(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
2024年5月10日(10.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/096102 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/486 (2006.01)　*A61L 27/10* (2006.01)
A61C 13/083 (2006.01)　*C01G 25/00* (2006.01)
A61K 6/818 (2020.01)　*C01G 25/02* (2006.01)
A61K 6/824 (2020.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/039628

(22) 国際出願日：　2023年11月2日(02.11.2023)

(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 2022-176790　2022年11月2日(02.11.2022)　JP
特願 2022-208405　2022年12月26日(26.12.2022)　JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(**KURARAY NORITAKE DENTAL INC.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 中野　貴理博 (**NAKANO Kirihiro**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 樫木 信介(**KASHIKI Nobusuke**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 丹羽 貴広(**NIWA Takahiro**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一，外(**KAMADA Koichi** et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満４丁目３番２５号梅田プラザビル別館８階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** ZIRCONIA PRE-SINTERED BODY, COMPOSITION, AND METHODS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： ジルコニア仮焼体及び組成物並びにこれらの製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a pre-sintered body and a composition which are for obtaining a zirconia sintered body that, after short sintering in which the time of holding at a maximum sintering temperature is 10 minutes or less, maintains high light transmissivity equivalent to that of when long sintering is performed. The present invention also provides methods for producing the same. The present invention relates to a zirconia pre-sintered body in which zirconia particles have been consolidated to a degree such that sintering is not achieved, said zirconia pre-sintered body comprising a stabilizer capable of suppressing phase transition of the zirconia, wherein the following expression (1) is satisfied when comparing ΔL_1*(W-B) relating to a first sintered body produced by sintering at 1550°C for 120 minutes and ΔL_2*(W-B) relating to a second sintered body produced by sintering at 1550°C for 10 minutes. (1): ΔL_2*(W-B)/ΔL_1*(W-B)≥0.85

(57) 要約：本発明は、最高焼結温度における保持時間が１０分以下である短時間での焼結後に、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できるジルコニア焼結体を得るための、仮焼体、及び組成物、並びにそれらの製造方法を提供する。本発明は、ジルコニア粒子同士が焼結に至らない程度に固結したジルコニア仮焼体であって、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含有し、１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たすジルコニア仮焼体に関する。ΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）／ΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）≧０．８５（１）

WO 2024/096102 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

ジルコニア仮焼体及び組成物並びにこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニア仮焼体及び組成物並びにこれらの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、短時間焼結でも、高透光性を有するジルコニア（酸化ジルコニウム（ＩＶ）；ZrO_2）仮焼体、及び組成物、並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化物セラミックスは、工業的に幅広く利用されており、中でも、イットリアを含むジルコニア焼結体は、近年、その高い強度と審美性から、歯科用補綴物等の歯科材料の用途に使用されている。このようなジルコニア焼結体の原料には、主に、酸化ジルコニウム粉末と酸化イットリウム粉末を個別に用いる、或いはそれらが固溶したものを用いる場合が多い。このような原料を粉砕混合、乾燥、成形、熱処理することで仮焼体（ミルブランク）を得たのち、該仮焼体を目的の歯科用補綴物に近い形状に機械加工した上で、さらに焼結することにより歯科用補綴物等の歯科材料が製造される。

[0003] 歯科用補綴物の焼結においては、短時間で終わるほど治療時間が短くでき、かつ、出力の異なる様々な焼成炉で焼結させても補綴物の審美性が一定であること、すなわち焼結にかかる時間が短時間から長時間にかけて透光性が一定であることが重要である。

[0004] ジルコニア焼結体の製造方法としては、例えば、特許文献１の製造方法が提案されている。特許文献１では、ジルコニアとイットリアとが固溶した正方晶と、ジルコニアとイットリアとが固溶した立方晶とを混合したジルコニア焼結体の製造方法が開示されている。

[0005] 一方、ジルコニアの焼結は、物質移動による形状と結晶相の変化を伴うエネルギー安定化が起きながら進行する。そのため、特許文献１の方法におい

ては、例えば、短時間で焼結を止めた場合、緻密化が不足して透明性が低くなる、或いは結晶相転移及び／又は結晶化が不足することによって強度及び／又は透明性が低くなる、といった問題があった。

[0006] このような短時間における焼結の問題を解決するために、特許文献２、３等が提案されている。特許文献２では、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを個別に原料に用いつつ、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムとが固溶した正方晶を同時に用いることで、最高焼結温度における保持時間を３０分とする短時間係留によって得られるジルコニア焼結体と前記保持時間が２時間程度の長時間係留によって得られるジルコニア焼結体との透光性の差が小さいことが開示され、さらに１５分の焼結で透光性に優れることが開示されている。

[0007] さらに、特許文献３では、焼結体の製造に用いる粉末材料又は被切削体として、Ｚｐｅｘ　Ｓｍｉｌｅ（登録商標）等を使用した、空孔率が１５～３０％である歯科切削加工用ジルコニア被切削体が開示され、特定の実施形態では短時間の焼結で透光性と強度に優れる焼結体が得られたことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１８－５２８０６号公報

