

(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
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/087665 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 38/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080528

(22) 国際出願日: 2014年11月18日(18.11.2014)

(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 2013-258596 2013年12月13日(13.12.2013) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 黒村 哲宗(KUROMURA, Tetsumune); 〒8360817 福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属鉱業株式会社 セラミックス事業部内 Fukuoka (JP). 福島 学(FUKUSHIMA, Manabu); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98 独立行政法人産業技術総合研

究所 中部センター内 Aichi (JP). 吉澤 友一(YOSHIZAWA, Yuichi); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98 独立行政法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング 特許業務法人酒井国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

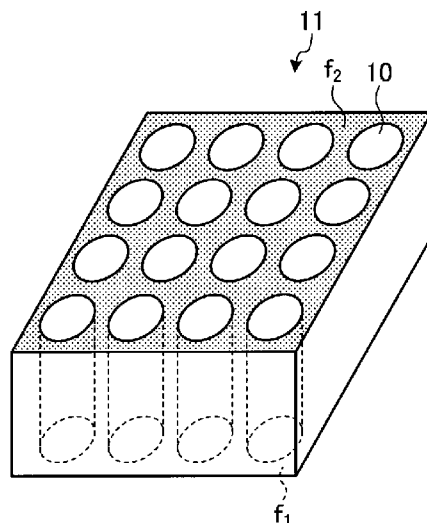
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: POROUS CERAMIC MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING POROUS CERAMIC MATERIAL, AND COOING DEVICE

(54) 発明の名称: 多孔質セラミックス、多孔質セラミックスの製造方法および冷却装置

[図4]



(57) Abstract: A porous ceramic material according to an embodiment has an average pore diameter of 1 to 500 μm , a porosity of 50 to 99% and a variation in pore diameters of 130% or less.

(57) 要約: 実施形態に係る多孔質セラミックスは、平均気孔径が1~500 μm であり、気孔率が50~99%であり、気孔径のばらつきが130%以下である。

WO 2015/087665 A1



ロシア (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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

多孔質セラミックス、多孔質セラミックスの製造方法および冷却装置

技術分野

[0001] 開示の実施形態は、多孔質セラミックス、多孔質セラミックスの製造方法および冷却装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、気体または液体から不純物を除去するフィルタや吸着剤、自動車の排気ガス浄化用触媒の担持材料など、セラミックスに多くの気孔が形成された多孔質セラミックスは多岐に及ぶ用途で利用されている。

[0003] このような多孔質セラミックスの製造方法として、水溶性高分子の水溶液にセラミックス粒子を分散させた懸濁体（スラリー）をゲル化させた後、凍結させるゲル化凍結法を適用する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5 1 7 6 1 9 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載された製造方法では、一方向に配向した気孔を有する多孔質セラミックスは得られるものの、気孔径のばらつきの少ない多孔質セラミックスを製造する点で改善の余地がある。

[0006] 実施形態の一態様は、上記に鑑みてなされたものであって、気孔径のばらつきが少ない多孔質セラミックス、多孔質セラミックスの製造方法および冷却装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 実施形態に係る多孔質セラミックスは、平均気孔径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、気孔率が $50 \sim 99\%$ であり、気孔径のばらつきが 130% 以下である。

発明の効果

[0008] 実施形態の一態様によれば、気孔径のばらつきが少ない多孔質セラミックス、多孔質セラミックスの製造方法および冷却装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施形態に係る多孔質セラミックスの製造方法の概要を説明する説明図である。

[図2A]図2Aは、実施形態に係る冷却装置の構成の概要を示す側断面図である。

[図2B]図2Bは、図2AのA-A'線断面図である。

[図3A]図3Aは、型の構成の概要を示す側断面図である。

[図3B]図3Bは、図3AのB-B'線断面図である。

[図4]図4は、実施形態に係る多孔質セラミックスの模式図である。

[図5A]図5Aは、実施例1により作製した多孔質セラミックスの部分断面図である。

[図5B]図5Bは、実施例8により作製した多孔質セラミックスの部分断面図である。

[図6]図6は、平均気孔径および気孔径のばらつきの測定方法について説明するための図である。

[図7]図7は、実施形態に係る多孔質セラミックスの製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図8]図8は、従来の冷却装置の構成の概要を説明する説明図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、添付図面を参照して、本願の開示する多孔質セラミックス、多孔質セラミックスの製造方法および冷却装置の実施形態を詳細に説明する。なお

、以下に示す実施形態によりこの発明が限定されるものではない。

[0011] 実施形態に係る多孔質セラミックスは、ゲル化、凍結、乾燥、脱脂および焼成の各工程を含む製造方法により作製することができる点で従来の多孔質セラミックスと共通する。一方、実施形態に係る多孔質セラミックスの製造方法では、凍結工程において適用される冷却装置を変更することにより、従来とは異なる特長を有する多孔質セラミックスが形成される。以下では、まず、実施形態に係る多孔質セラミックスの製造方法について説明する。

[0012] 図1は、実施形態に係る多孔質セラミックスの製造方法の概要を説明する説明図である。なお、図1では、上述した製造工程のうち、左から順にゲル化、凍結、および焼成の各工程を図示し、乾燥、脱脂の各工程に対応する図示は省略する。

[0013] まず、ゲル化工程について説明する。ゲル化工程は、セラミックス粒子1と、水溶性高分子2と、水3と、を含み、セラミックス粒子1が水溶性高分子2の水溶液中に均一に分散された懸濁体（スラリー）を、ここでは図示しない型に入れてゲル化させる工程である。懸濁体のゲル化により、セラミックス粒子1が水溶性高分子2の水溶液中に分散された状態で一時的に固定された構造体（ゲル化体）4が形成される。なお、懸濁体をゲル化させてゲル化体4を生成するための型の構成については図3A、3Bを用いて後述する。

[0014] 次に、凍結工程について説明する。凍結工程は、ゲル化体4を冷却して凍結体6を生成する工程である。ゲル化体4を冷却すると、水溶性高分子2の水溶液から分離した水3が氷5に状態変化し、結晶構造を形成しながら成長する。その結果、セラミックス粒子1と、水溶性高分子2の水溶液がゲル化した部分（図示せず）と、結晶化した氷5の部分とを含む凍結体6が得られる。

[0015] ここで、冷却装置12をゲル化体4の下面7側に配置してゲル化体4を一方側から冷却すると、ゲル化体4中の水3が下面7側から凍結して氷5に状態変化し、この氷5の結晶が下面7側から上面8側に向かって成長しようと

する。そして、氷 5 の結晶が成長する際には、セラミックス粒子 1 を移動させるのに十分な程度の押圧力が作用する。このため、氷 5 の結晶が成長しようとする方向にセラミックス粒子 1 が存在すると、ゲル化により一時的に固定されていたセラミックス粒子 1 は、成長する氷 5 の結晶の周囲に排除されるように移動する。

[0016] すなわち、冷却装置 12 を用いてゲル化体 4 を一方向から冷却すると、一方向側から他方向側に柱状に成長した氷 5 の結晶を囲むようにセラミックス粒子 1 が再配列され、これによりセラミックス粒子 1 の分布に粗密が生じた凍結体 6 が生成されると考えられる。例えば、ゲル化体 4 を冷却するための冷媒を所望する温度で安定的に保持することができる冷却装置 12 を適用すると、ゲル化体 4 を均質に凍結させることができる。すなわち、かかる冷却装置 12 によりゲル化体 4 を冷却すると、下面 7 側から上面 8 側まで全面にわたり同程度の温度および速度で凍結が進み、同程度の大きさを有する複数の氷 5 の結晶が下面 7 側から上面 8 側に向かって成長した凍結体 6 が生成される。なお、かかる冷却装置 12 の詳細な構成については、図 2 A、2 B を用いて後述する。

[0017] 次に、乾燥工程について説明する。乾燥工程は、凍結体 6 に成長した氷 5 を除去して気孔 10 を生成する工程である。氷 5 が成長した凍結体 6 を、例えば真空乾燥により乾燥させると、氷 5 の結晶が昇華して消失し、代わりに気孔 10 が形成される。すなわち、乾燥工程は、氷 5 を気孔 10 に置換する工程である。

[0018] 次に、脱脂工程について説明する。脱脂工程は、乾燥工程において気孔 10 を生成した凍結体 6 から水溶性高分子 2 等の有機成分を除去する工程である。具体的には、セラミックス粒子 1 の種類に応じて、予め定められた温度条件下で水溶性高分子 2 等の有機成分を分解して除去する処理を実行する。

