとし、前記粉末における前記粒子Ａの質量分率をＷ（Ａ）重量%、前記粒子Ｂの質量分率をＷ（Ｂ）重量%としたとき、式（１）～式（４）を満たす。

５．０≦Ｗ（Ａ）　式（１）
５．０≦Ｗ（Ｂ）　式（２）
６０．０≦Ｗ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ）　式（３）
１．２≦Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）≦４００．０　式（４）

【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、
無機化合物の粒子Ａと、
前記粒子Ａよりも熱伝導率が低い無機化合物の粒子Ｂと、
前記レーザー光に含まれる波長の光に対し、前記粒子Ａおよび前記粒子Ｂより高い吸収能を示す吸収体粒子と、
を含み、
前記粒子Ａの平均粒子径をＤ（Ａ）μｍ、前記粒子Ｂの平均粒子径をＤ（Ｂ）μｍとし、前記粉末における前記粒子Ａの質量分率をＷ（Ａ）重量％、前記粒子Ｂの質量分率をＷ（Ｂ）重量％としたとき、式（１）～式（４）を満たすことを特徴とする粉末。
５．０≦Ｗ（Ａ）　　式（１）
５．０≦Ｗ（Ｂ）　　式（２）
６０．０≦Ｗ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ）　　式（３）
１．２≦Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）≦４００　　式（４）
【請求項２】
前記Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）が、１．４以上１５０以下であることを特徴とする、請求項１に記載の粉末。
【請求項３】
前記Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）が、１．４以上６０以下であることを特徴とする、請求項２に記載の粉末。
【請求項４】
前記粒子Ａの熱伝導率をＫ（Ａ）、前記粒子Ｂの熱伝導率をＫ（Ｂ）としたとき、Ｋ（Ａ）／Ｋ（Ｂ）が２．０以上５０．０以下であることを特徴とする、請求項１乃至３のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項５】
前記吸収体粒子のレーザー光に含まれる波長の光に対する吸収率が１０％以上であることを特徴とする、請求項１乃至４のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項６】
前記粒子Ａおよび粒子Ｂが、金属酸化物および／または半金属酸化物で構成されることを特徴とする、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項７】
前記粒子Ａが、前記粒子Ｂを構成する組成物と共晶を成す組成物を含んでいることを特徴とする、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項８】
前記吸収体粒子が、前記粒子Ａまたは前記粒子Ｂに含まれる半金属元素または金属元素を含むことを特徴とする、請求項１乃至７のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項９】
前記粒子Ｂの融点が、前記粒子Ａの融点よりも低いことを特徴とする、請求項１乃至８のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項１０】
前記Ｗ（Ｂ）が、１０．０［重量％］以上９０．０［重量％］以下であることを特徴とする、請求項９に記載の粉末。
【請求項１１】
吸収体粒子の吸収能は、使用されるレーザー光に含まれる波長の光に対して、１０％以上であることを特徴とする、請求項１乃至１０のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項１２】
前記吸収体粒子がＳｉＯ、ＴｉＯ、Ti_2O_3、ＺｎＯ、アンチモンドープ酸価スズ（ＡＴＯ）、インジウムドープ酸価スズ（ＩＴＯ）、ＭｎＯ、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、ＦｅＯ、Fe_2O_3、Fe_3O_4、Cu_2O、ＣｕＯ、Cr_2O_3、CrO_3、Ｎ

ｉＯ、V_2O_3、VO_2、V_2O_5、V_2O_4、Co_3O_4、ＣｏＯ、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ＺｒＮ、ＺｒＣ、ＺｒＳｉ、ＡｌＮからなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項１乃至１１のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項１３】
前記吸収体粒子がＳｉＯを含むことを特徴とする、請求項１２に記載の粉末。
【請求項１４】
前記粒子Ｂの融点が１９００℃以下であることを特徴とする、請求項１乃至１３のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項１５】
前記粒子Ａが酸化アルミニウムを含み、前記粒子Ｂが二酸化珪素を含み、前記吸収体粒子がＳｉＯを含むことを特徴とする、請求項１乃至１４のいずれか一項に記載の粉末。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、レーザー照射によりセラミックス構造体を形成する際に使用する粉末に関する。
【背景技術】
【０００２】
三次元モデルの形状データに基づいて任意形状の造形をおこなう付加製造技術（３Ｄプリンター）が普及しつつある。近年は、従来から３Ｄプリンターの造形材料として用いられていた樹脂や金属だけではなく、金属酸化物や金属炭化物などの無機化合物材料を用いて、高い精度で高強度なセラミックス構造体を製造する技術が求められている。
【０００３】
特許文献１には、粉末床溶融結合法やクラッディング法に好適な原料粉末が開示されている。具体的には、セラミックス構造体の主要成分となるAl_2O_3やZrO_2などの吸収能の低い無機化合物粒子を含む粉末に、レーザー光に含まれる波長の光に対する吸収能が他の組成より高い吸収体粒子を添加している。原料粉末内に吸収体粒子が存在することで、粉末内におけるレーザー光の拡散を抑えて局所的な加熱および溶融を実現し、高い造形精度で機械的強度の高いセラミックス構造体を作製することができる。
【０００４】
特許文献２には、SiO_2を主成分とする粉末に吸収体粒子を添加したものを原料として、粉末床溶融結合法にて造形を行い、得られた造形物に加熱処理（以下、焼成と記載する）を施す技術が開示されている。焼成により、造形時にセラミックス構造体に生成されるクラックの周囲の成分が溶融してクラックを埋め、機械的強度の高いセラミックス構造体を得ること可能となる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０１９－１９０５１号公報
【特許文献２】特開２０２１－６６１７７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
セラミックス構造体の用途は多岐にわたっており、機械的特性や熱的特性に加えて電気的特性が求められる場合がある。例えば、通信分野、航空・宇宙分野、医療分野に用いられるセラミックス構造体には、周波数１ＭＨｚで０．０１未満という、低い誘電正接（低誘電正接）が求められる。誘電正接とは、誘電体内での電気エネルギー損失の度合いを表す数値であり、誘電正接が低い誘電体ほど、高周波の電気信号を正確に伝えることが可能となる。
【０００７】

誘電正接は、セラミックス構造体内に、長径が数μｍから数十μｍレベルの小さな空隙が増えると、増大する傾向がみられる。セラミックス構造体に電圧が印加された際、内在する空隙で生じる局所的な放電（部分放電）が、誘電正接を増大させる一因になっていると考えられている。従って、低誘電正接のセラミックス構造体を実現するためには、内部の小さな空隙を極力少なくする必要がある。

【０００８】

特許文献１では、Al_2O_3と、Al_2O_3と共晶になり得るZrO_2やGd_2O_3とを混合して、原料粉末の融点を下げている。Al_2O_3とZrO_2、あるいはAl_2O_3とGd_2O_3のように、互いに組成が異なる粒子どうしは、熱伝導率も互いに異なるため、伝導率が低い方の粒子にレーザー光照射による熱が伝わりにくくなることがある。そのため、各粒子の溶融状態が不均一となって一部溶け残り、造形物内に空隙が形成され、誘電正接が高くなる傾向がある。

【０００９】

特許文献２では、造形後に焼成してセラミックス構造体のクラックを低減することにより、機械的強度の向上が図られている。しかし、低誘電正接を達成できる程度に、小さな空隙を低減できているかは不明である。

【００１０】

上述の通り、粉末床溶融結合法により、機械的強度の高いセラミックス構造体を高い精度で作製することが可能になってきているが、セラミックス構造体の低誘電正接化については、検討が進んでいない。