特許文献2：国際公開第２０１８／０５６３３０号

特許文献3：特開２０２０－０３３３３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 一方、焼結時間は、短ければ短いほど、製造コストの面から有利である。本発明者らが検討したところ、焼結の時間をさらに短縮するために、最高焼結温度における保持時間を３０分程度からさらに短くし、例えば１０分とする短時間係留においては、特許文献１に係る発明では、正方晶系と立方晶系

の各結晶間の物質移動を焼結促進に利用できるほどジルコニウム元素及びイットリウム元素の濃度に十分な勾配がないため、例えば２時間程度の長時間係留とを比べると、透光性が低いという問題があることが確認された。

[0010] また、特許文献２では、最高焼結温度における保持時間を１０分まで短くした場合、仮焼体中において相転移せずに残存する単斜晶系の残存率が高く、単斜晶系から正方晶系又は立方晶系に相転移するのに反応速度が足りず、最高焼結温度における保持時間が例えば１０分程度の短時間係留と２時間程度の長時間係留とを比べると、透光性が低いという問題があった。

[0011] さらに、特許文献３では、最高焼結温度における保持時間が２分である短時間の焼結においては、未固溶イットリアを用いる記載がなく、ジルコニアに固溶したイットリウムを用いたジルコニア被切削体のみが開示され、参考例１ではジルコニアに固溶したイットリウムを用いないと十分な透光性が得られないことが開示されている。また、短時間の焼結においても、前記保持時間が２分である短時間の焼結によって得られるジルコニア焼結体と、前記保持時間２時間の焼結によって得られるジルコニア焼結体との透光性が同程度であるとは明記されていない。

[0012] 特許文献３において、ジルコニアに固溶していないイットリウム化合物を使用して短時間で焼結できない理由は、ジルコニアに固溶していないイットリウム化合物が物質拡散を有利に進められる材料でないためである。

そのため、ジルコニア仮焼体がジルコニアに固溶していないイットリウム化合物を含む場合において、例えば最高焼結温度における保持時間が１０分程度の短時間係留によって得られるジルコニア焼結体と前記保持時間が２時間程度の長時間係留によって得られるジルコニア焼結体とを比べると、透光性が低いという問題があった。

[0013] 本発明は、最高焼結温度における保持時間が１０分以下である短時間での焼結後に、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できるジルコニア焼結体を得るための、ジルコニア仮焼体、及び組成物、並びにそれらの製造方法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

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ジルコニア仮焼体（ミルブランク）において、仮焼体に製造に用いる原料粉末を構成する粒子の平均一次粒子径の範囲と、該粒子が内包する各結晶間のジルコニウム元素及びイットリウム元素の濃度勾配の高さ、すなわちミクロな領域でのイットリウム元素分布の標準偏差の範囲とを制御することが、物質拡散を有利に進め短時間での焼結後に、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できるジルコニア焼結体を得るのに有用であることを見い出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

［１］ジルコニア粒子同士が焼結に至らない程度に固結したジルコニア仮焼体であって、

ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含有し、前記ジルコニア仮焼体を１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たすジルコニア仮焼体。

$$\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geqq 0.85 \quad (1)$$

［２］以下の条件(i)、又は(ii)のいずれかを満たす、［１］に記載のジルコニア仮焼体。

(i) 前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニアを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤である；又は

(ii) 前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含む。

［３］前記安定化剤が、イットリア（Y_2O_3）である、［１］又は［２］に記載のジルコニア仮焼体。

［４］以下の条件（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）、又は（Ａ－６）のいずれかを満たす、［３］に記載のジルコニア仮

焼体。

（Ａ－１）前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、正方晶系であるジルコニアとを含み、前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、前記正方晶系の含有率が１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－２）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアを含み、（Ａ－１）に該当せず、前記正方晶系の含有率が１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－３）前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、かつ前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、かつ前記立方晶系の含有率が１５％以上である；

（Ａ－４）前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアを含み、（Ａ－３）に該当せず、かつ前記立方晶系の含有率が１５％以上である；

（Ａ－５）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、前記正方晶系の含有率が５％以上５０％未満であり、前記立方晶系の含有率が５０％以上９５％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－６）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、

（Ａ－５）に該当せず、前記立方晶系の含有率が１０％以上５０％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである。

前記（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）、又は（Ａ－６）における正方晶系、立方晶系、及び単斜晶系の含有率は、それぞれ以下の式から算出される。

$$\text{正方晶率 } f_t\,(\%) = I_t / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \qquad (2-1)$$

$$\text{立方晶率 } f_c\,(\%) = I_c / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \qquad (2-2)$$

単斜晶率f_m（％）＝I_m／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－３）

（式中、f_mは単斜晶率（％）、f_tは正方晶率（％）、f_cは立方晶率（％）を表し、ＸＲＤ測定において、I_mは単斜晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝２８．２°付近のピークの面積強度を表し、I_tは正方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．２°付近のピークの面積強度を表し、I_cは立方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．１°付近のピークの面積強度を表し、I_yは、未固溶イットリアのメインピークのピークトップが現れる２θ＝２９．２°付近のピークの面積強度を表す。）