[0019] 最後に、焼成工程について説明する。焼成工程は、氷 5 および水溶性高分子 2 等の有機成分が除去され、気孔 10 が形成された凍結体 6 を焼成して多孔質セラミックス 11 を作製する工程である。焼成により得られる多孔質セ

ラミックス 11 は、上述した乾燥工程において形成された気孔 10 と、気孔 10 を囲むようにセラミックス粒子 1 同士が結合して緻密化したセラミックス骨格 9 とを有する。

[0020] このように、実施形態に係る多孔質セラミックス 11 の製造方法によれば、冷却装置 12 を用いることで凍結体 6 に生成された氷 5 の形状に基づき、下面 7 側から上面 8 側に向かって一方向に配向する筒状の気孔 10 の周囲にセラミックス骨格 9 が形成された多孔質セラミックス 11 が生成される。ここで、気孔 10 が「一方向に配向する」とは、気孔 10 の平均アスペクト比が 2.0 以上、好ましくは 3.5 以上であることをいう。なお、気孔 10 の平均アスペクト比は、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

[0021] ところで、上述した凍結工程において、従来、図 8 に示すような所望する温度に冷媒を冷却することができる冷却装置 12a を適用し、ゲル化体を冷却して凍結体を生成する場合があった。しかしながら、従来の冷却装置 12a は、気孔径のばらつきの少ない多孔質セラミックスを製造するという観点においては必ずしも十分な構成ではなかった。以下では、上述した凍結工程において好適に適用することができる冷却装置 12 の一例について、従来の冷却装置 12a と比較しながら説明する。

[0022] まず、従来の冷却装置 12a について説明する。図 8 は、従来の冷却装置 12a の構成の概要を示す図である。なお、図 8 および後述する図 2A、2B では、説明に必要な構成要素をごく模式的に示している。

[0023] また、説明を分かりやすくするために、図 8 および後述する図 2A、2B には、鉛直上向きを正方向とし、鉛直下向きを負方向とする Z 軸を含む 3 次元の直交座標系を図示している。かかる直交座標系は、後述の説明に用いる他の図面でも示す場合がある。なお、図 8 における冷却装置 12a の視点は、後述する図 2B における冷却装置 12 の視点に対応している。

[0024] 図 8 に示す冷却装置 12a は、冷却槽 13a と冷媒調整部 15a とを備える。冷却槽 13a と冷媒調整部 15a との間には、冷媒供給口 26 および冷

媒排出口 27 が隣接して配置されており、冷却槽 13 a と冷媒調整部 15 a との間を冷媒 17 a が循環するように流通できるよう構成されている。

[0025] また、冷却槽 13 a には、型 23 a に入ったゲル化体 4 a が配置されている。そして、型 23 a の底部は、冷媒 17 a の液面と接触するように支持されている。

[0026] ここで、冷媒調整部 15 a に配置されたプロペラ 20 a を回転させると、所望する温度となるように冷却された冷媒 17 a が冷媒供給口 26 を介して冷媒調整部 15 a から冷却槽 13 a に供給され、ゲル化体 4 a を下面 7 側から冷却する。ゲル化体 4 a を冷却することで昇温された冷媒 17 a は、主として冷却槽 13 a の内壁に添うように向きを変えながら X Y 平面方向に流動し、冷媒排出口 27 を介して冷却槽 13 a から冷媒調整部 15 a に戻される。

[0027] かかる構成を有する冷却装置 12 a では、上述したように冷媒 17 a は冷却槽 13 a の内壁に添うように水平方向に流動することで循環する。ここで、例えば冷媒供給口 26 から冷却槽 13 a 内に向かって流動する冷媒 17 a は、冷媒 17 a の流れ方向が大きく屈曲する冷却槽 13 a の隅の部分で冷媒 17 a の流れに淀みが生じ易くなる。そして、冷却槽 13 a における冷媒 17 a の流れに淀みが生じると、冷媒 17 a の流速が遅くなることで局所的に凍結能力が減少し、結果として気孔径のばらつきが多い多孔質セラミックスが作製される懸念がある。

[0028] 一方、冷却槽 13 a 内での冷媒 17 a の淀みを防止するためにプロペラ 20 a の回転速度を変更して冷媒 17 a の流速を上昇させると、冷媒 17 a が波打つことで冷媒 17 a の液面に高低差が生じ易くなる。そして、冷媒 17 a の液面に高低差が生じると、例えば型 23 a の底部と冷媒 17 a の液面とが一時的に非接触となることでゲル化体 4 a を均質に冷却することができず、結果として気孔径のばらつきが多い多孔質セラミックスが作製される懸念がある。

[0029] このように、従来の冷却装置 12 a を適用すると、ゲル化体 4 a を適切に

冷却することができずに気孔径のばらつきが多い多孔質セラミックスが作製される懸念があった。かかる気孔径のばらつきは、淀みが生じ易い冷却槽 13 a の隅の部分にまでゲル化体 4 a が配置される、例えば冷却槽 13 a の寸法に相当するような比較的大型の型 23 a を使用する場合において特に顕著となる。

[0030] これに対し、実施形態に係る冷却装置 12 では、冷却槽 13 全体にわたり冷媒 17 を適切に流動させることができ、ゲル化体 4 を均質に冷却させることができる。このため、冷却槽 13 内に配置可能ないかなる大きさの型 23 を使用してゲル化体 4 を凍結させる場合であっても、気孔径のばらつきが少ない多孔質セラミックス 11 を作製することができる。かかる冷却装置 12 の一例について、図 2 A、2 B を用いて以下に説明する。

[0031] 図 2 A は、実施形態に係る冷却装置 12 の構成の概要を示す側断面図、図 2 B は、図 2 A に示す冷却装置 12 の A-A' 線断面図である。

[0032] 実施形態に係る冷却装置 12 は、冷却槽 13 と、冷媒調整部 15 と、仕切板 25 とを備える。ゲル化体 4 が入った型 23 は、冷却槽 13 の上方に開口する開口部分から底板 21 がゲル化体支持部 14 a, 14 b に支持されるように配置される。ここで、凍結体 6 を適切に生成することができる型 23 の一例について、図 3 A、3 B を用いて説明する。

[0033] 図 3 A は、実施形態に係る多孔質セラミックス 11 の製造方法における上述したゲル化および凍結の各工程において好適に使用することができる型 23 の構成の概要を示す側断面図、図 3 B は、図 3 A に示す型 23 の B-B' 線断面図である。

[0034] 図示されるように、型 23 は底板 21 および周壁 22 を備える。底板 21 は、周壁 22 の端面と密着してゲル化体 4 の下面 7 の形状を規定する内面 21 a と、ゲル化体支持部 14 a, 14 b 上に配置されて冷媒 17 に接触する外面 21 b とを有する。一方、周壁 22 は、ゲル化体 4 の外周形状を規定する内周面 22 a を有する。そして、底板 21 の外面 21 b が冷媒 17 に接触または浸漬することにより、ゲル化体 4 は底板 21 を介して下面 7 から順次

冷却されて凍結体 6 となる。

[0035] ここで、型 2 3 の材質としては、実用上、ステンレス鋼、鉄、銅またはアルミニウムが好ましく、より好ましくはステンレス鋼である。また、底板 2 1 および周壁 2 2 の材質は同じであっても良く、また異なっても良い。

[0036] また、底板 2 1 の厚み t_1 および周壁 2 2 の厚み t_2 は同じであっても良く、また異なっても良いが、実用上、厚み t_1 および t_2 は同じであることが好ましい。また、厚み t_1 および t_2 は 2 mm 以上であることが好ましく、実用上 2 ~ 10 mm が好ましい。底板 2 1 の厚み t_1 が 2 mm 未満だと、冷媒 1 7 の温度に局所的に高低差があった場合には、この冷媒の「温度ムラ」がゲル化体 4 にダイレクトに伝導されてしまい、ゲル化体 4 を均質に冷却させることができない懸念がある。また、周壁 2 2 の厚み t_2 が 2 mm 未満だと、周壁 2 2 に近いゲル化体 4 の外側と周壁 2 2 から遠いゲル化体 4 の外側とで冷却速度にばらつきが生じ、ゲル化体 4 を均質に冷却させることができない懸念がある。