【００１１】

本発明は、粉末床溶融結合法によって、高い精度で低誘電正接なセラミックス構造体を製造することが可能な、原料粉末を提供する。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明に係る粉末は、レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、無機化合物の粒子Ａと、前記粒子Ａより熱伝導率が低い無機化合物の粒子Ｂと、前記レーザー光に含まれる波長の光に対し、前記粒子Ａおよび前記粒子Ｂより高い吸収能を示す吸収体粒子と、を含み、前記粒子Ａの平均粒子径をＤ（Ａ）μｍ、前記粒子Ｂの平均粒子径をＤ（Ｂ）μｍとし、前記粉末における前記粒子Ａの質量分率をＷ（Ａ）重量％、前記粒子Ｂの質量分率をＷ（Ｂ）重量％としたとき、式（１）～式（４）を満たすことを特徴とする。

$5.0 \leqq W(A)$　　式（１）

$5.0 \leqq W(B)$　　式（２）

$60.0 \leqq W(A) + W(B)$　　式（３）

$1.2 \leqq D(A) / D(B) \leqq 400.0$　　式（４）

【発明の効果】

【００１３】

本発明の粉末を付加製造技術の原料粉末として用いれば、高い精度で低誘電正接なセラミックス構造体を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

【図２】セラミックス構造体の表面をレーザー顕微鏡で観察した観察画像を二値化した図である。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明に係る粉末について、具体例を挙げて説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではなく、本発明の技術思想の範囲内で変形が可能である。

【００１６】
＜セラミックス構造体＞
本発明におけるセラミックス構造体とは、無機化合物で構成されるものであり、結晶状態、非晶質状態、それらの混合物のいずれであってもよい。無機化合物には、金属や非金属の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物が含まれるが、本発明は、特に金属酸化物、非金属酸化物のセラミックス構造体の製造に好適である。以下、セラミックス構造体を単に構造体と記載する場合がある。
【００１７】
（セラミックス構造体中の空隙）
一般に、付加製造技術にて製造された構造体には、ボイドやクラックなど大小さまざまな空間が多く含まれる。本発明では、長径が１μｍから５０μｍの空間を「空隙」と呼び、長径が５０μｍを超える空間を「クラック」と呼ぶ。構造体内に空隙が多く含まれる要因は、原料粉末にレーザー光が照射されている間に、粉末の溶解が十分に進まない部分ができてしまうためと考えられる。
【００１８】
粉末床溶融結合法による造形は、製造する三次元モデルの形状データに基づいてレーザー光を走査させながら、原料粉末に照射することによって行われる。造形効率の観点から走査速度は速い方が好ましく、短時間のレーザー光照射で溶融する原料粉末が望まれる。
【００１９】
セラミックス材料として広く用いられているAl_2O_3は、融点が約２０７２℃と高い上に、紫外から赤外まで幅広い波長域で光吸収能が低い。そこで、特許文献１や２では、Al_2O_3と、Al_2O_3と共晶をなす材料（共晶材料）と、吸収体と、を混合し、原料粉末の融点を下げて造形をおこなっている。
【００２０】
組成や結晶構造などの違いを有する２種類の粒子の間には、熱伝導率差が生じる。これら２種類の粒子を混合した粉末にレーザー光を照射すると、粒子の種類によって熱の伝わり方が異なるため、熱伝導率の高い方の粒子が溶融しても、熱伝導率の低い方の粒子が溶融せず、粉末の溶融状態が不均一となる場合がある。溶融が十分に進まない部分では粒子間の空隙を埋められず、構造体内に空隙が残ってしまう。
【００２１】
特許文献１、２には、Al_2O_3と、Al_2O_3と共晶をなす材料として、ZrO_2、Gd_2O_3、SiO_2が記載されている。表１に、Al_2O_3と各共晶材料の熱伝導率、融点、比重を示す。いずれの共晶材料も、熱伝導率がAl_2O_3よりも低い。
【００２２】
【表１】

	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	Gd_2O_3
熱伝導率［W/(m･K)］	30.0	1.5	3.0	10.6
比重	3.97	2.2～2.65	5.68	7.4
融点[℃]	2072	1713	2715	2310

【００２３】
表１に記載の共晶材料の中で、SiO_2はAl_2O_3よりも低い融点を有しているため、Al_2O_3とSiO_2とを混合した原料粉末を用いれば、優先的にSiO_2が溶融して空隙を埋められる効果が期待される。ところが実際には、特許文献１や２に記載のAl_2O_3とSiO_2との混合粉末を用いてセラミックス構造体を作製しても、構造体内の空隙を十分に低減することができず、低誘電正接を実現することはできなかった。原料粉末のSiO_2の比率を増やしたり、レーザー光の照射パワーを上げて加熱温度を上げたりする

と、構造体が溶融して形状が崩れてしまう場合があった。

【００２４】

特許文献１や２では、Al_2O_3粒子と、Al_2O_3粒子よりも粒子径の大きいSiO_2粒子とを混合した粉末を用いている。そこで、発明者らは、熱伝導率が低い方の粒子の粒子径を、熱伝導率が高い方の粒子の粒子径よりも小さく（小粒径化）して、粉末中の熱伝導率の異なる粒子を均等に溶融させることに成功した。熱伝導率が低い方の粒子を小粒径化することで、熱伝導率が低い方の粒子が溶融するまでの時間を、熱伝導率が高い方の粒子が溶融するまでの時間に近づけることができ、レーザー照射部の粉末を均一に溶融させることができる。

【００２５】

そして、粉末に含まれる、熱伝導率が互いに異なる複数種類の粒子の粒子径比や混合比を工夫して、空隙が少なく低誘電正接のセラミックス構造体の実現が可能な、付加造形技術の原料に好適な粉末を得た。

【００２６】

以下、本発明について詳細に説明する。

【００２７】

＜原料粉末＞

本発明にかかる原料粉末は、無機化合物の粒子Ａと、粒子Ａよりも熱伝導率が低い無機化合物の粒子Ｂと、レーザー光に含まれる波長の光に対して粒子Ａおよび粒子Ｂより高い吸収能を示す吸収体粒子と、を含む。粒子Ａ、粒子Ｂ、吸収体粒子は、互いに種類が異なっている。ここでいう「種類が異なる」とは、複数の粒子間で、粒子の成分や化学組成、結晶性等が異なっていることをいう。

【００２８】

粒子Ａ、粒子Ｂ、吸収体粒子は、それぞれ粉末内に独立して存在する単位を指す。例えば、粒子Ａが複数の一次粒子が結合した二次粒子の状態で粉末の中に存在している場合は、二次粒子を粒子Ａという。

【００２９】

無機化合物の粒子Ａ、Ｂは、セラミックス構造体の主要成分となる粒子である。粒子Ａ、Ｂは、単一組成の粒子であり、赤外光に対する吸収能が低い、金属または非金属の酸化物あるいは窒化物で構成される。原料粉末は、複数の粒子Ａからなる粉末Ａと、複数の粒子Ｂからなる粉末Ｂと、複数の吸収体粒子からなる吸収体粉末との混合粉末と表現することもできる。セラミックス構造体の主要成分となる粒子Ａ、Ｂとは、それぞれ原料粉末に５．０［重量％］以上含まれており、それらの合計が原料粉末の６０重量％以上であるものいう。原料粉末における粒子Ａ、粒子Ｂそれぞれの質量分率を、Ｗ（Ａ）［重量％］、Ｗ（Ｂ）［重量％］とすると、下記式で表すことができる。