［５］イットリウム元素分布の標準偏差が、２ｍｏｌ％以上２１ｍｏｌ％未満である、［３］又は［４］に記載のジルコニア仮焼体。

［６］前記条件（Ａ－１）又は（Ａ－２）を満たし、ジルコニアに固溶していないイットリアの割合が、１～２５％である、［４］又は［５］に記載のジルコニア仮焼体。

［７］前記条件（Ａ－３）又は（Ａ－４）を満たし、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアであり、前記ジルコニアに固溶していないイットリアの割合が、１～１５％である、［４］又は［５］に記載のジルコニア仮焼体。

［８］前記安定化剤の含有率が、ジルコニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対して、２～９ｍｏｌ％である、［１］～［７］のいずれかに記載のジルコニア仮焼体。

［９］密度が、３．６ｇ／ｃｍ^{3}以下である、［１］～［８］のいずれかに記載のジルコニア仮焼体。

［１０］平均一次粒子径が、４０～１１０ｎｍである、［１］～［９］のいずれかに記載のジルコニア仮焼体。

［１１］ジルコニア及びジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含有するジルコニア組成物であって、

前記ジルコニア組成物を１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼

結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たすジルコニア組成物。

ΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）／ΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）≧０．８５　（１）

［１２］以下の条件(i)、又は(ii)のいずれかを満たす、［１１］に記載のジルコニア組成物。

(i)前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）を含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤粉末である；又は

(ii)前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）と、立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）とを含む。

［１３］前記条件(i)を満たし、さらに単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）を含む、［１２］に記載のジルコニア組成物。

［１４］前記ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｍ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８５．０質量％：１５．０質量％～９９．８質量％：０．２質量％である、［１３］に記載のジルコニア組成物。

［１５］前記ジルコニア粉末（Ｍ）が、ジルコニア粉末（Ｔ）とジルコニア粉末（Ｍ）の合計質量において、０～８５質量％である、［１３］又は［１４］に記載のジルコニア組成物。

［１６］前記ジルコニア粉末（Ｔ）が、固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含み、前記固溶した安定化剤の含有率が、ジルコニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対して、２～４ｍｏｌ％である、［１２］～［１５］のいずれかに記載のジルコニア組成物。

［１７］前記条件(ii)を満たし、さらに前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤である、［１２］に記載のジルコニア組成物。

［１８］前記ジルコニア粉末（Ｍ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８５．０質量％：１５．０質量％～１００質量％：０質量％である、［１２］又は［１７］に記載のジルコニア

組成物。

［１９］前記ジルコニア粉末（Ｃ）が、前記ジルコニア粉末（Ｍ）と前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量において、１５．０～９５．０質量％である、［１２］、［１７］又は［１８］に記載のジルコニア組成物。

［２０］前記ジルコニア粉末（Ｍ）における安定化剤の含有率が、ジルコニア粉末（Ｍ）と安定化剤の合計ｍｏｌに対して、０～１ｍｏｌ％である、［１２］、［１７］～［１９］のいずれかに記載のジルコニア組成物。

［２１］前記ジルコニア粉末（Ｃ）が、固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含み、前記固溶した安定化剤の含有率が、前記ジルコニア粉末（Ｃ）と安定化剤の合計ｍｏｌに対して、５ｍｏｌ％以上１５ｍｏｌ％以下である、［１２］、［１７］～［２０］のいずれかに記載のジルコニア組成物。

［２２］前記条件(i)を満たし、さらに立方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）を含み、ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８８．０質量％：１２．０質量％～９９．９９９質量％：０．００１質量％である、［１２］に記載のジルコニア組成物。

［２３］前記ジルコニア粉末（Ｔ）、ジルコニア粉末（Ｃ）及びジルコニア粉末（Ｍ）の平均一次粒子径（ｒ１）が、４０～１１０ｎｍである、［１１］～［２２］のいずれかに記載のジルコニア組成物。

［２４］［１１］～［２３］に記載のジルコニア組成物をジルコニア粒子同士が焼結に至らない程度に焼成する、ジルコニア仮焼体の製造方法。

［２５］［１］～［１０］に記載のジルコニア仮焼体を焼結する、ジルコニア焼結体の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明のジルコニア仮焼体、及び組成物、並びにそれらの製造方法を用いることにより、最高焼結温度における保持時間が１０分以下である短時間での焼結後に、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できるジルコニア焼結体

を得ることができる。

また、本発明のジルコニア仮焼体、及び組成物、並びにそれらの製造方法を用いることにより、最高焼結温度が１６００℃未満（特に好適には、１５６０℃以下）であり、かつ該最高焼結温度における保持時間が１０分以下である短時間での焼結後に、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できるジルコニア焼結体を得ることができる。そのため、製造効率に優れ、工業的に有利である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のジルコニア仮焼体は、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含有し、１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たす。

$$\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geqq 0.85 \quad (1)$$

[0018] ジルコニア仮焼体は、ジルコニア焼結体の前駆体（中間製品）となり得るものである。本明細書において、ジルコニア仮焼体とは、ジルコニア粒子同士が焼結に至らない程度に固結したものである。