[0037] また、ゲル化体 4 の大きさは冷却槽 1 3 内に収容できる大きさであれば制限はないが、より好ましくは水平方向の寸法が 135 mm × 135 mm 以上 1000 mm × 1000 mm 以下、すなわち面積換算で 18225 mm² 以上 10⁶ mm² 以下とされる。かかる場合、焼成後に得られる多孔質セラミックス 1 1 の水平方向の寸法は概ね 100 mm × 100 mm 以上 740 mm × 740 mm 以下、すなわち面積換算で 10⁴ mm² 以上 547600 mm² 以下となる。ゲル化体 4 の水平方向の寸法が 18225 mm² 未満、あるいは焼成後の多孔質セラミックス 1 1 の水平方向の寸法が 10⁴ mm² 未満だと、従来の冷却装置 1 2 a を適用して凍結体 6 を生成した場合との気孔径のばらつきの差異が顕著に表れないことがある。一方、ゲル化体 4 の水平方向の寸法が 10⁶ mm² 超、あるいは焼成後の多孔質セラミックス 1 1 の水平方向の寸法が 547600 mm² 超だと、冷却装置 1 2 における攪拌機構の能力上の制約により、ゲル化体 4 の下面側を均質に冷却させることができない懸念がある。

[0038] 図 2 A、2 B に戻り、実施形態に係る冷却装置 1 2 についてさらに説明す

る。冷媒調整部 15 には、シャフト 19 の下端部分に取り付けられたプロペラ 20 が冷媒 17 に浸漬するように配置されている。

[0039] また、仕切板 25 は、冷媒調整部 15 内のシャフト 19 およびプロペラ 20 と干渉しないように構成されている。仕切板 25 はまた、略水平方向に延びるように構成されており、仕切板 25 を挟んで上下で冷媒 17 をそれぞれ略水平方向に流通させることができる。かかる仕切板 25 は冷却槽 13 内に終端 25 a を有し、仕切板 25 は冷却槽 13 の全体を覆うことなく冷却槽 13 内で途切れることにより一部が開口している。

[0040] 制御部 24 により駆動制御されたモータ 18 がプロペラ 20 をシャフト 19 と共に回転させると、冷媒 17 は仕切板 25 の上下を互いに異なる方向に流動する。かかる冷媒 17 は、冷凍機 16 に接続された図示しないフィンを通じて熱交換され、所望する温度で保持されつつ仕切板 25 の上側を通じて冷却槽 13 に順次送られる。そして、冷却槽 13 に送られた冷媒 17 は、仕切板 25 の終端 25 a よりも奥、すなわち冷媒調整部 15 から離れた部分で鉛直下向きに潜り込むように流動する。その後、冷媒 17 は仕切板 25 の下側を通じて冷媒調整部 15 側に送られることで冷却装置 12 内を循環することができる。

[0041] かかる構成を備える冷却装置 12 によれば、冷却槽 13 の全面にわたり、型 23 が配置された冷媒 17 の表層部分において冷媒 17 の液面を波打たせたり冷媒 17 の流動を淀ませたりすることなく、冷媒 17 を絶えず流動させることができる。そして、ゲル化体支持部 14 a, 14 b 上に載置されたゲル化体 4 は型 23 の底板 21 側から均質に冷却される。ここで、「冷媒 17 の表層部分」とは、冷媒 17 の液面を含み、型 23 の底板 21 が浸漬した部分よりも上方をいう。

[0042] なお、冷却装置 12 で使用する冷媒 17 としては、凝固温度が低く、ゲル化体 4 を凍結させるために所望する温度まで液状であるものであれば特に制限はない。具体的には、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、エチレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されな

い。なお、これらの冷媒 17 を単独で、あるいは複数種類併用し、また必要に応じて水と混和させて使用することができる。

[0043] また、冷媒 17 の液量は、底板 21 が冷媒 17 の液面に接触し、あるいは底板 21 の一部または全体が冷媒 17 に浸漬するように調整される。なお、ゲル化体 4 のより均質な凍結の観点から、冷媒 17 の液面は周壁 22 には接触しない、すなわち底板 21 の内面 21 a の高さを超える高さにまで到達しない高さとなるように調整されることが好ましい。

[0044] 実施形態に係る多孔質セラミックス 11 の製造方法において、セラミックス粒子 1 は、焼成工程において適切に焼成可能なものであれば特に制限はない。具体的には、例えば、ジルコニア、アルミナ、シリカ、チタニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、コーディエライト、ハイドロキシアパタイト、サイアロン、ジルコン、チタン酸アルミニウム、およびムライトのうち 1 種以上をセラミックス粒子 1 として適用できるが、これらに限定されない。また、例えば、アルミナおよびシリカを適用してムライトを作製したり、ジルコニアおよびアルミナを適用して複合体を作製したりといった、所望する特性に応じて複数のセラミックス粒子 1 を組み合わせて使用することができる。

[0045] また、セラミックス粒子 1 は、実用上、平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。セラミックス粒子 1 の平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ を超えると、所望する多孔質セラミックス 11 の形状や大きさによってはセラミックス粒子 1 の適切な焼成が困難な場合がある。ここで、「平均粒径」とは、レーザ回折式粒度分布測定装置（湿式法）において、球相当径に換算した体積基準の粒度分布に基づいて得られたメジアン径（ d_{50} ）を指す。なお、同じ結果を得られるものであれば、測定方法に制限はない。

[0046] 懸濁体中のセラミックス粒子 1 の配合量は、 $1\sim 50\ \text{vol}\%$ の範囲が好ましく、より好ましくは $1\sim 30\ \text{vol}\%$ である。セラミックス粒子 1 の配合量が $1\ \text{vol}\%$ 未満だと、例えば乾燥工程において形状を維持することができない場合があり、また、所望の強度を有する多孔質セラミックス 11 を

製作することが困難となる。また、セラミックス粒子 1 の配合量が 50 vol % を超えると、得られる多孔質セラミックス 11 は気孔率が低くなり、多孔体として所望される特徴を十分に示さない場合がある。ここで、「気孔率」とは、JIS R 1634 : 2008 に規定する手法に基づき、アルキメデス法により得られた値をいう。かかる測定では、閉気孔は考慮されないため、「見掛け気孔率」とも呼ばれる。なお、本実施形態では、閉気孔はほとんど形成されないため、この「見掛け気孔率」を「気孔率」として取り扱うことができる。

[0047] また、水溶性高分子 2 としては、ゲル化工程から乾燥工程までセラミックス粒子 1 の分散を安定的に保持することができるものであればその種類に制限はない。具体的には、例えば、N-アルキルアミド系高分子、N-イソプロピルアクリルアミド系高分子、スルホメチル化アクリルアミド系高分子、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド系高分子、ポリアルキルアクリルアミド系高分子、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸アンモニウム、ポリエチレンイミン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、デンプン、ゼラチン、寒天、ペクチン、グルコマンナン、キサンタンガム、ローカストビーンガム、カラギーナンガム、グァーガム、およびジェランガムのうち 1 種または 2 種以上を水溶性高分子 2 として適用できるが、これらに限定されない。

[0048] また、懸濁体中の水溶性高分子 2 の配合量は、ゲル化工程から乾燥工程までセラミックス粒子 1 の分散を安定的に保持することができる程度であれば制限はない。具体的には、例えば、100 質量%の水 3 に対して、水溶性高分子 2 を 0.5 ~ 10 質量%の割合で配合することが好ましい。水溶性高分子 2 の配合量が 0.5 質量%未満だと、例えば乾燥工程において形状を維持

することができず、所望の強度を有する多孔質セラミックス 11 を製作することが困難となる場合がある。一方、水溶性高分子 2 の配合量が 10 質量%を超えると、水 3 への溶解が不十分となり、懸濁体としての均一な攪拌・混合が困難となる場合がある。

[0049] なお、懸濁体中へのセラミックス粒子 1 の均一な分散を容易にするために、セラミックス粒子 1 の種類に応じた分散剤を適用しても良い。また、セラミックス粒子 1 を適切に焼成させるために、懸濁体にセラミックス粒子 1 の種類に応じた焼成助剤を配合しても良い。また、懸濁体を適切にゲル化させるために、必要であれば水溶性高分子 2 の種類に応じた pH 調整剤や開始剤、架橋剤、増粘剤などの各種添加剤を添加しても良い。

[0050] また、凍結工程におけるゲル化体 4 の凍結温度は、ゲル化体 4 中の水 3 が凍結して氷 5 を生成することが可能な程度であれば制限はない。なお、水溶性高分子 2 の種類によっては、水溶性高分子 2 と水 3 との相互作用により -10°C 以上ではゲル化体 4 が凍結しない場合があるため、 -10°C 以下の凍結温度が好ましい。

[0051] また、乾燥工程において、凍結体 6 の内外の乾燥速度の差を抑制しながら、徐々に氷 5 を気孔 10 に置換することにより亀裂を防ぐ乾燥手法を利用することが可能である。具体的には、凍結体 6 を凍結乾燥、あるいは水溶性有機溶剤や水溶性有機溶剤水溶液中への浸漬と風乾により、氷 5 を気孔 10 に置換することができる。