$５．０ \leqq W(A)$　　式（１）

$５．０ \leqq W(B)$　　式（２）

$６０．０ \leqq W(A)+W(B)$　　式（３）

【００３０】

（無機粒子ＡおよびＢ）

原料粉末に含まれる、セラミックス構造体の主要成分となる粒子のうち、熱伝導率が相対的に高い粒子が粒子Ａ、粒子Ａよりも熱伝導率が低い粒子が粒子Ｂに相当する。粒子Ａ、Ｂは、製造するセラミックス構造体に求められる特性に応じて選択することができる。酸化物系のセラミックス構造体を製造する場合は、粒子ＡおよびＢは、いずれも金属酸化物および／または半金属酸化物で構成されることが好ましい。

【００３１】

粒子Ａは、例えばAl_2O_3、ZrO_2・Y_2O_3、Y_2O_3、SiO_2からなる群より選択される組成を含むものが好ましく、Al_2O_3を含むものが特に好ましい。Al_2O_3は、金属酸化物および半金属酸化物の中で特に熱伝導率が高いため、レーザー光の吸収により吸収体粒子から発せられる熱を速やかに粉末全体に伝え、より短時間での造形物を

可能にすることができる。加えて、Al_2O_3は多くの種類の無機化合物と共晶を成すため、様々な組成物と組み合わせた造形が可能となる。

【００３２】

粒子Ａは、粒子Ｂを構成する組成物と共晶を成す組成物を含んでいることが好ましい。粒子Ａと粒子Ｂとが共晶を成す関係にあると、原料粉末の融点を下げることができる。例えば、粒子Ａに含まれる組成物の融点が高くても、粒子Ｂに含まれる組成物と共晶を形成することで融点が下がり、溶融しやすくすることができる。そして、無機粒子Ａと無機粒子Ｂと溶融して混じり合った融液の状態から凝固する際、複数の組成物の間に結晶相が混じり合い複雑に入り組んだ界面が形成されるため、外部から応力が加わっても、界面に沿った割れが生じにくく、強度が向上する。

【００３３】

無機粒子Ｂは、例えばSiO_2、$ZrO_2・Y_2O_3$、$3Al_2O_3・2SiO_2$、$2MgO・2Al_2O_3・5SiO_2$からなる群より選択することができる。

【００３４】

熱伝導率が相対的に低い無機粒子Ｂの融点は、無機粒子Ａの融点よりも低いことが好ましく、レーザー光の照射によって容易に到達することのできる１９００℃以下であるのがより好ましい。レーザー照射時に吸収体粒子から得られる熱によって速やかに溶融しやすくなる。また、造形後に構造体の形状を損なわない比較的低い温度で焼成して、無機粒子Ｂの組成物を溶融させ、構造体内に残存する空隙を埋めて低減する効果も期待できる。このような観点から、無機粒子Ｂは、SiO_2であることが特に好ましい。SiO_2は、融点が１６５０℃と低く、Al_2O_3などの組成物と共晶を形成することも可能である。

【００３５】

酸化物系のセラミックス構造体を製造する際の粒子Ａと粒子Ｂの好ましい組合せとしては、$Al_2O_3－Gd_2O_3$、$Al_2O_3－GdAlO_3$、$Al_2O_3－Y_2O_3$、$Al_2O_3－YAlO_3$、$Al_2O_3－Y_3Al_5O_{12}$、$Al_2O_3－ZrO_2$、$Al_2O_3－SiO_2$等が挙げられる。

【００３６】

発明者らは、鋭意検討を行い、セラミックス構造体の主要成分である粒子Ａと粒子Ｂとが、さらに下記の式（４）を満たすことで、熱伝導率の異なる粒子Ａと粒子Ｂの溶融速度を近づけることができることを見出した。

$$1.2 \leqq D(A)/D(B) \leqq 400 \quad \text{式（４）}$$

【００３７】

Ｄ（Ａ）［μｍ］、Ｄ（Ｂ）［μｍ］は、それぞれ粒子Ａの粒子径、粒子Ｂの粒子径である。

【００３８】

ここで、無機粒子Ａの粒子径とは、複数の無機粒子Ａの平均粒子径のことであり、無機粒子Ｂの粒子径とは、複数の無機粒子Ｂの平均粒子径のことである。無機粒子Ａ、無機粒子Ｂが単独の粒子で構成される場合は、そのまま各粒子の平均粒子径を表す。微小な粒子を凝結させて無機粒子Ａ、無機粒子Ｂを作製する場合には、凝結後の無機粒子の平均粒子径を表す。無機粒子Ａや無機粒子Ｂを構成する微小な粒子は、全て同じ組成であることが好ましいが、組成が異なる粒子を含んでも良い。

【００３９】

粒子径は、次の方法で算出することができる。粉末をレーザー回折／散乱式粒子径測定装置を用いて測定する。測定した粉末において、頻度の累積が５０％になる粒子径（Ｄ５０）であるメジアン径（中央値ともいう）を、平均粒子径とする。

【００４０】

本発明は、原料粉末が、セラミックス構造体の主要成分となる、粒子Ａと粒子Ａよりも熱伝導率が低い粒子Ｂとを含んでいる場合に、得られるセラミックス構造体の空隙を低減するものである。特に、粒子Ａの熱伝導率をＫ（Ａ）［Ｗ／ｍ・Ｋ］、粒子Ｂの熱伝導率をＫ（Ｂ）［Ｗ／ｍ・Ｋ］としたとき、Ｋ（Ａ）／Ｋ（Ｂ）が２．０以上５０．０以下の

場合に効果が顕著であり、３．０以上３０．０以下の場合により効果が顕著である。
【００４１】
式（４）において、Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）は、より好ましくは１．４以上１５０以下であり、さらに好ましくは１．４以上６０以下である。Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）を上記範囲にすることで、粒子Ａ、Ｂそれぞれが溶解するのに要する時間をより近づけることができ、レーザー光照射部の粉末全体を均一に溶融させることができる。その結果、より空隙が減少し、さらなる低誘電正接を達成できる。
【００４２】
粒子Ａの粒子径Ｄ（Ａ）は、２．０［μｍ］以上１００［μｍ］以下が好ましく、５．０［μｍ］以上７０．０［μｍ］以下がより好ましく、１０．０［μｍ］以上３０．０［μｍ］以下さらに好ましい。また、無機粒子Ｂの粒子径Ｄ（Ｂ）は、０．１［μｍ］以上５０．０［μｍ］以下が好ましく、１．０［μｍ］以上４０．０［μｍ］以下がより好ましく、５．０μｍ］以上２０．０［μｍ］以下がさらに好ましい。
【００４３】
Ｗ（Ａ）は８．０［重量％］以上８８．０［重量％］以下が好ましく、１８．０［重量％］以上７８．０［重量％］以下がより好ましい。Ｗ（Ａ）が上記範囲であると、熱伝導率の高い粒子Ａが一定量存在するため、レーザー光の照射によって吸収体粒子から発せられる熱を、照射部の粉末全体に効率よく伝えることができる。その結果、より短時間でセラミックス構造体を作製することが可能となる。
【００４４】
粒子Ｂの融点が粒子Ａの融点よりも低い場合、Ｗ（Ｂ）は１０．０［重量％］以上９０．０［重量％］以下が好ましく、２０．０［重量％］以上８０．０［重量％］以下がより好ましい。Ｗ（Ｂ）が上記範囲であると、融点の低い粒子Ｂの溶融によって、粒子間の空隙が埋まりやすくなり、低誘電正接の達成が容易になる。また、後述する焼成工程において、粒子Ｂの融点に応じた低い温度で処理することが可能となるため、造形精度との両立も容易になる。
【００４５】
Ｗ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ）は、８０．０［重量％］以上が好ましく、９０．０［重量％以上］がより好ましい。
【００４６】
（吸収体粒子）
吸収体粒子は、造形に使用するレーザー光に含まれる波長の光に対し、原料粉末に含まれる複数種類の粒子の中で、最も高い吸収能を示す粒子をいう。吸収体粒子の吸収率は、使用されるレーザー光に含まれる波長の光に対して、１０％以上であることが好ましく、４０％以上であればより好ましく、６０％以上であればさらに好ましい。
【００４７】
吸収体粒子は、製造時に使用するレーザー光を効率よく吸収し、吸収体粒子自身が高温になる。吸収体粒子が発する熱がレーザー光の焦点サイズ相当の領域内に存在する他の粒子に伝わり、温度上昇および溶融が生じて付加製造技術による造形が可能となる。また、吸収体粒子よってレーザー光の焦点サイズ相当の局所的な加熱が可能となり、造形精度も向上する。
【００４８】
吸収体粒子の吸収率は、一般的な分光計を用いて測定することができる。具体的には、試料皿に吸収体単体を充填した試料を積分球に設置し、想定波長（製造で使用されるレーザー波長近傍）を照射して電磁波スペクトルを計測した値と、試料無しで計測した値との比率から吸収率を算出する。
【００４９】
吸収体粒子は、ＳｉＯ、ＴｉＯ、Ti_2O_3、ＺｎＯ、アンチモンドープ酸価スズ（ＡＴＯ）、インジウムドープ酸価スズ（ＩＴＯ）、ＭｎＯ、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、ＦｅＯ、Fe_2O_3、Fe_3O_4、Cu_2O、ＣｕＯ、Cr_2O_3、CrO_3、Ｎｉ