「焼結に至らない程度」とは、完全には焼結していない状態（半焼結状態）であり、完全に焼結した状態である焼結体では、焼結に伴って相対密度が上昇し、緻密化が進行しているため、ジルコニア焼結体の相対密度が９５％以上である。相対密度は、理論密度に対する、アルキメデス法で測定した実測密度の割合として算出することができる。

なお、本明細書において、数値範囲（各成分の含有率、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

また、本明細書において、下記する式（２－１）、（２－２）、（２－３）、及び（２－４）で算出される、正方晶率ｆ$_t$、立方晶率ｆ$_c$、単斜晶率ｆ$_m$、未固溶イットリアの含有率ｆ$_y$の合計量は、１００％を超えない。

[0019] ［ジルコニア仮焼体］

本発明のジルコニア仮焼体は、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤（以下、単に「安定化剤」ともいう。）を含有する。

[0020] 該安定化剤としては、例えば、酸化カルシウム（ＣａＯ）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化イットリウム（Y_2O_3、以下、「イットリア」ともいう。）、酸化セリウム（CeO_2）、酸化スカンジウム（Sc_2O_3）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化ランタン（La_2O_3）、酸化エルビウム（Er_2O_3）、酸化プラセオジム（Pr_2O_3、Pr_6O_{11}）、酸化サマリウム（Sm_2O_3）、酸化ユウロピウム（Eu_2O_3）、酸化ツリウム（Tm_2O_3）、酸化ガリウム（Ga_2O_3）、酸化インジウム（In_2O_3）及び酸化イッテルビウム（Yb_2O_3）等の酸化物が挙げられ、イットリアが好ましい。該安定化剤は、１種単独を配合してもよく、２種以上を組み合わせて配合してもよい。

[0021] 本発明のジルコニア仮焼体における安定化剤の含有率は、ジルコニア（酸化ジルコニウム（ＩＶ）；ZrO_2）と安定化剤の合計ｍｏｌに対して、２ｍｏｌ％以上であることが好ましく、３ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、３．５ｍｏｌ％以上であることがさらに好ましく、４ｍｏｌ％以上であることが特に好ましい。２ｍｏｌ％以上である場合、ジルコニア焼結体が内包する結晶形に立方晶系が多くなり透光性が向上する点から、好ましい。

また、前記安定化剤の含有率は、焼結体の強度低下を抑制できる点から、９ｍｏｌ％以下であることが好ましく、８ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、７．５ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましく、７ｍｏｌ％以下であることが特に好ましい。

前記安定化剤の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記安定化剤の含有率は、２～９ｍｏｌ％であることが好ましく、３～８ｍｏｌ％であることがより好ましく、３．５～７．５ｍｏｌ％であることがさらに好ましく、４～７ｍｏｌ％であることが特に好ましい。

本発明のジルコニア仮焼体における前記安定化剤の含有率は、後記するジルコニア組成物において、固溶していない安定化剤の含有率を調整する、或いはジルコニアに固溶した安定化剤の含有率が高い立方晶系のジルコニアの

含有率を調整する等の各結晶系における固溶した安定化剤の含有率も考慮した配合比率の変更等によって調整できる。

[0022] 本明細書において、安定化剤の含有率は、ジルコニアに固溶した安定化剤と、ジルコニアに固溶していない安定化剤との合計含有率を意味する。

[0023] 本発明のジルコニア仮焼体における安定化剤の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ；Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ）発光分光分析、蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）等によって測定することができる。

[0024] 本発明のジルコニア仮焼体は、１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たす。

ΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）／ΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）≧０．８５ （１）

[0025] 第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）は、いずれもＬ＊ａ＊ｂ＊表色系（ＪＩＳ Ｚ ８７８１－４：２０１３ 測色－第４部：ＣＩＥ １９７６ Ｌ＊ａ＊ｂ＊色空間）における明度（色空間）のＬ＊値を用いて算出される値である。明度Ｌ＊値は、例えば、オリンパス株式会社製の分光測色計（商品名「クリスタルアイ」）、コニカミノルタ株式会社製の分光測色計ＣＭ－３６１０Ａ、ＣＭ－３６ｄＧＶ等を用いてＤ６５光源にて測定できる。

[0026] 第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）は、いずれも試料（ジルコニア焼結体）の背景を白色にして測定した明度（ＬＷ＊）と、ＬＷ＊を測定した同一の試料について、同じ測定装置、測定モード、及び光源で黒背景にて色度を測定した場合の明度（ＬＢ＊）を測定し、両者の差（ΔＬ＊＝（ＬＷ＊）－（ＬＢ＊））を表し、透光性の指標である。

第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）の評価において、いずれも最高焼結温度は１５５０℃であり、昇温速度

と降温速度は同一条件である。

第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）の評価においては、該最高焼結温度における保持時間（係留時間）が、１２０分（以下、最高焼結温度における保持時間を１２０分とする焼結を「１２０分焼結」又は「長時間焼結」ともいう。）である。

第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）の評価においては、該最高焼結温度における保持時間（係留時間）が、１０分（以下、最高焼結温度における保持時間を１０分とする焼成を「１０分焼結」又は「短時間焼結」ともいう。）である。

[0027] 本発明のジルコニア仮焼体が、最高焼結温度における保持時間が１０分以下である短時間での焼結後においても、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できるジルコニア焼結体を提供できる理由としては、以下のことが考えられる。