[0052] 例えば、凍結体 6 を水溶性有機溶剤や水溶性有機溶剤水溶液中に浸漬すると、凍結体 6 中の氷 5 は融解し、水溶性有機溶剤と混合される。かかる操作を 1 回または複数回実行することにより、まず、凍結体 6 中の氷 5 であった部分は水溶性有機溶剤に置換される。その後、凍結体 6 内部が水溶性有機溶剤で置換された凍結体 6 を、大気中または減圧条件下において乾燥させると、凍結工程において氷 5 であった部分が気孔 10 に置換される。

[0053] 水溶性有機溶剤を利用した乾燥工程において、水溶性有機溶剤としては、水溶性高分子 2 を浸食せず、かつ水 3 よりも揮発性が高いものが適用される

。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらの水溶性有機溶剤を単独で、あるいは複数種類併用した乾燥を1回または複数回実行することにより、凍結体6内で氷5であった部分に、気孔10が形成される。

[0054] また、脱脂工程において、例えば300℃～900℃の脱脂温度が適用される。ここで、例えば、炭化珪素、窒化珪素などの非酸化物セラミックスを脱脂する場合には、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気下で脱脂をすることが好ましい。これに対し、例えば、アルミナ、ジルコニア、アパタイトなどの酸化物セラミックスを原料とする場合には、大気雰囲気下で脱脂をすることが好ましい。

[0055] そして、焼成工程では、使用するセラミックス粒子1の種類や配合量、目標とする強度等に応じて、焼成温度、焼成時間および焼成雰囲気が適宜調整されることにより、気孔径のばらつきが少ない多孔質セラミックス11が作製される。

[0056] このようにして得られる多孔質セラミックス11の構成について、図4を用いて説明する。図4は、実施形態に係る多孔質セラミックス11の模式図である。

[0057] 図4に示すように、実施形態に係る多孔質セラミックス11は、気孔10の平均アスペクト比が2.0以上、好ましくは3.5以上となるように形成される。このような平均アスペクト比を有する気孔10は、例えば、互に向かい合う一方の面 f_1 から他方の面 f_2 に向かって一方向に配向するように形成される。

[0058] また、実施形態に係る多孔質セラミックス11は、気孔径のばらつきが130%以下であり、好ましくは85%以下である。気孔径のばらつきが130%を超えると、例えば、粗大な気孔を含むことで局所的に機械的強度が低い箇所が生じ、取扱い上の不具合が生じることがある。また、気孔径がばらつくことで濾過特性がばらつくため、例えばフィルタ用途での使用において

不具合が生じる懸念がある。なお、気孔径のばらつきは、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

[0059] また、実施形態に係る多孔質セラミックス 11 は、平均気孔径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることが実用上好ましく、より好ましくは $12\ \mu\text{m}$ ～ $102\ \mu\text{m}$ である。なお、平均気孔径は、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

[0060] また、実施形態に係る多孔質セラミックス 11 の気孔率は、 50% ～ 99% の範囲が好ましく、より好ましくは 70% ～ 99% である。多孔質セラミックス 11 の気孔率が 50% 未満だと、実施形態に係る多孔質セラミックス 11 の製造方法を用いる必要性が低減する。また、多孔質セラミックス 11 の気孔率が 99% を超えると、例えば乾燥工程において形状を維持することができない場合があり、また、所望の強度を有する多孔質セラミックス 11 を製作することが困難となる。

[0061] 次に、実施形態に係る多孔質セラミックス 11 を製造する方法について、図 7 を用いて詳細に説明する。図 7 は、実施形態に係る多孔質セラミックス 11 を製造する処理手順を示すフローチャートである。

[0062] 図 7 に示すように、まず、セラミックス粒子 1 と、水溶性高分子 2 と、水 3 とを混合して懸濁体を調製する（ステップ S 101）。焼成助剤や pH 調整剤、開始剤、架橋剤などの各種添加剤は、このタイミングで添加すると良い。なお、水溶性高分子 2 は、セラミックス粒子 1 と混合する前に予め水 3 と混合して水溶液としたものを使用しても良く、また、水溶性高分子 2 とセラミックス粒子 1 とを予め混合したものを攪拌中の水 3 に添加しても良い。そして、分散剤を使用する場合には、セラミックス粒子 1 と予め混合しておくことが好ましい。

[0063] 続いて、ステップ S 101 において調製した懸濁体をゲル化させてゲル化体 4 を形成する（ステップ S 102）。懸濁体のゲル化を促進させるために、必要であれば懸濁体を加熱しても良い。

[0064] 次に、実施形態に係る冷却装置 12 を用いてゲル化体 4 を凍結させて氷 5

の結晶が一方方向に成長した凍結体 6 を生成する（ステップ S 1 0 3）。続いて、凍結体 6 を乾燥させて凍結体 6 に成長した氷 5 を除去し、気孔 1 0 を生成する（ステップ S 1 0 4）。

[0065] さらに、氷 5 が除去されて気孔 1 0 が生成された凍結体 6 から水溶性高分子 2 等の有機成分を除去する脱脂を行い（ステップ S 1 0 5）、引き続いて焼成を行う（S 1 0 6）。以上の各工程により、実施形態に係る一連の多孔質セラミックス 1 1 の製造が終了する。

[0066] 上述してきたように、実施形態に係る多孔質セラミックスの製造方法は、ゲル化工程と、凍結工程と、焼成工程とを含む。ゲル化工程は、セラミックス粒子と、水溶性高分子と、水とを含む懸濁体を型に入れてゲル化させたゲル化体を生成する工程である。凍結工程は、ゲル化体を凍結させて凍結体を生成する工程である。乾燥工程は、凍結体に成長した氷を除去して気孔を生成する工程である。焼成工程は、氷が除去された凍結体を焼成する工程である。凍結工程は、対面する一方の側から他方の側に表層部分が流動する冷媒にゲル化体の入った型の底板を接触させてゲル化体の下面側から凍結させる工程である。

[0067] したがって、実施形態に係る多孔質セラミックスの製造方法によれば、気孔径のばらつきが少ない多孔質セラミックスを作製することができる。

[0068] ところで、実施形態に係る多孔質セラミックスが気孔径のばらつきが少ないことによる利点としては、例えば、以下のことが挙げられる。

[0069] まず、実施形態に係る多孔質セラミックスは、気孔径のばらつきが少なく、機械的強度にばらつきが生じ難いので、局所的に機械的強度が劣ることによる使用上の不具合を低減することができる。また、実施形態に係る多孔質セラミックスを例えばフィルタとして利用すると、気孔径のばらつきが少ないことで濾過特性が安定する。かかる用途の場合には、一方方向に配向した気孔を有することが好ましい。

[0070] さらに、実施形態に係る多孔質セラミックスを、例えば積層セラミックスコンデンサなどの電子部品を載せて窯炉内で焼成するための焼成治具（例え

ば、セッター、さや（匣鉢）またはラックなど）として利用すると、電子部品焼成時の脱脂効果がほぼ均等になり、窯炉内の配置によらず焼成した電子部品の諸物性が安定する。かかる用途の場合、上面から下面に向かって一方向に配向するように形成された気孔を有する多孔質セラミックスを適用することが好ましい。

[0071] なお、上述した実施形態では、冷却装置 12 は型 23 をゲル化体支持部 14 a, 14 b に直接配置する構成として説明したが、かかる構成に限定されない。例えば、網状の、または複数の開口を有するカゴまたは棚の上に型 23 を静置し、このカゴまたは棚をゲル化体支持部 14 a, 14 b に支持されるように配置する構成としても良い。

[0072] また、上述した実施形態では、冷却装置 12 における冷媒 17 は仕切板 25 の上側を冷媒調整部 15 から冷却槽 13 に送られ、仕切板 25 の終端 25 a よりも奥で鉛直下向きに潜り込むように流動し、次いで仕切板 25 の下側を冷却槽 13 から冷媒調整部 15 に送られる構成として説明したが、かかる構成に限定されない。すなわち、冷媒 17 が仕切板 25 の下側を冷媒調整部 15 から冷却槽 13 に送られ、仕切板 25 の終端 25 a よりも奥で鉛直上向きに湧き出るように流動し、次いで仕切板 25 の上側を冷却槽 13 から冷媒調整部 15 に送られる構成としても良い。

[0073] また、上述した実施形態では、脱脂工程（ステップ S 105）は必須の工程として説明したが、水溶性高分子 2 の種類および配合量によっては省略しても良い。かかる場合、水溶性高分子 2 は焼成工程（ステップ S 106）において分解、除去される。