Ｏ、V_2O_3、VO_2、V_2O_5、V_2O_4、Co_3O_4、ＣｏＯ、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ＺｒＮ、ＺｒＣ、ＺｒＳｉ、ＡｌＮからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。これらの吸収体粒子は、赤外線の光吸収能が高いため、レーザー光を吸収して、レーザー光照射部の粉末全体を溶融させるために必要な熱量を周囲に与えることができる。

【００５０】

原料粉末に含まれる吸収体粒子の質量分率は、０．１［重量％］以上２０．０［重量％］以下が好ましく、０．２［重量％］以上２０．０［重量％］以下がより好ましく、０．５［重量％］以上２０．０［重量％］以下がさらに好ましい。吸収体粒子が上記範囲であると、レーザー光の焦点サイズ相当の領域内に少なくとも１個の吸収体粒子を存在させることが容易になるため、場所による造形ムラを低減することができる。

【００５１】

上記理由から、式（３）のＷ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ）は、９９．９［重量％］未満が好ましく、９９．８［重量％］未満がより好ましく、９９．５［重量％］未満がさらに好ましい。

【００５２】

吸収体粒子の粒子径は、０．１［μｍ］以上２０．０［μｍ］以下が好ましく、１．０［μｍ］以上１０．０［μｍ］以下がより好ましく、１．０［μｍ］以上５．０［μｍ］以下がさらに好ましい。上記の範囲であると、凝集することなく粉末中で均一に分散させることができる。吸収体粒子の粒子径において、無機粒子Ａ、Ｂと同様に、単独の粒子である場合はそのままの粒子径を、微小な粒子を凝結させて作製した場合は凝集後の粒子の粒子径を表す。

【００５３】

セラミックス構造体の主要成分である粒子Ａ、Ｂに対して、吸収体粒子はレーザー光を吸収させるためのものであるため、セラミックス構造体に所望の特性を実現させるうえで必要な成分でない場合が多い。そのような場合、吸収体粒子の添加によって不要な成分が増えることになり、特性の制御が難しくなる。そこで、吸収体粒子は、粒子Ａまたは粒子Ｂに含まれる半金属元素または金属元素を含むことが好ましい。吸収体粒子が粒子Ａまたは粒子Ｂと同じ半金属元素または金属元素を含むことで、セラミックス構造体に不要な成分が添加されるのを抑制し、所望の特性を達成するための材料設計がしやすくなる。

【００５４】

吸収体粒子はＳｉＯを含むものが特に好ましい。ＳｉＯは先に例示した吸収体粒子の中でも融点が低く、レーザー照射時に速やかに発熱しながら溶融するため、凹凸が小さく平滑な表面を有する構造物を得ることができる。さらに、焼成時に造形物内に残ったＳｉＯが酸素と反応し、SiO_2に変化する。この時の変化は、体積の増加を伴うため、今まで述べてきた溶融という効果だけではなく、体積増という効果によっても空隙を効果的に埋めることができ、さらなる低誘電率を達成することができる。

【００５５】

なお、原料粉末が、粒子Ａ、粒子Ｂ、吸収体粒子以外の粒子Ｃを含んでいても良い。原料粉末における粒子Ｃの質量分率が５．０［重量％］以上であると、粒子Ｃもセラミックス構造体の主要成分となる。このような場合は、粒子Ｃと粒子Ａまたは粒子Ｃと粒子Ｂとが本発明の関係を満たしているのが好ましい。

【００５６】

各粒子の作製方法は特に限定されない。乾式（ヒュームド）製法、湿式製法、気相反応法、スプレードライ法などの製造方法を用いることができる。

【００５７】

＜粒子の混合工程＞

粉末中の吸収体粒子は均一に分散していることが好ましく、後述する分散度が０．８０以下であることが好ましい。これにより、レーザー照射部において、吸収体粒子から生じる熱が粉末に均一に伝わり、吸収体粒子以外の無機粒子の溶融速度を合わせやすくなる。その結果、空隙が少なく、低誘電正接である構造体を得ることができる。

【００５８】
粉末は、構造物の製造に使用する前に、混合過程を経ていることが好ましい。混合工程は、Ｖ型混合機、ボールミル、ロッキングミキサーなどの混合装置を用いて行うのが好ましい。
【００５９】
吸収体粒子を均一に分散させるとともに、比重および粒径が互いに異なる粒子Ａと粒子Ｂを、短い混合時間で効率良く分散させ、かつ粒子への過度な衝撃も抑制できる観点から、Ｖ型混合機を用いることが特に好ましい。
【００６０】
＜セラミックス構造体の製造プロセス＞
本発明にかかる粉末は、レーザー光を照射して加熱をおこなう、付加製造法の原料粉末として利用することができる。付加製造法を用いたセラミックス構造体の製造プロセスは、次の（ｉ）、（ｉｉ）の工程を含んでいる。製造するセラミックス構造体の形状に応じて、工程（ｉ）と（ｉｉ）が繰り返される。
（ｉ）原料粉末をレーザー光の照射部に配置する工程
（ｉｉ）原料粉末に３次元造形データに基づいてレーザー光を照射する工程
【００６１】
セラミックス構造体の製造プロセスの具体例として、粉末床溶融焼結法を用いる場合を、図１を参照して説明する。
【００６２】
まず、ステージ１５１に設置した基台１３０の造形面の上に原料粉末１０１を載置し、ローラー１５２を用いて所定の厚さに敷き均す。所定の厚さで敷き均された粉末を、粉末層１０２とよぶ（図１（ａ）および（ｂ））。製造する物品の三次元形状データに基づいて、レーザー光源１８０から射出したレーザー光をスキャナ部１８１で走査させながら、粉末層１０２の表面に照射する。レーザー光が照射された領域１８２では、粉末が焼結、あるいは溶融した後に凝固し、固化部１００が形成される（図１（ｃ））。次に、ステージ１５１を降下させ、固化部１００の上に粉末層１０２を新たに形成する（図１（ｄ））。新たに形成した粉末層１０２に、図１（ｃ）と同様にしてレーザー光を照射し、照射範囲に固化部１００を形成する。このとき、レーザー光の出力を、先に形成された固化部の、新たに形成した粉末層１０２側の表層が溶融する程度に調整しておくと、先に形成された固化部と後から形成される固化部とを互いに接合することができる。これら一連の工程を繰り返して行うことで、層毎に形成される固化部１００が互いに接合して一体となった所望形状の造形物１１０が形成される（図１（ｅ）および（ｆ））。最後に、未固化の粉末１０３を除去し、必要に応じて造形物の不要部分の除去や造形物と基台の分離を実施する（図１（ｇ）および（ｈ））。
【００６３】
本発明の製造プロセスにおいては、工程（ｉ）と工程（ｉｉ）と必要な回数繰り返して造形を行った後、製造したセラもミックス構造体の焼成を行う工程を有していることが好ましい。焼成工程における加熱手段に制限はなく、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、赤外線ランプ方式、レーザー方式、電子線方式など目的に応じて適宜選択して利用することが可能である。焼成を行うことで、さらに構造体内の空隙を減らし、誘電正接を低くすることができる。つまり、造形後のセラミックス構造体にある程度の空隙が残存していても、焼成工程を経ることよって空隙を低減することができる。焼成だけでは空隙を十分に低減できない場合は、空隙を補修する成分を含む液を含浸させた後に焼成を行っても良い。
【００６４】
焼成温度は、セラミックス構造体の主要成分に応じて、構造体の融点以下かつ結晶が成長しない温度とするのが好ましい。粒子Ａと粒子Ｂが共晶を成す場合は、共晶温度＋５０℃の範囲内で焼成するとよい。粒子ＢがＳｉＯ$_2$の場合、焼成温度は１６００℃以上１７３０℃以下が好ましく、１６５０℃以上１７１０℃以下がより好ましい。この範囲であれば、ＳｉＯ$_2$が溶融することで、構造体の形状が崩れることなく、空隙を埋めることが可