以下、安定化剤がイットリアである場合を例に挙げて説明するが、本発明は、安定化剤がイットリアである場合に限定されるものではない。

通常、最高焼結温度における保持時間を１０分まで短くしてしまうと、ジルコニアの結晶系において、安定化剤の金属元素（好適には、イットリウム元素）の濃度勾配が小さい場合、物質間におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの移動がほとんど起きない。そのため、物質移動に伴うエネルギーの安定化が不十分であり、焼結が不十分となり、透光性が低下してしまう、という１０分焼結による困難性がある。

これに対して、下記する条件(i)、又は(ii)（例えば、条件（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）、又は（Ａ－６）等）のいずれかに係る実施形態で示されるように、イットリアが固溶した量等に応じて特定の結晶系のジルコニア粉末及びイットリア粉末を選択して仮焼体にすることによって、イットリウム元素又はイットリウムイオンを供給する供給元と、イットリウム元素又はイットリウムイオンが移動する移動先がジルコニア仮焼体の系内に存在し、両者の間で適度なイットリウム元素又はイット

リウムイオンの濃度勾配が達成され、ジルコニアの結晶系における結晶同士の間で、焼結時にイットリウム元素又はイットリウムイオンが移動する。

このように、イットリウム元素又はイットリウムイオンを供給する供給元としてのジルコニアの結晶系又はイットリウム源と、イットリウム元素又はイットリウムイオンが移動できる移動先としてのジルコニアの結晶系とをジルコニア仮焼体の系内に存在させる等によって焼結時の系内に存在する物質間におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度の差を大きくし、焼結時に粒子同士が固結しながら物質移動が起こることで、１０分以下という短時間焼結においても、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動が十分に進行し、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、得られるジルコニア焼結体においてイットリウム元素がより均一に分布することになり、ジルコニア焼結体の透光性が、上記式（１）を満たすものと考えられる。

[0028] 特許文献３では、ジルコニアに固溶したイットリウムが４ｍｏｌ％以上５．５ｍｏｌ％以下であるジルコニア粉末を用いた場合に限り、最高焼結温度における保持時間を２分に短縮できた実施例が開示されている。

しかしながら、特許文献３において、保持時間を短縮できた実施例においては、他の実施例のように固溶していないイットリウム化合物をジルコニア粒子の最表面に分散させているわけではなく、ジルコニアに固溶するイットリウムのみを用いることに加えて、ＣＩＰ処理を複数回（具体的には、５～１０回）実施することで被切削体の空孔率を低下させ、さらに最高焼結温度を１６００℃とする高温で焼結しているという製造方法によって達成されている。このように、５回以上の繰り返しＣＩＰ処理を行って被切削体を得て、さらに最高焼結温度が１６００℃という高温処理との両方を必要とする製造方法は、工業的実用性を考慮した場合には製造効率が悪く、コスト面から工業的に不利であり、改善の余地があった。

[0029] これに対して、上記したように、本発明では、焼結時の系内に存在する物質間におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度の差を大きく

して、焼結時に起こる物質移動を促進することで、１０分以下という短時間焼結において、さらにそれが１６００℃未満の最高焼結温度であっても透光性に優れるものである。そのため、特許文献３のように、成形体の製造時に、５回以上の繰り返しＣＩＰ処理も必須ではなく、最高焼結温度がより低温であり、かつ短時間の焼結であるため、最高焼結温度の低下と焼結時間の短縮とを両立しており、工業的に有利である。

本発明では、特許文献３の結晶系とは異なる結晶系等（例えば、ジルコニア仮焼体を構成するジルコニアにおける単斜晶系の含有率が５５％以上である結晶系など）においても、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動を促進できる限り、本発明の効果を奏することができる。

[0030] 以上のように、本発明では、ジルコニアに固溶していないイットリア（以下、「未固溶イットリア」ともいう。）を使用した場合であっても、本発明の効果を奏することができる。これは、４ｍｏｌ％以上の固溶したイットリウムを使用しなければ、固溶したイットリウムの量が足りず、短時間焼結では十分に相転移を助長できず、十分な透光性が得られないことが参考例１で示されている特許文献３と異なる有利な点である。

[0031] 以下、好適な実施形態として、安定化剤がイットリアである場合を例に挙げて説明する。

本発明は、安定化剤が、イットリアである場合に限定されるものではない。そのため、他の安定化剤を使用した場合は、「イットリアの含有率」を他の安定化剤の含有率と読み替えることができ、「イットリウム元素分布」を他の金属元素の元素分布と読み替えることができる。

[0032] 本発明のジルコニア仮焼体において、短時間焼結において、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、イットリウム元素分布の標準偏差は、２ｍｏｌ％以上であることが好ましく、透光性により優れる点から、２．１ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、２．５ｍｏｌ％以上であることがさらに好ましく、３ｍｏｌ％以上であることが特に好ましい。

また、前記イットリウム元素分布の標準偏差は、短時間焼結において、焼結時の系内に存在する物質間におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体がより優れた透光性を有する点から、２１ｍｏｌ％未満であることが好ましく、２０ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、１８ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましく、１５ｍｏｌ％以下であることが特に好ましい。