実施例

[0074] （実施例 1）

平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ のアルミナ粒子（セラミックス粒子 1 に対応）10 vol % と、水 90.0 vol % とを混合した。これにゼラチン（水溶性高分子 2 に対応）3.0 質量%（水 3 に対して）を添加して調製した懸濁体を銅製の型 23 に入れ、5℃の冷蔵庫内に静置し、ゲル化体 4 を得た。

[0075] 次に、ゲル化体4の入った型23を、冷媒17として -35°C のエタノールを適用した冷却装置12で冷却し、凍結体6を生成させた。続いて凍結体6を型23から取り出し、凍結乾燥装置で24時間乾燥した。さらに、大気雰囲気下の電気炉にて 600°C で2時間脱脂した後、 1600°C で2時間焼成することにより、鉛直方向の厚さ $c = 9\text{ mm}$ の多孔質セラミックス11が得られ、さらに水平方向の幅を均等に揃える加工を施す事により、 $a \times b \times c = 100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ とした（図6参照）。なお、加工を施す前の多孔質セラミックス11の水平方向の幅 $a \times b$ は、 $(104 \sim 106)\text{ mm} \times (104 \sim 106)\text{ mm}$ 程度となる。得られた多孔質セラミックス11の気孔率、気孔10の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型23の厚みおよび材質と共に表1に示す。また、本実施例で作製した多孔質セラミックス11の部分縦断面図を図5Aに示す。

[0076] ここで、多孔質セラミックス11の「気孔10のアスペクト比」は、図5Aに示す部分縦断面図の画像解析に基づいて算出することができる。すなわち、気孔10の断面部を楕円体に近似し、面積、長径および短径を測定したときの長径から短径を除した値を「気孔10のアスペクト比」という。そして、任意に選択した50個の気孔10のアスペクト比の平均値を、「気孔10の平均アスペクト比」と規定する。

[0077] また、多孔質セラミックス11の「平均気孔径」および「気孔径のばらつき」は、次のようにして算出した。まず、作製された多孔質セラミックス11を、図6に示すように幅 $a_1 \times b_1 = 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 、厚さ $c = 9\text{ mm}$ の試料片として中央(α)と端部(β 、 γ 、 δ 、 ε)の計5ヶ所からそれぞれ切り出した。次に、この5つの試料片についてそれぞれ平均気孔径を算出した。ここで、各試料片の「平均気孔径」とは、接触角 140° で水銀圧入法を用いて各試料片についてそれぞれ測定し、気孔10を円柱近似した際の気孔分布に基づいて得られたメジアン径(d_{50})をいう。

[0078] そして、各平均気孔径のうち、最大値と最小値との差を求め、この値（（最大値）－（最小値））を各平均気孔径の平均値で除した値の百分率を「気

孔径のばらつき」 (%) とした。また、試料片ごとに得られた平均気孔径の平均値を、多孔質セラミックス 11 の「平均気孔径」と規定する。

[0079] (実施例 2)

型 23 の厚みを変更したことを除き、実施例 1 と同様にして多孔質セラミックス 11 を得た。得られた多孔質セラミックス 11 の気孔率、気孔 10 の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型 23 の厚みおよび材質と共に表 1 に示す。

[0080] (実施例 3)

型 23 の材質をアルミニウム (A1) に変更したことを除き、実施例 2 と同様にして多孔質セラミックス 11 を得た。得られた多孔質セラミックス 11 の気孔率、気孔 10 の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型 23 の厚みおよび材質と共に表 1 に示す。

[0081] (実施例 4)

型 23 の材質をステンレス鋼 (SUS) に変更したことを除き、実施例 2 と同様にして多孔質セラミックス 11 を得た。得られた多孔質セラミックス 11 の気孔率、気孔 10 の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型 23 の厚みおよび材質と共に表 1 に示す。

[0082] (実施例 5)

型 23 の材質および厚みを変更したことを除き、実施例 1 と同様にして多孔質セラミックス 11 を得た。得られた多孔質セラミックス 11 の気孔率、気孔 10 の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型 23 の厚みおよび材質と共に表 1 に示す。

[0083] (実施例 6)

エタノールの温度を -20°C としたことを除き、実施例 4 と同様にして多孔質セラミックス 11 を得た。得られた多孔質セラミックス 11 の気孔率、気孔 10 の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型 23 の厚みおよび材質と共に表 1 に示す。

[0084] (実施例 7)

エタノールの温度を -10°C としたことを除き、実施例1と同様にして多孔質セラミックス11を得た。得られた多孔質セラミックス11の気孔率、気孔10の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型23の厚みおよび材質と共に表1に示す。

[0085] (実施例8)

セラミックス粒子1として平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ のイットリア完全安定化ジルコニア粒子を使用したことを除き、実施例1と同様にして多孔質セラミックス11を得た。得られた多孔質セラミックス11の気孔率、気孔10の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型23の厚みおよび材質と共に表1に示す。また、本実施例で作製した多孔質セラミックス11の部分縦断面図を図5Bに示す。

[0086] (比較例1)

冷却装置12を冷却装置12aに変更したことを除き、実施例1と同様にして多孔質セラミックス11を得た。得られた多孔質セラミックス11の気孔率、気孔10の平均アスペクト比、平均気孔径、および気孔径のばらつきを、型23の厚みおよび材質と共に表1に示す。

[0087] 実施例および比較例において使用した冷媒17の温度、型23の厚みおよび材質、ならびに作製した多孔質セラミックス11について、表1にまとめて示す。

[0088]

[表1]

	冷却温度 (°C)	厚み (mm)	材質	気孔率 (%)	平均 アスペクト比	平均気孔径(μm)						標準偏差	ばらつき (%)
						α	β	γ	δ	ε	平均		
実施例1	-35	10	銅	81.4	3.9	26.9	23.2	26.4	29.7	31.6	27.6	2.9	30
実施例2	-35	2	銅	80.4	4.5	12.1	18.3	26.5	14.5	13.3	16.9	5.2	85
実施例3	-35	2	Al	80.9	4.1	14.7	13.8	11.2	20	25.5	17.0	5.1	84
実施例4	-35	2	SUS	81.1	3.6	14.3	11.9	12.2	10.7	11.1	12.0	1.3	30
実施例5	-35	5	鉄	80.9	3.5	15.7	12.9	12.2	13.5	13.0	13.5	1.2	26
実施例6	-20	2	SUS	80.1	3.7	37.1	23.9	27.9	33.5	24.1	29.3	5.2	45
実施例7	-10	10	銅	81.1	3.8	90.4	102.8	108.9	105.0	102.5	101.9	6.2	18
実施例8	-35	10	銅	79.2	4.5	20.1	24.6	28.2	26.5	19.8	23.8	3.4	35
比較例1	-35	10	銅	80.4	3.9	15.6	13.2	38.5	16.5	12.5	19.3	9.7	135

[0089] 表1に示されるように、実施例1～8のように作製された多孔質セラミックス11はいずれも、気孔10の平均アスペクト比が3.5以上であり、互いに向かい合う一方の面から他方の面に向かって一方向に配向するように気孔10が形成されている（図5A、5B参照）。また、実施例1～8のように作製された多孔質セラミックス11ではいずれも、適用する冷却装置12が比較例1とは相違することに起因して、気孔径のばらつきが86%以下と少ない気孔10が形成されたことがわかる。

[0090] また、実施例1および2を比較すると、型23の厚みが大きい方が気孔径のばらつきが小さくなることがわかる。この理由は、型23の厚みが大きいと、冷媒17の温度に局所的に高低差があった場合であっても、型23の底板21がこの冷媒の「温度ムラ」を緩衝し、底板21の内面21a側の温度を均質化させてゲル化体4側に伝えられるためであると考えられる。

[0091] また、実施例2～4を比較すると、型23としてステンレス鋼を適用した場合に気孔径のばらつきが最も小さくなることがわかる。この理由としては、例えば、ステンレス鋼の方が、他の物質（銅およびアルミニウム）よりも単位体積当たりの比熱が大きいことに起因して冷媒17のごく局所的な温度差をも型23に伝達させにくいためであると解釈することができる。

[0092] なお、上述において、ゲル化体 4 およびこのゲル化体 4 から凍結体 6 を経て作製される多孔質セラミックス 11 の形状は直方体、すなわち四角柱として説明したが、これに限定されるものではない。ゲル化体 4 および凍結体 6 を生成するための型 23 の、特に周壁 22 の形状を変更することにより、多孔質セラミックス 11 の形状を例えば三角柱、五角柱などの多角柱、円柱または楕円柱など自由に變更させることができる。

[0093] また、作製された多孔質セラミックス 11 の形状に応じて、セラミックス粒子 1 の「平均気孔径」および「気孔径のばらつき」を測定するために試料片を切り出す位置および形状ならびに切り出す試験片の個数を自由に變更させることができる。