能である。
【００６５】
＜粉末の評価方法＞
（粒子径）
粒子の粒子径は、平均粒子径であるメジアン径（中央値ともいう）とする。メジアン径は、粉末において、頻度の累積が５０％になる粒子径（Ｄ５０）である。平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒子径測定装置を用いて測定することができる。単一粒子の粉末が入手できない場合は、混合粉末を多分割分級装置（例えば日鉄鉱業社製のエルボジェット分級機）で分級し、各粒子の種類ごとに分取して平均粒子径の測定を行うとよい。
【００６６】
（熱伝導率）
熱伝導率は、１種類の粒子からなる粉末が入手できる場合は、粉末１０．０ｇを３０ＭＰａで圧縮して、直径３ｃｍの円柱形にペレットとし、伝導率測定装置により測定する。
【００６７】
混合粉末しか入手できない場合は、混合粉末を多分割分級装置（例えば日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で分級し、粒子の種類ごとに分取したものを、前述の通りペレット化して熱伝導率測定装置により測定する。
【００６８】
（分散度）
吸収体粒子の分散度評価指数の算出は走査型電子顕微鏡を用いて行う。５００倍に拡大した視野で、吸収体粒子を含む粉末を、同一視野で加速電圧５．０ｋＶで観察した。観察した画像から、画像処理ソフト「ＩｍａｇｅＪ」（ｈｔｔｐｓ：／／ｉｍａｇｅｊ．ｎｉｈ．ｇｏｖ／ｉｊ／より入手可能）を使用し、以下のように算出した。
【００６９】
吸収体粒子のみが抽出されるように２値化し、吸収体粒子個数ｎ、全吸収体粒子に対し重心座標を算出し、各吸収体粒子に対する最近接の吸収体粒子との距離ｄｎ　ｍｉｎを算出した。画像内の吸収体粒子間の最近接距離の平均値をｄ　ａｖｅとすると、分散度は下記式で示される。
【００７０】
【数１】

$$\text{分散度評価指数} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (dn\min - d\,ave)^2}{n}} \Big/ d\,ave$$

【００７１】
ランダムに観察した５視野について上記の手順にて分散度を求め、その平均値を分散度評価指数とした。分散度評価指数の小さい方が、分散性が良いことを示す。
【００７２】
＜セラミックス構造体の評価方法＞
（空隙率）
得られたセラミックス構造体に対して１０ｍｌの黒い油性インクを含浸させた。含浸後の構造体の表面をΦ１０ｍｍの紙やすりで研磨し、研磨した表面を光学顕微鏡を用いて倍率２０倍で観察した。
【００７３】
観察した画像から、画像処理ソフト「ＩｍａｇｅＪ」（ｈｔｔｐｓ：／／ｉｍａｇｅｊ．ｎｉｈ．ｇｏｖ／ｉｊ／より入手可能）を使用し、二値化を行った。図２に二値化した画像の例を示す。二値化した画像の明部２０２がセラミックス構造体で、暗部２０１がセラミックス構造体内に存在する空隙に相当する。二値化した画像の暗部２０１の面積をＳｄ、画像全体の面積をＳとして、Ｓｄ×１００／Ｓを計算して空隙率とする。空隙率が小

さいほど空隙が少ないことを示す。
【００７４】
上記測定方法は、後述する気孔率で測定される空隙よりも小さな空隙にまでインクを浸透させ、その様子を直接可視化することが可能である。そのため気孔率の測定法では見ることのできない、より小さな隙間である空隙の優劣をつけて評価することが可能である。したがって、誘電正接のように細かい隙間であっても影響する物性との相関を得ることができる。
【００７５】
（気孔率）
気孔率はファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法のＪＩＳ規格であるＲ１６３４に基づいた方法によって評価する。具体的には、直径２０．０ｍｍ、厚さ１．０ｍｍの円柱型のセラミックス構造体３個について、構造体の乾燥質量をＷ１、水中質量をＷ２、飽水質量をＷ３として下記式の値を算出し、それらを平均した値を気孔率とする。気孔率が小さいほど、クラックなどの大きな気孔が少ないことを示す。
｛（Ｗ３－Ｗ１）／（Ｗ３－Ｗ２）｝×１００
【００７６】
乾燥質量（Ｗ１）は、セラミックス構造体を恒温恒湿機に投入し、温度を１１０℃に１時間保持したあと、放冷して重量を測定する。水中質量（Ｗ２）は、針金で懸垂して煮沸槽の水面下に沈め、３時間以上煮沸した後室温まで放冷して得られる飽水試料の質量を、針金で水中に懸垂した状態のまま測定し、治具の質量を加味して補正した値とする。飽水質量（Ｗ３）は、先の飽水試料を水中から取り出し、湿ったガーゼで手早く表面をぬぐって水滴を除去した後、測定した値とする。
【００７７】
（誘電正接）
評価用の試料として、直径２０．０ｍｍ、厚さ１．０ｍｍの円柱型のセラミックス構造体を作製し、周波数１ｋＨｚから１ＭＨｚの条件で複素誘電率の測定を３回繰り返す。それぞれの測定から１ＭＨｚにおける誘電正接を算出し、平均化した値を誘電正接とする。誘電正接の算出には式ｔａｎδ＝ε”／ε’を用いる。ここで、δは損失角、ε”は誘電損失率、ε’は誘電率を表す。
【００７８】
（寸法安定性）
寸法安定性は、狙いの寸法に対して、どのくらいの誤差があるかを確認した。５．０ｍｍ×４２．０ｍｍ×６．０ｍｍの直方体であるセラミックス構造体のうち、最も長い辺である４２．０ｍｍの部分において、実際に作製した構造体の長さを計測し、ＣＡＤ上で作成した３次元データの寸法に対しての差を、をとることで誤差（％）とする。誤差の値が小さいほど、寸法安定性が優れていることを示す。
【００７９】
（表面粗さ）
表面の粗さは、寸法安定性評価用に作製したセラミックス構造体の表面を、レーザー顕微鏡を用いてＲａ値を測定し、表面粗さとする。表面粗さの値が小さいほど、表面の平滑性が良好であることを示す。
【００８０】
（３点曲げ強度）
構造体の曲げ強度は、ファインセラミックスの室温曲げ強度のＪＩＳ規格であるＲ１６０１に基づいた３点曲げ試験によって評価する。
【００８１】
具体的には、５．０ｍｍ×４２．０ｍｍ×６．０ｍｍの直方体のセラミックス構造体を１０個作製し、研磨加工を行って３．０ｍｍ×３０．０ｍｍ×４．０ｍｍとしたものを、評価試料とする。
【００８２】