前記イットリウム元素分布の標準偏差は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記イットリウム元素分布の標準偏差は、２ｍｏｌ％以上２１ｍｏｌ％未満であることが好ましく、２．１ｍｏｌ％以上２０ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、２．５ｍｏｌ％以上１８ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましく、３ｍｏｌ％以上１５ｍｏｌ％以下であることが特に好ましい。

ある好適な実施形態としては、２．１ｍｏｌ％以上１５ｍｏｌ％以下であるジルコニア仮焼体が挙げられる。

前記イットリウム元素分布の標準偏差は、未固溶イットリアの含有率f_y、イットリウム源として使用する原料粉末の所定の平均粒子径、原料組成物における所定の原料粉末の含有率、配合割合等によって調整でき、特に未固溶イットリアの含有率f_y、イットリウム源として使用する原料粉末の所定の平均粒子径によって、より簡便に調整できる。

[0033] イットリウム元素分布の標準偏差の算出方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0034] 本発明のジルコニア仮焼体において、短時間での焼結において、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、以下の条件(i)、又は(ii)のいずれかを満たす、ジルコニア仮焼体が好ましい。

(i) 前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニアを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤である；又は

(ii) 前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコ

ニアとを含む。

[0035] 条件(i)の実施形態としては、例えば、前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニアのみを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤であるジルコニア仮焼体；前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、正方晶系であるジルコニアとを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤であるジルコニア仮焼体；前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤であるジルコニア仮焼体が挙げられる。

条件(i)の実施形態としては、具体的には、以下の条件（Ａ－１）、又は（Ａ－２）、（Ａ－５）、又は（Ａ－６）のいずれかを満たすジルコニア仮焼体が好ましい。

条件(ii)の実施形態としては、具体的には、以下の条件（Ａ－３）、又は（Ａ－４）のいずれかを満たすジルコニア仮焼体が好ましい。

なお、いずれの実施形態においても、イットリアの含有率、イットリウム元素分布の標準偏差等は、本明細書に記載された範囲内において適宜組み合わせて選択できる。

（Ａ－１）前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、正方晶系であるジルコニアとを含み、前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、前記正方晶系の含有率が１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－２）前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニアを含み、（Ａ－１）に該当せず、前記正方晶系の含有率が１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－３）前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、かつ前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、かつ前記立方晶系の含有率が１５％以上である；

（Ａ－４）前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系である

ジルコニアを含み、（Ａ－３）に該当せず、かつ前記立方晶系の含有率が１５％以上である；

（Ａ－５）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、前記正方晶系の含有率が５％以上５０％未満であり、前記立方晶系の含有率が５０％以上９５％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－６）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、

（Ａ－５）に該当せず、前記立方晶系の含有率が１０％以上５０％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである。

前記（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）、又は（Ａ－６）における正方晶系、立方晶系、及び単斜晶系の含有率は、それぞれ以下の式から算出される。

正方晶率f_t（％）＝I_t／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－１）

立方晶率f_c（％）＝I_c／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－２）

単斜晶率f_m（％）＝I_m／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－３）

（式中、f_mは単斜晶率（％）、f_tは正方晶率（％）、f_cは立方晶率（％）を表し、ＸＲＤ測定において、I_mは単斜晶系のメインピークのピークトップが現れる2θ＝２８．２°付近のピークの面積強度を表し、I_tは正方晶系のメインピークのピークトップが現れる2θ＝３０．２°付近のピークの面積強度を表し、I_cは立方晶系のメインピークのピークトップが現れる2θ＝３０．１°付近のピークの面積強度を表し、I_yは、未固溶イットリアのメインピークのピークトップが現れる2θ＝２９．２°付近のピークの面積強度を表す。）

[0036] 以下、実施形態（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）及び（Ａ－６）について、好適な実施形態の例として、実施形態ごとに説明する。

[0037] なお、実施形態（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）及び（Ａ－６）における正方晶系、立方晶系、及び単斜晶系の含有率は、それぞれ上記式（２－１）、（２－２）、及び（２－３）から算出される。正方晶系、立方晶系、及び単斜晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0038] ＜実施形態（Ａ－１）＞

ある好適な実施形態（Ａ－１）としては、ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、正方晶系であるジルコニアとを含み、

前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、かつ、前記正方晶系の含有率が１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアであるジルコニア仮焼体が挙げられる（以下、「実施形態（Ａ－１）」ともいう。）。

[0039] 実施形態（Ａ－１）において、単斜晶系の含有率は、５５％以上であることが好ましく、５６％以上であることがより好ましく、５８％以上であることがさらに好ましく、６０％以上であることが特に好ましい。

また、前記単斜晶系の含有率は、８５％以下であることが好ましく、８０％以下であることがより好ましく、７５％以下であることがさらに好ましく、７０％以下であることが特に好ましい。

前記単斜晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記単斜晶系の含有率は、５５％以上８５％以下であることが好ましく、５６％以上８０％以下であることがより好ましく、５８％以上７５％以下であることがさらに好ましく、６０％以上７０％以下であることが特に好ましい。