[0094] さらに効果や変形例は、当業者によって容易に導き出すことができる。このため、本発明のより広範な態様は、以上のように表しかつ記述した特定の詳細および代表的な実施形態に限定されるものではない。したがって、添付の特許請求の範囲およびその均等物によって定義される総括的な発明の概念の精神または範囲から逸脱することなく、様々な變更が可能である。

符号の説明

- [0095]
- 1 セラミックス粒子
 - 2 水溶性高分子
 - 3 水
 - 4, 4a ゲル化体
 - 5 氷
 - 6 凍結体
 - 7 下面
 - 8 上面
 - 9 セラミックス骨格
 - 10 気孔
 - 11 多孔質セラミックス
 - 12, 12a 冷却装置

- 13, 13a 冷却槽
- 14a, 14b ゲル化体支持部
- 15, 15a 冷媒調整部
- 16 冷凍機
- 17, 17a 冷媒
- 18 モータ
- 19 シャフト
- 20, 20a プロペラ
- 21 底板
- 21a 内面
- 21b 外面
- 22 周壁
- 22a 内周面
- 23, 23a 型
- 24 制御部
- 25 仕切板
- 25a 終端
- 26 冷媒供給口
- 27 冷媒排出口

請求の範囲

- [請求項1] 平均気孔径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、
気孔率が $50 \sim 99\%$ であり、
気孔径のばらつきが 130% 以下であること
を特徴とする多孔質セラミックス。
- [請求項2] 気孔の平均アスペクト比が 2.0 以上であり、
前記気孔が、互いに向かい合う一方の面から他方の面に向かって一
方向に配向するように形成されること
を特徴とする請求項1に記載の多孔質セラミックス。
- [請求項3] 焼成後の水平方向の寸法が 10000 mm^2 以上であることを特徴
とする請求項1または2に記載の多孔質セラミックス。
- [請求項4] セラミックス粒子と、水溶性高分子と、水とを含む懸濁体を型に入
れてゲル化させたゲル化体を生成するゲル化工程と、
前記ゲル化体を凍結させて凍結体を生成する凍結工程と、
前記凍結体に成長した氷を除去して前記凍結体に気孔を生成する乾
燥工程と、
前記気孔が生成された前記凍結体を焼成する焼成工程と
を含み、
前記凍結工程は、対面する一方の側から他方の側に表層部分が流動
する冷媒に前記ゲル化体の入った前記型の底板を接触させて前記ゲル
化体の下面側から凍結させる工程であること
を特徴とする多孔質セラミックスの製造方法。
- [請求項5] 前記型がステンレス鋼、鉄、銅またはアルミニウム製であることを
特徴とする請求項4に記載の多孔質セラミックスの製造方法。
- [請求項6] 前記型の底板の厚みが 2 mm 以上であることを特徴とする請求項4
または5に記載の多孔質セラミックスの製造方法。
- [請求項7] 前記ゲル化体の水平方向の寸法が 18225 mm^2 以上であることを
特徴とする請求項4～6のいずれか1つに記載の多孔質セラミック

スの製造方法。

[請求項8] セラミックス粒子と水溶性高分子と水とを含む懸濁体をゲル化させたゲル化体が入った型の底板を冷媒に接触させて前記ゲル化体の下面側から凍結させるための冷却槽と、

前記冷却槽の対面する一方の側から他方の側に前記冷媒の表層部分が流動するように前記冷媒を循環させる冷媒調整層と、を備えることを特徴とする冷却装置。

[請求項9] セラミックス粒子と、水溶性高分子と、水とを含む懸濁体を型に入れてゲル化させたゲル化体を生成するゲル化工程と、

前記ゲル化体を凍結させて凍結体を生成する凍結工程と、

前記凍結体に成長した氷を除去して前記凍結体に気孔を生成する乾燥工程と、

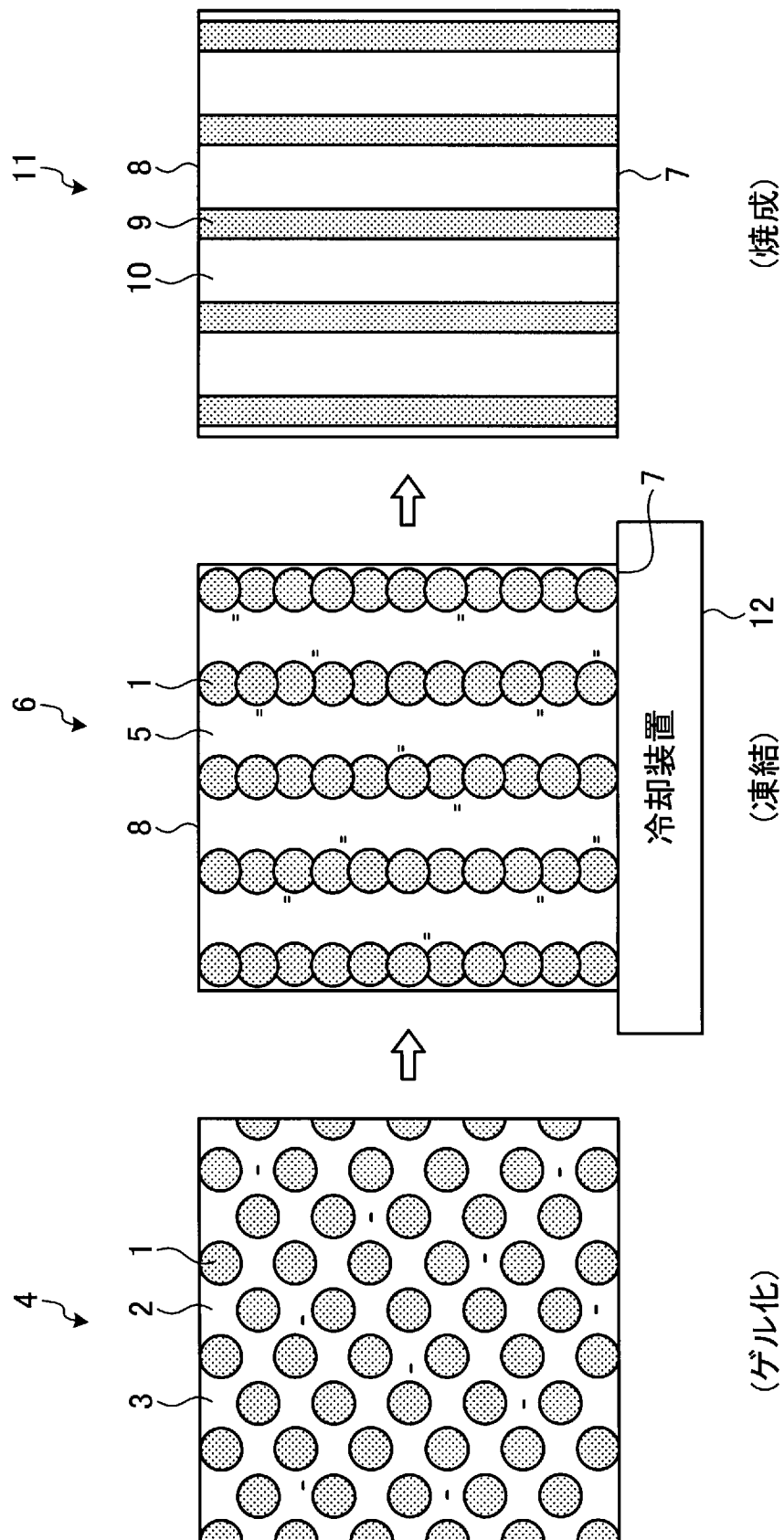
前記気孔が生成された前記凍結体を焼成する焼成工程と

を含み、

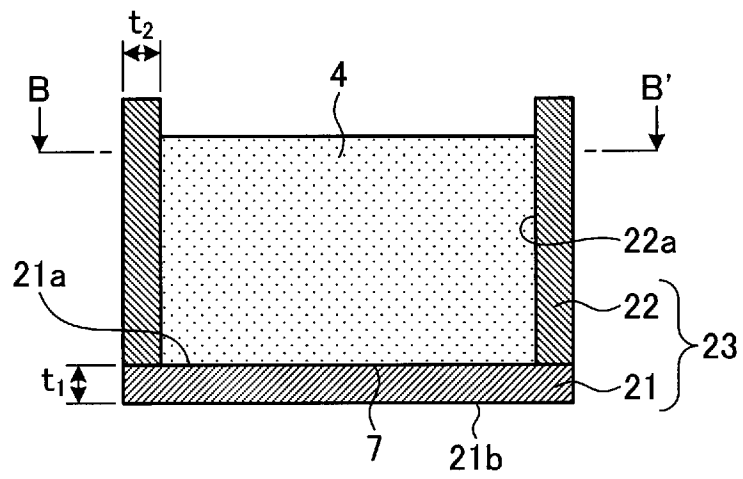
前記凍結工程が、請求項8に記載の冷却装置を用いて前記ゲル化体の下面側から凍結させることを含むこと