それぞれの試料について、破壊されたときの最大荷重をＰ［Ｎ］とすると外部支点間距離（Ｌ）が３０［ｍｍ］、試験片の幅（ｗ）が４［ｍｍ］、試験片の厚さ（ｔ）が３［ｍｍ］であるとき３×Ｐ×Ｌ　／　（２×ｗ×ｔ^2）の式を用いて算出し、それらを平均した値を３点曲げ強度とした。数値が高いほど、強度が高いことを示す。

【実施例】

【００８３】

［実施例１］

＜粉末１＞

表２に示すように、平均粒子径が２４μｍのＡｌ$_2$Ｏ$_3$粉末、平均粒子径が１０μｍのＳｉＯ$_2$粉末、および平均粒子径が５μｍのＳｉＯ粉末を用意し、熱伝導率測定装置ＴＰＳ２５００（Ｈｏｔ　Ｄｉｓｋ社製）を用いてそれぞれの粉末の熱伝導率を測定した。表２に示すように、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末の質量分率が５４．０重量％、ＳｉＯ$_2$粉末の質量分率が４４．０重量％、ＳｉＯ粉末の質量分率が２．０重量％となるように合計１０．０ｋｇを秤量した。秤量した各粉末を、Ｖ型混合機（Ｖ２０、セイシン企業社製）に投入し、回転数を２６ｒｐｍで１５分混合して粉末１を得た。各粒子の熱伝導率を表１に示す。粉末１について、走査型電子顕微鏡「ＪＳＭ－７８００」（日本電子株式会社製）を用いて得られた観察画像の二値化を行い、吸収体粒子の分散度を測定したものを、表４に示す。

【００８４】

＜構造体１－Ａ＞

図１を用いて説明した製造プロセスと同様にして、セラミックス構造体を作製した。

【００８５】

造形には、５０Ｗファイバーレーザー（ビーム径６５μｍ）が搭載されている３Ｄ　ＳＹＳＴＥＭ社のＰｒｏＸＤＭＰ　１００（商品名）を用いた。

【００８６】

まず、ローラーを用いてアルミナ製の基台１３０の上に、粉末１を敷き均し、２０μ厚層の一層目の粉末層を形成した（図１（ａ）、（ｂ））。

【００８７】

次いで、４７．５Ｗのレーザー光を走査しながら前記粉末層に照射し、直径１０ｍｍの円形の領域にある材料粉末を溶融させた後に固化させ、固化部１００を形成した（図１（ｃ））。この時の描画速度は６０ｍｍ／ｓ、描画ピッチは８０μｍとした。

【００８８】

続いて、固化部１００の表面を覆うように、厚さ２０μｍの粉末層を新たに形成し、レーザー光を走査しながら粉末層に照射し、直径１０ｍｍの円形の領域にある材料粉末を溶融および固化させ、固化部１００を形成した（図１（ｄ）、（ｅ））。

【００８９】

この時、一層目の描画ラインと直交する方向にレーザーを走査させ、粉末を溶融および凝固させた。このような工程を、固化部の高さが１．０ｍｍになるまで繰り返し、直径１０．０ｍｍ×厚さ１．０ｍｍの円柱状の構造体を３個作製した。３個の構造体は、個別に空隙率、気孔率、誘電正接の評価に用いた。

【００９０】

得られた構造体を電気炉に入れて焼成を行った。具体的には、大気雰囲気下において１６９０℃まで２時間４０分で昇温させ、１６９０℃で２０分保持した後、通電を終了して、５．０時間で２００℃以下に冷却し、３個の構造体１－Ａを得た。

【００９１】

＜構造体１－Ｂ＞

材料粉末を固化させる領域を５．０ｍｍ×４２．０ｍｍの長方形とし、工程を繰り返す回数を固化部の高さが６．０ｍｍになるまでに変更した以外は、構造体１－Ａと同様にして、４２．０ｍｍ×５．０ｍｍ×６．０ｍｍの直方体の構造体を１０個作製した。

【００９２】

得られた構造体を電気炉に入れて焼成を行った。具体的には、大気雰囲気下において１

６９０℃まで２時間４０分で昇温させ、１６９０℃で２０分保持した後、通電を終了して、５．０時間で２００℃以下に冷却し、１０個の構造体１－Ｂを得た。

【００９３】

＜評価＞

構造体１－Ａ、構造体１－Ｂついて、評価を行った。それぞれの評価項目および結果を表７、表８に示す。評価項目に対してランク付けを行ったものは、それぞれの基準に従った。

【００９４】

（空隙率）

構造体１－Ａに対して、前述の評価方法に従って空隙率を算出した。評価ランクは以下の基準に従った。

Ａ：９％以下
Ｂ：１０％以上１４％以下
Ｃ：１５％以上１９％以下
Ｄ：２０％以上

【００９５】

（気孔率）

構造体１－Ａに対して、先に述べた評価方法で、評価した。

【００９６】

（誘電正接）

構造体１－Ａに対して、前述の評価方法に従い、４２８４ＡプレシジョンＬＣＲメーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、誘電正接を測定した。評価ランクは以下のように定義した。

Ａ：０．００５未満
Ｂ：０．００５以上０．００８未満
Ｃ：０．００８以上０．０１０未満
Ｄ：０．０１０以上

【００９７】

（寸法安定性）

得られた構造体１－Ｂに対して、先に述べた評価方法で、最も長い辺である４２．０ｍｍの部分において、ノギスで長さを測定し、ＣＡＤ上で作成した３次元データの寸法に対しての差を求めた。評価ランクは以下のように定義した。

Ａ：１０％未満
Ｂ：１０％以上１５％未満
Ｃ：１５％以上２０％未満
Ｄ：２０％以上

【００９８】

（表面粗さ）

１０個の構造体１－Ｂのうち１個に対して、前述の評価方法に従い、レーザー顕微鏡「Ｖｋ－Ｘ２００」（キーエンス社製）の線粗さ計測のモードを用い、倍率５０倍でＲａの値を測定した。評価ランクは以下のように定義した。

Ａ：１０μ以下
Ｂ：１０μ以上２０μ以下
Ｃ：２０μ以上３０μ以下
Ｄ：３１μ以上

【００９９】

（３点曲げ強度）

寸法安定性、表面粗さの評価後、１０個の構造体１－Ｂに研磨加工を施して、１０個の３．０ｍｍ×３０．０ｍｍ×４．０ｍｍの直方体を得た。これらの直方体に対して、先に述べた評価方法に従って３点曲げ強度の値を求めた。