単斜晶系の含有率が前記範囲内である場合、所定の含有率の正方晶系のジルコニアと組み合わせた場合に、焼結時の系内におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオン

の移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

なお、本明細書において、前記濃度の差は、焼結後のジルコニア焼結体において所望の標準偏差の範囲が得られ、式（１）を満たす透光性が得られる範囲である限り、特に限定されない。

単斜晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0040] 実施形態（Ａ－１）において、正方晶系の含有率は、１０％以上であることが好ましく、１５％以上であることがより好ましく、２０％以上であることがさらに好ましく、２５％以上であることが特に好ましい。

また、前記正方晶系の含有率は、４４％以下であることが好ましく、４２％以下であることがより好ましく、４０％以下であることがさらに好ましく、３８％以下であることが特に好ましい。

前記正方晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記正方晶系の含有率は、１０％以上４４％以下であることが好ましく、１５％以上４２％以下であることがより好ましく、２０％以上４０％以下であることがさらに好ましく、２５％以上３８％以下であることが特に好ましい。

正方晶系の含有率が前記範囲内である場合、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動先として供給される単斜晶系のジルコニアと組み合わせた場合に、焼結時の系内における安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

正方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0041] 他のある好適な実施形態としては、前記単斜晶系の含有率が５５％以上７５％以下であり、前記正方晶系の含有率が２５％以上４５％以下である、ジルコニア仮焼体が挙げられる。

[0042] 実施形態（Ａ－１）において、別の他のある好適な実施形態としては、前

記ジルコニアに固溶していないイットリアの割合が、１～２５％である、ジルコニア仮焼体が挙げられる。

[0043] 実施形態（Ａ－１）に係るジルコニア仮焼体において、ジルコニアに固溶していないイットリアの割合（以下、「未固溶イットリアの含有率f_y」又は「f_y」ともいう。）は、下記式（２－４）に基づいて算出できる。

$$f_y(\%) = I_y / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \qquad (2-4)$$

（式中、f_yは未固溶イットリアの割合（％）を表し、ＸＲＤ測定において、I_mは単斜晶系のメインピークのピークトップが現れる$2\theta = 28.2°$付近のピークの面積強度を表し、I_tは正方晶系のメインピークのピークトップが現れる$2\theta = 30.2°$付近のピークの面積強度を表し、I_cは立方晶系のメインピークのピークトップが現れる$2\theta = 30.1°$付近のピークの面積強度を表し、I_yは、未固溶イットリアのメインピークのピークトップが現れる$2\theta = 29.2°$付近のピークの面積強度を表す。）

[0044] 実施形態（Ａ－１）において、正方晶系のジルコニアと単斜晶系のジルコニアと組み合わせた場合にイットリウム元素の濃度勾配を所望の範囲とすることができ、短時間焼結においても、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、未固溶イットリアの含有率f_yは、１％以上であることが好ましく、２％以上であることがより好ましく、３％以上であることがさらに好ましく、３．５％以上であることが特に好ましい。

また、未固溶イットリアの含有率f_yは、焼結体の強度低下を抑制できる点から、２５％以下であることが好ましく、イットリウム元素分布の標準偏差を小さくでき、短時間での焼結において、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体がより優れた透光性を有する点から、２０％以下であることがより好ましく、１８％以下であることがさらに好ましく、１６％以下であることが特に好ましい。

前記未固溶イットリアの含有率f_yは、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記未固溶イットリアの含有率f_yは、１～２５％であ

ることが好ましく、２～２０％であることがより好ましく、３～１８％であることがさらに好ましく、３．５～１６％であることが特に好ましい。

前記未固溶イットリアの含有率f_yは、イットリウム源として使用するイットリア粉末の所定の平均粒子径、原料組成物における所定のイットリア粉末の含有率、配合割合等によって調整できる。

[0045] 実施形態（Ａ－１）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、立方晶系を含有していてもよいが、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動を促進しやすい点から、立方晶系を含有しないものが好ましい。いいかえると、実施形態（Ａ－１）において、ジルコニア仮焼体中には、立方晶系と、正方晶系とが同時に存在しないものが好ましい。

[0046] ＜実施形態（Ａ－２）＞

ある好適な実施形態（Ａ－２）としては、ジルコニアが正方晶系であるジルコニアを含み、（Ａ－１）に該当せず、前記正方晶系の含有率が、１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである、ジルコニア仮焼体が挙げられる（以下、「実施形態（Ａ－２）」ともいう。）。

[0047] 実施形態（Ａ－２）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、正方晶系を含む。正方晶系の含有率は、１０％以上であることが好ましく、１５％以上であることがより好ましく、２０％以上であることがさらに好ましく、２５％以上であることが特に好ましい。

また、前記正方晶系の含有率は、焼結体の強度低下を抑制できる点から、９８％未満であることが好ましく、９７．５％以下であることがより好ましく、９７％以下であることがさらに好ましく、９６．５％以下であることが特に好ましい。

前記正方晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記正方晶系の含有率は、１０％以上９８％以下であることが好ましく、１５％以上９７．５％以下であることがより好ましく、２０％以上９７％以下であることがさらに好ましく、２５％以上９６．５％以下である