を特徴とする多孔質セラミックスの製造方法。

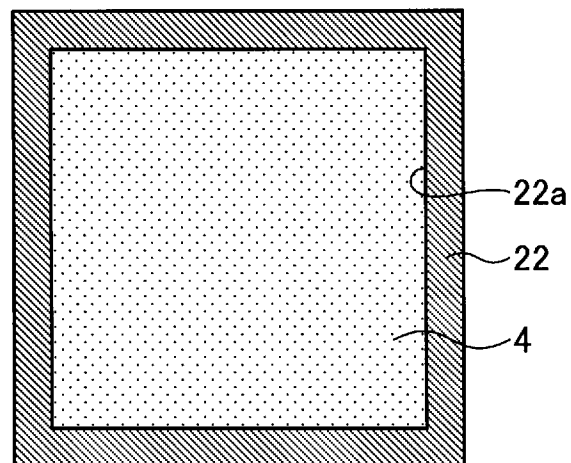
[図1]



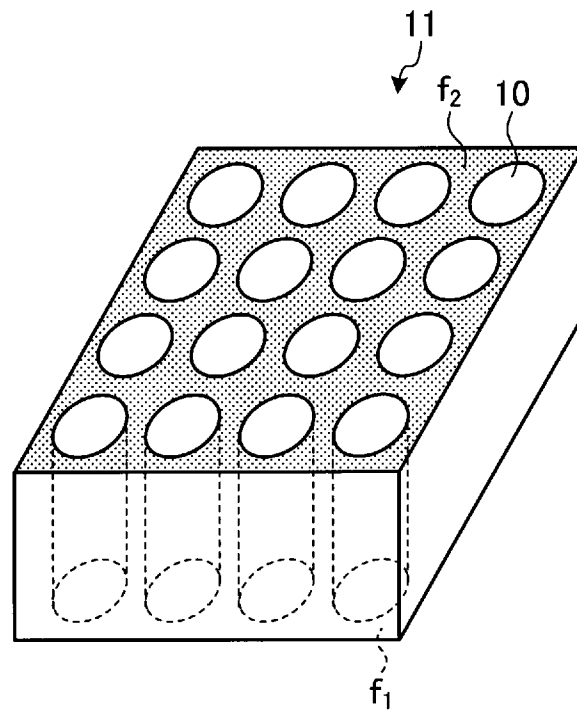
[図3A]



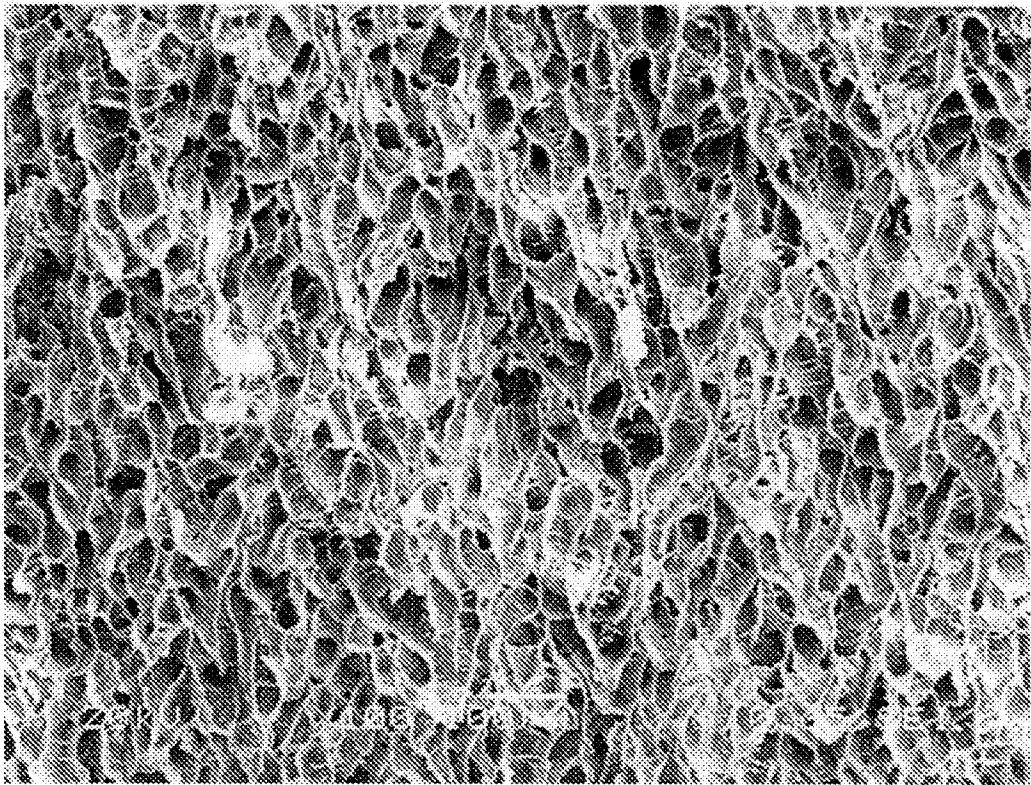
[図3B]



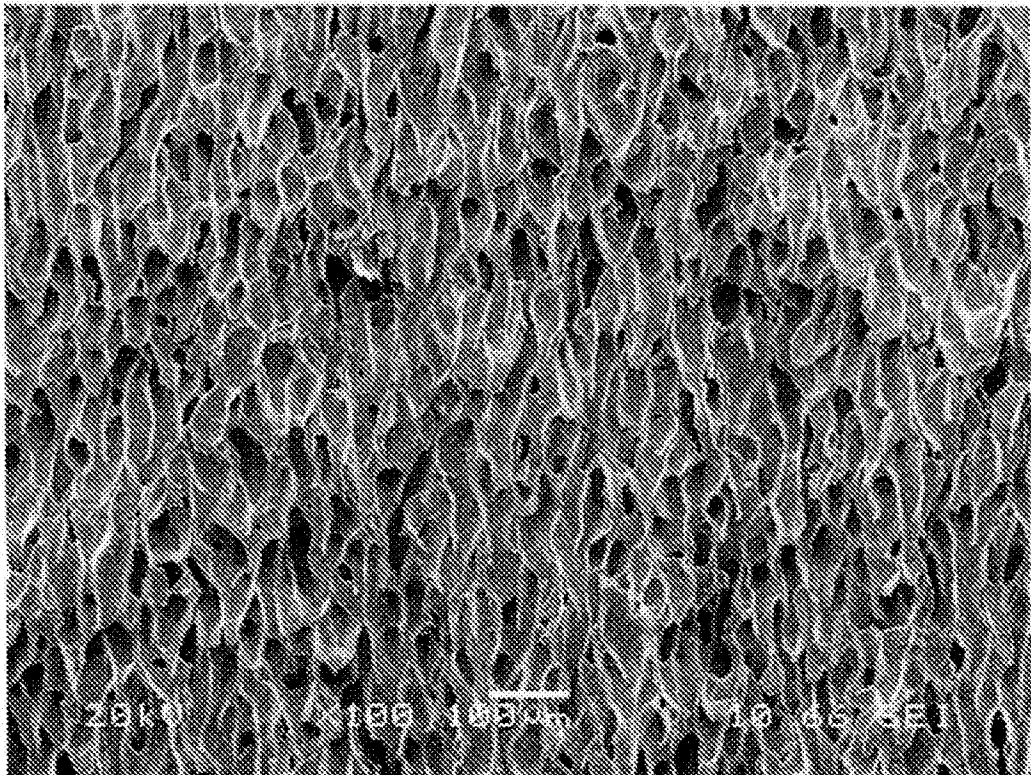
[図4]