【０１００】
［実施例２～２４］
＜粉末２～２４＞
表２に示すように、実施例２～２４にかかる構造体を製造するための粉末として、粒子Ａ、Ｂおよび吸収体粒子それぞれの種類、混合する量、および条件の少なくとも１つを変更した以外は、粉体１と同様の手順で粉末２～２４を得た。粉末２～２４は、いずれも吸収体粒子と粒子Ａと粒子Ｂを合わせて１００［重量％］としている。粉末１と同様にして、粉末２～２４について、粉末の混合条件と、吸収体粒子の分散度を求めた結果とを、表３に示す。
【０１０１】
＜構造体２～２４＞
粉末２～２４を用いて、実施例２～２４にかかる、構造体２－Ａ～構造体２４－Ａおよび構造体２－Ｂ～構造体２４－Ｂを、構造体１－Ａ、構造体１－Ｂと同様にして作製し、焼成した。混合する粒子の種類に応じて焼成条件を変更したため、各構造体と粉末と焼成条件との対応を表６に示す。
【０１０２】
構造体２～２４を用いて、実施例１と同様の評価を行い、その結果を表７および表８に示した。
【０１０３】
［比較例１～７］
＜粉末２５～３１＞
表４に示すように、比較例１～７にかかる構造体の製造に用いる粉末として、粒子Ａ、Ｂおよび吸収体粒子それぞれの種類、混合する量、および条件の少なくとも１つを変更した以外は、粉体１と同様の手順で粉末２５～３１を得た。粉末２５～３１は、いずれも吸収体粒子と粒子Ａと粒子Ｂを合わせて１００［重量％］としている。粉末１と同様にして、粉末２５～３１について、粉末の混合条件と、吸収体粒子の分散度を求めた結果とを、表５に示す。
【０１０４】
＜構造体２５～３１＞
粉末２５～３１を用いて、比較例１～７にかかる、構造体２５－Ａ～３１－Ａおよび構造体２５－Ｂ～３１－Ｂを、構造体１－Ａおよび構造体１－Ｂと同様にして作製し、焼成を行った。混合する粒子の種類に応じて焼成条件を変更したため、各構造体と粉末と焼成条件との対応を表６に示す。
【０１０５】
構造体２５～３１を用いて、実施例１と同様の評価を行い、その結果を表７および表８に示す。
【０１０６】
これらの結果から、吸収体を添加しない原料粉末では、造形が困難であることが確認された。
【０１０７】
粒子Ａが酸化アルミニウム粒子、粒子Ｂが二酸化珪素の粒子の原料粉末において、式（１）～（４）すべてを満たしていると、空隙率が２０％以下、誘電正接が０．０１以下のセラミックス構造体を得ることができた。一方、式（４）を満たさない粉末は、空隙率が２０％を超え、低い誘電正接を実現することができず、Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）が４００を超える粉末３１は、造形もできなかった。
【０１０８】

【表２】

セラミックス粉末	吸収体粒子		無機粒子A				無機粒子B				平均粒子径の比率	熱伝導率の比
	成分	平均粒子径（μm）	成分	W(A)	D(A)	K(A)	成分	W(B)	D(B)	K(B)	D(A)/D(B)	K(A)/K(B)
粉末1	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末2	SiO	5.0	Al_2O_3	50.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	40.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末3	SiO	5.0	Al_2O_3	45.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	35.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末4	SiO	5.0	Al_2O_3	72.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	26.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末5	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	20.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末6	SiO	5.0	Al_2O_3	88.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	10.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末7	SiO	5.0	Al_2O_3	93.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	5.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末8	SiO	5.0	Al_2O_3	30.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	68.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末9	SiO	5.0	Al_2O_3	18.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	80.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末10	SiO	5.0	Al_2O_3	8.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	90.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末11	SiO	5.0	Al_2O_3	5.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	93.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末12	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	2.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	1.0	1.5	2.0	20.0
粉末13	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	70.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	50.0	1.5	1.4	20.0
粉末14	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	20.0	1.5	1.2	20.0
粉末15	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	60.0	30.0	非晶性SiO_2	20.0	1.2	1.5	50.0	20.0
粉末16	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	60.0	30.0	非晶性SiO_2	20.0	1.0	1.5	60.0	20.0
粉末17	SiO	5.0	Al_2O_3	88.0	80.0	30.0	非晶性SiO_2	10.0	0.2	1.5	400.0	20.0
粉末18	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	結晶性SiO_2	44.0	10.0	10.0	2.4	3.0
粉末19	SiO	5.0	結晶性SiO_2	54.0	24.0	10.0	$3Al_2O_3$-2SiO2	44.0	10.0	5.0	2.4	2.0
粉末20	ZrSi	5.0	Y_2O_3	54.0	24.0	11.4	結晶性SiO_2	44.0	10.0	10.0	2.4	1.1
粉末21	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	Y_2O_3	44.0	10.0	11.4	2.4	2.6
粉末22	AlN	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	Y_2O_3	44.0	10.0	11.4	2.4	2.6
粉末23	Tb_4O_7	5.0	ZrO_2-Y_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	10.0	1.5	2.4	2.4
粉末24	Tb_4O_7	25.0	Y_2O_3	95.0	72.0	11.4	結晶性SiO_2	3.0	0.5	10.0	140.0	1.1

【０１０９】

【表３】

セラミックス粉末	粉末の混合		
	装置	条件	吸収体粒子分散度
粉末1	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末2	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末3	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末4	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末5	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末6	V型混合機	26rpm, 15min	0.78
粉末7	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末8	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末9	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末10	V型混合機	26rpm, 15min	0.78
粉末11	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末12	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末13	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末14	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末15	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末16	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末17	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末18	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末19	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末20	ロッキングミキサー	60min	0.87
粉末21	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末22	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末23	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末24	ロッキングミキサー	60min	0.87

【０１１０】

【表４】

セラミックス粉末	吸収体粒子		無機粒子A				無機粒子B				平均粒子径の比率	熱伝導率の比
	成分	平均粒子径（μm）	成分	W(A)	D(A)	K(A)	成分	W(B)	D(B)	K(B)	D(A)/D(B)	K(A)/K(B)
粉末25	未使用		Al_2O_3	55.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	45.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末26	SiO	5.0	Al_2O_3	95.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	3.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末27	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末28	SiO	5.0	Al_2O_3	95.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	3.0	10.0	1.5	0.8	20.0
粉末29	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末30	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末31	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	200.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	0.4	1.5	500	20.0

【０１１１】

【表５】

セラミックス粉末	粉末の混合		
	装置	条件	吸収体粒子分散度
粉末25	V型混合機	26rpm, 15min	-
粉末26	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末27	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末28	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末29	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末30	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末31	V型混合機	26rpm, 15min	0.77

【０１１２】

【表６】

作製した構造体		用いた粉末	焼成条件
直径20.0mm×厚さ1.0mm 円柱	42.0mm×5.0mm×6.0mm直方体		
構造体１－Ａ	構造体１－Ｂ	粉末１	1690℃、20min
構造体２－Ａ	構造体２－Ｂ	粉末２	1690℃、20min
構造体３－Ａ	構造体３－Ｂ	粉末３	1690℃、20min
構造体４－Ａ	構造体４－Ｂ	粉末４	1690℃、20min
構造体５－Ａ	構造体５－Ｂ	粉末５	1690℃、20min
構造体６－Ａ	構造体６－Ｂ	粉末６	1690℃、20min
構造体７－Ａ	構造体７－Ｂ	粉末７	1690℃、20min
構造体８－Ａ	構造体８－Ｂ	粉末８	1690℃、20min
構造体９－Ａ	構造体９－Ｂ	粉末９	1690℃、20min
構造体１０－Ａ	構造体１０－Ｂ	粉末１０	1690℃、20min
構造体１１－Ａ	構造体１１－Ｂ	粉末１１	1690℃、20min
構造体１２－Ａ	構造体１２－Ｂ	粉末１２	1690℃、20min
構造体１３－Ａ	構造体１３－Ｂ	粉末１３	1690℃、20min
構造体１４－Ａ	構造体１４－Ｂ	粉末１４	1690℃、20min
構造体１５－Ａ	構造体１５－Ｂ	粉末１５	1690℃、20min
構造体１６－Ａ	構造体１６－Ｂ	粉末１６	1690℃、20min
構造体１７－Ａ	構造体１７－Ｂ	粉末１７	1690℃、20min
構造体１８－Ａ	構造体１８－Ｂ	粉末１８	1690℃、20min
構造体１９－Ａ	構造体１９－Ｂ	粉末１９	1690℃、20min
構造体２０－Ａ	構造体２０－Ｂ	粉末２０	1690℃、20min
構造体２１－Ａ	構造体２１－Ｂ	粉末２１	1690℃、20min
構造体２２－Ａ	構造体２２－Ｂ	粉末２２	1690℃、20min
構造体２３－Ａ	構造体２３－Ｂ	粉末２３	1690℃、20min
構造体２４－Ａ	構造体２４－Ｂ	粉末２４	1690℃、20min
構造体２５－Ａ	構造体２５－Ｂ	粉末２５	1690℃、20min
構造体２６－Ａ	構造体２６－Ｂ	粉末２６	1690℃、20min
構造体２７－Ａ	構造体２７－Ｂ	粉末２７	1690℃、20min
構造体２８－Ａ	構造体２８－Ｂ	粉末２８	1690℃、20min
構造体２９－Ａ	構造体２９－Ｂ	粉末２９	1720℃、20min
構造体３０－Ａ	構造体３０－Ｂ	粉末３０	1740℃、20min
構造体３１－Ａ	構造体３１－Ｂ	粉末３１	1690℃、20min

【０１１３】

【表７】

実施例・比較例	セラミックス構造体	空隙率		気孔率	誘電正接	
		ランク	測定値（%）	測定値（%）	ランク	測定値
実施例1	構造体1-A	A	3	1	A	0.002
実施例2	構造体2-A	A	2	1	A	0.001
実施例3	構造体3-A	A	2	1	A	0.001
実施例4	構造体4-A	A	7	2	A	0.003
実施例5	構造体5-A	A	9	2	A	0.004
実施例6	構造体6-A	B	14	3	B	0.007
実施例7	構造体7-A	C	17	4	C	0.008
実施例8	構造体8-A	A	3	1	A	0.002
実施例9	構造体9-A	A	2	1	A	0.001
実施例10	構造体10-A	A	2	1	A	0.001
実施例11	構造体11-A	A	1	1	A	0.001
実施例12	構造体12-A	A	7	2	A	0.003
実施例13	構造体13-A	A	9	2	A	0.004
実施例14	構造体14-A	B	13	3	B	0.006
実施例15	構造体15-A	A	4	1	A	0.002
実施例16	構造体16-A	A	4	1	A	0.002
実施例17	構造体17-A	A	4	1	A	0.002
実施例18	構造体18-A	A	9	2	A	0.004
実施例19	構造体19-A	B	14	2	B	0.007
実施例20	構造体20-A	C	15	4	C	0.008
実施例21	構造体21-A	B	13	4	B	0.006
実施例22	構造体22-A	B	13	4	B	0.006
実施例23	構造体23-A	B	13	1	B	0.006
実施例24	構造体24-A	C	19	5	C	0.009
比較例1	構造体25-A	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				
比較例2	構造体26-A	D	28	5	D	0.015
比較例3	構造体27-A	D	30	3	D	0.016
比較例4	構造体28-A	D	31	3	D	0.016
比較例5	構造体29-A	D	26	2	D	0.013
比較例6	構造体30-A	D	22	2	D	0.012
比較例7	構造体31-A	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				

【０１１４】

【表８】

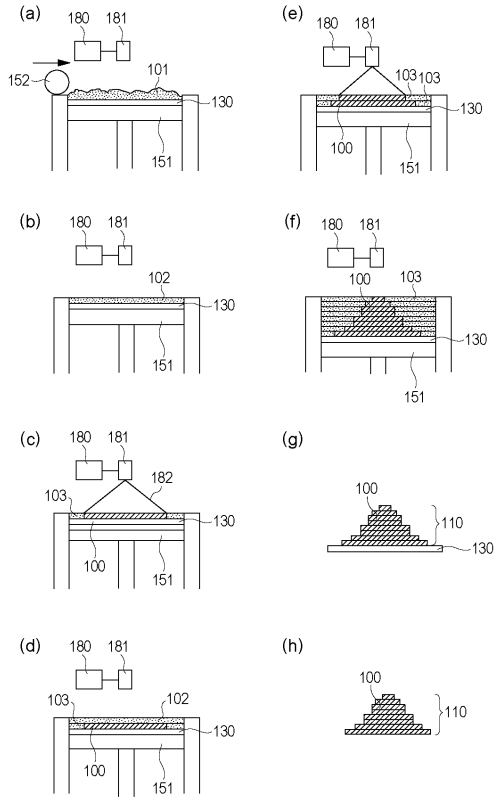
実施例・比較例	セラミックス構造体	表面粗さ(Ra)		寸法安定性		曲げ強度
		ランク	測定値(μm)	ランク	測定値(%)	測定値(MPa)
実施例1	構造体1-B	A	7	A	5	100
実施例2	構造体2-B	A	7	A	9	95
実施例3	構造体3-B	A	8	B	13	92
実施例4	構造体4-B	A	7	A	4	90
実施例5	構造体5-B	A	8	A	3	92
実施例6	構造体6-B	A	7	A	6	88
実施例7	構造体7-B	A	6	A	5	82
実施例8	構造体8-B	A	7	A	6	103
実施例9	構造体9-B	A	6	A	9	102
実施例10	構造体10-B	A	7	B	14	104
実施例11	構造体11-B	A	7	C	18	105
実施例12	構造体12-B	A	8	A	5	97
実施例13	構造体13-B	A	7	A	6	96
実施例14	構造体14-B	A	7	A	7	96
実施例15	構造体15-B	A	7	A	6	102
実施例16	構造体16-B	B	15	A	5	101
実施例17	構造体17-B	C	26	A	7	100
実施例18	構造体18-B	A	7	A	6	98
実施例19	構造体19-B	A	8	A	7	100
実施例20	構造体20-B	C	23	A	8	45
実施例21	構造体21-B	A	6	A	7	47
実施例22	構造体22-B	C	24	A	8	45
実施例23	構造体23-B	C	27	C	19	42
実施例24	構造体24-B	C	30	C	19	40
比較例1	構造体25-B	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				
比較例2	構造体26-B	C	25	A	6	39
比較例3	構造体27-B	C	24	A	7	38
比較例4	構造体28-B	C	27	A	7	34
比較例5	構造体29-B	C	26	C	17	37
比較例6	構造体30-B	C	23	D	25	35
比較例7	構造体31-B	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				

【符号の説明】

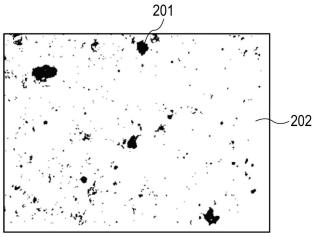
【０１１５】

１００　固化部
１０１　粉末
１０２　粉末層
１０３　未固化の粉末
１１０　造形物
１３０　基台
１５１　ステージ
１５２　ローラー
１８０　エネルギービーム源
１８１　スキャナ部

【図面】
【図１】


(a)
180
181
152
101
130
151
(b)
180
181
102
130
151
(c)
180
181
182
103
130
100
151
(d)
180
181
103
102
130
100
151
(e)
180
181
103
103
130
100
151
(f)
180
181
100
103
130
151
(g)
100
110
130
(h)
100
110

【図２】


201
202

フロントページの続き

ヤノン株式会社内
(72)発明者　清水 康志
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

Ｆターム（参考）　4G052　DA02 DB12 DC06