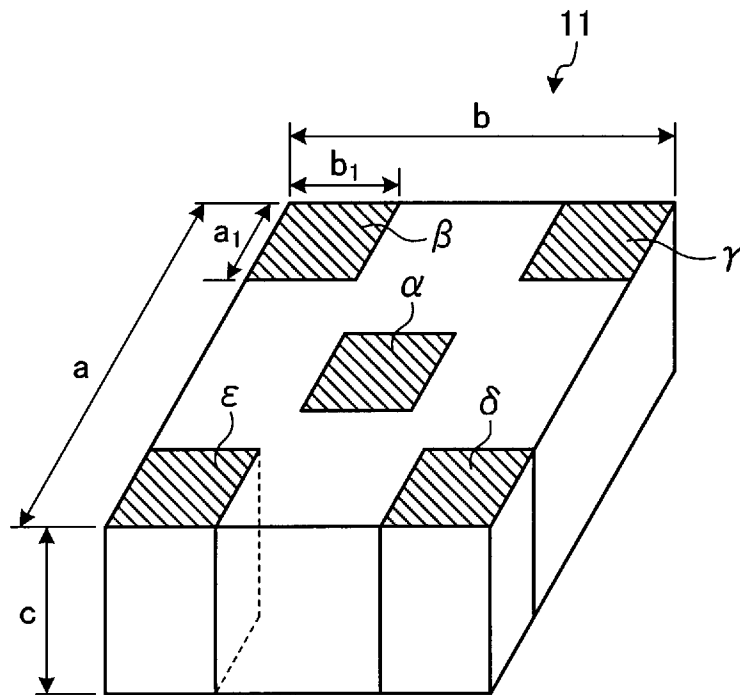
[図5A]



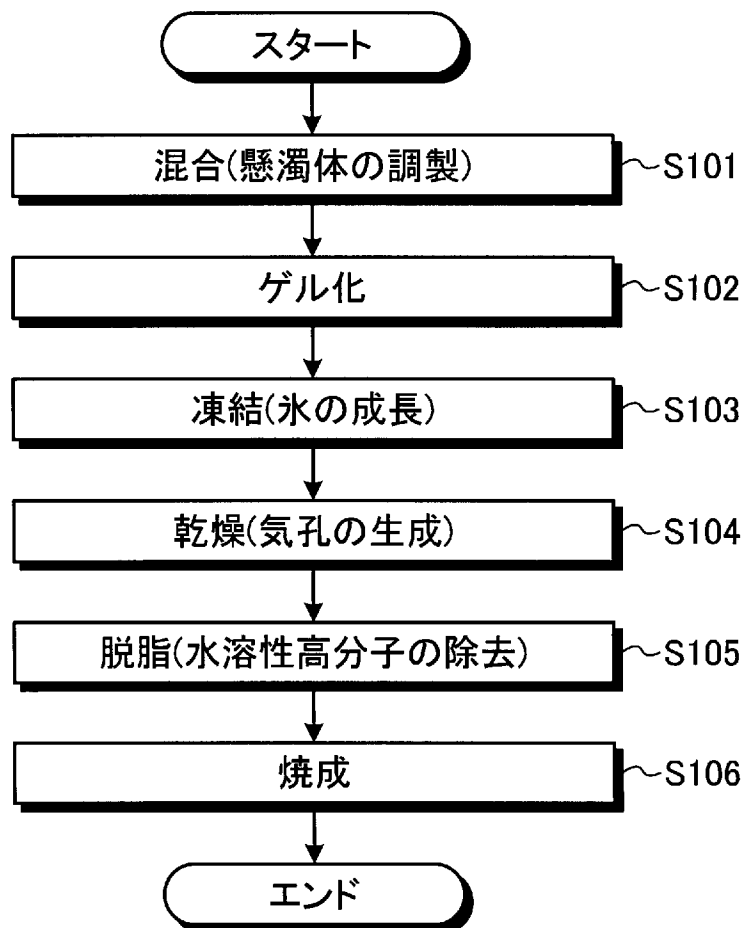
[図5B]



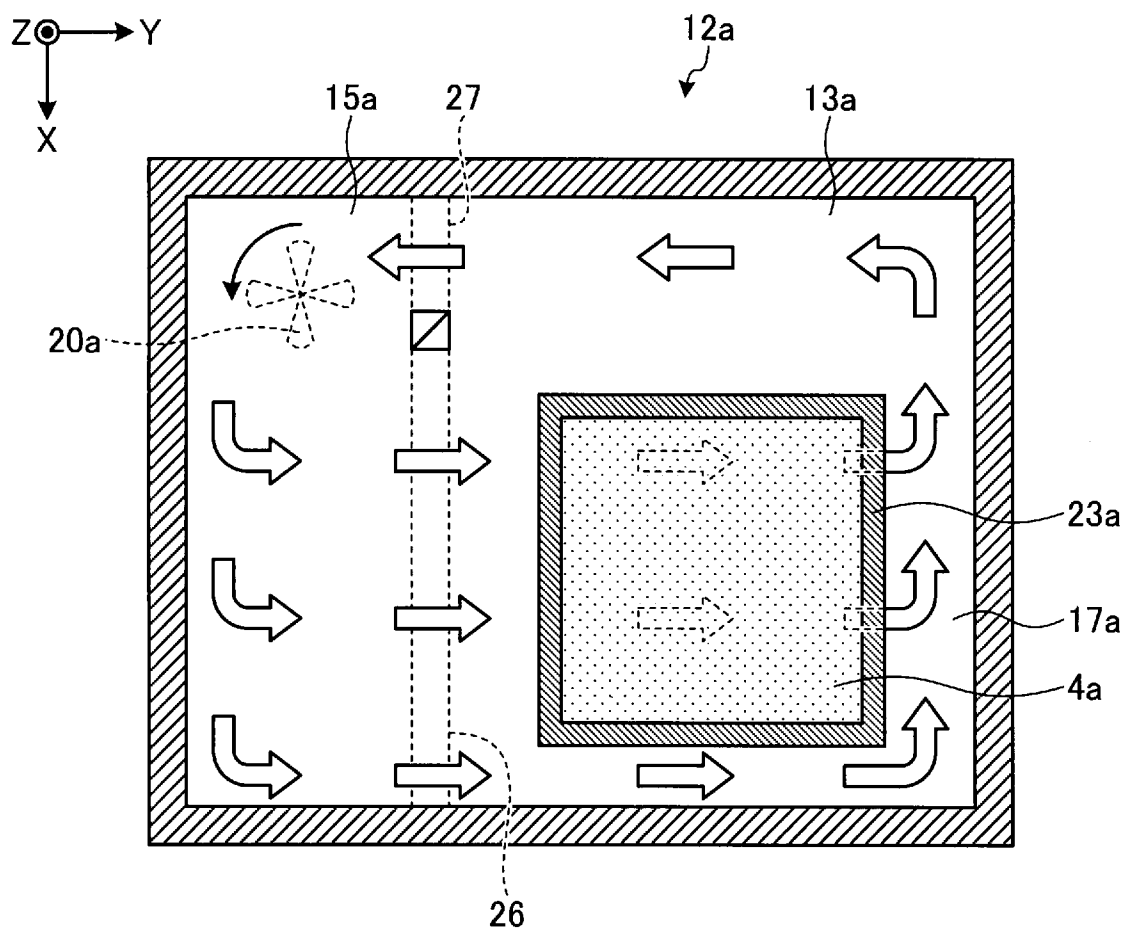
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B38/00(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)

C04B38/00-38/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

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 2010-229432 A (Mitsubishi Materials Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1 to 6; paragraphs [0001], [0005] to [0008], [0014], [0016] to [0018], [0038] to [0040], [0042] to [0050] (Family: none)	1, 3 2, 4-9
X Y	WO 2007/148788 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims 1, 2, 8; paragraphs [0001], [0025] to [0044], [0050], [0055] to [0058]; fig. 1, 4, 8 & JP 5565721 B2 & US 2009/0281633 A1 & EP 2039668 A1	1-3 4-9

☒ 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
06 February 2015 (06.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-242463 A (Sony Corp.), 17 September 1996 (17.09.1996), claim 1; paragraphs [0024], [0038], [0046]; fig. 1 to 3 (Family: none)	4-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B38/00(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（I P C））

Int.Cl. C04B38/00-38/10

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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）

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 2010-229432 A（三菱マテリアル株式会社）2010.10.14, 請求項1-6, 【0001】, 【0005】-【0008】, 【0014】, 【0016】-【0018】, 【0038】-【0040】, 【0042】-【0050】（ファミリーなし）	1, 3 2, 4-9
X Y	WO 2007/148788 A1（株式会社クラレ）2007.12.27, 請求項1, 2, 8, 【0001】, 【0025】-【0044】, 【0050】, 【0055】-【0058】, 図1, 4, 8 & JP 5565721 B2 & US 2009/0281633 A1 & EP 2039668 A1	1-3 4-9

☒ 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

06.02.2015

国際調査報告の発送日

24.02.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

末松 佳記

4 T

3443

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 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
Y	JP 8-242463 A (ソニー株式会社) 1996.09.17, 請求項1, 【0024】, 【0038】, 【0046】, 図1-3 (ファミリーなし)	4-9