ことが特に好ましい。

他の実施形態としては、単斜晶系のジルコニアを含まず、例えば、前記正方晶系の含有率は、４５％超９８％未満であることが好ましく、５５％以上９７．５％以下であることがより好ましく、７０％以上９７％以下であることがさらに好ましく、８０％以上９６．５％以下であることが特に好ましい。

正方晶系の含有率が前記範囲内である場合、未固溶イットリアと組み合わせた場合に、焼結時の系内におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

正方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0048] 実施形態（Ａ－２）は、（Ａ－１）に該当しないため、単斜晶系の含有率が０％以上５５％未満である。

単斜晶系の含有率は、１％以上であることが好ましく、２％以上であることがより好ましく、２．５％以上であることがさらに好ましく、１０％以上であることが特に好ましい。

また、前記単斜晶系の含有率は、５５％未満であることが好ましく、５０％以下であることがより好ましく、４０％以下であることがさらに好ましく、３０％以下であることが特に好ましい。

前記単斜晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記単斜晶系の含有率は、１％以上５５％未満であることが好ましく、２％以上５０％以下であることがより好ましく、２．５％以上４０％以下であることがさらに好ましく、１０％以上３０％以下であることが特に好ましい。

[0049] 他のある好適な実施形態としては、ジルコニア仮焼体中のジルコニアが正方晶系を含み、単斜晶系の含有率が０％であり、正方晶系の含有率が８０％

以上９７％以下である、かつ前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤である、ジルコニア仮焼体が挙げられる。

[0050] また、実施形態（Ａ－２）において、ジルコニア仮焼体に含まれるイットリアのうち、安定化剤の一部は、未固溶イットリアである。

[0051] 実施形態（Ａ－２）に係るジルコニア仮焼体において、未固溶イットリアの含有率f_yは、上記式（２－４）に基づいて算出できる。

[0052] 実施形態（Ａ－２）において、未固溶イットリアの含有率f_yは、正方晶系のジルコニアと組み合わせた場合にイットリウム元素の濃度勾配を所望の範囲とすることができ、短時間焼結においても、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、２％超であることが好ましく、２．５％以上であることがより好ましく、３％以上であることがさらに好ましく、３．５％以上であることが特に好ましい。

また、未固溶イットリアの含有率f_yは、焼結体の強度低下を抑制できる点から、２５％以下であることが好ましく、イットリウム元素分布の標準偏差を小さくでき、短時間での焼結において、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体がより優れた透光性を有する点から、２０％以下であることがより好ましく、１８％以下であることがさらに好ましく、１６％以下であることが特に好ましい。

前記未固溶イットリアの含有率f_yは、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記未固溶イットリアの含有率f_yは、１～２５％であることが好ましく、２～２０％であることがより好ましく、３～１８％であることがさらに好ましく、３．５～１６％であることが特に好ましい。

[0053] 実施形態（Ａ－２）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、立方晶系を含有していてもよいが、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動を促進しやすい点から、立方晶系を含有しないものが好ましい。いいかえると、実施形態（Ａ－２）において、ジルコニア仮焼体中には、立方晶系と、正方晶系とが同時に存在しないものが好ましい。

[0054] ＜実施形態（Ａ－３）＞

ある好適な実施形態（Ａ－３）としては、ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、

前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、かつ、前記立方晶系の含有率が１５％以上である、ジルコニア仮焼体が挙げられる（以下、「実施形態（Ａ－３）」ともいう。）。

[0055] 実施形態（Ａ－３）において、単斜晶系の含有率は、５５％以上であることが好ましく、５６％以上であることがより好ましく、５８％以上であることがさらに好ましく、６０％以上であることが特に好ましい。

また、前記単斜晶系の含有率は、８５％以下であることが好ましく、８０％以下であることがより好ましく、７５％以下であることがさらに好ましく、７０％以下であることが特に好ましい。

前記単斜晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記単斜晶系の含有率は、５５％以上８５％以下であることが好ましく、５６％以上８０％以下であることがより好ましく、５８％以上７５％以下であることがさらに好ましく、６０％以上７０％以下であることが特に好ましい。

単斜晶系の含有率が前記範囲内である場合、所定の含有率の立方晶系のジルコニアと、さらに必要に応じて未固溶イットリアと組み合わせた場合に、焼結時の系内におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

単斜晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0056] 実施形態（Ａ－３）において、立方晶系の含有率は、１５％以上であることが好ましく、１８％以上であることがより好ましく、２０％以上であることがさらに好ましく、２５％以上であることが特に好ましい。

また、前記立方晶系の含有率は、４４％以下であることが好ましく、４２

％以下であることがより好ましく、４０％以下であることがさらに好ましく、３８％以下であることが特に好ましい。

前記立方晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記立方晶系の含有率は、１５％以上４４％以下であることが好ましく、１５％以上４２％以下であることがより好ましく、２０％以上４０％以下であることがさらに好ましく、２５％以上３８％以下であることが特に好ましい。

立方晶系の含有率が前記範囲内である場合、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動先として存在する単斜晶系のジルコニアと組み合わせた場合に、焼結時の系内における安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

立方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0057] 実施形態（Ａ－３）において、別の他のある好適な実施形態としては、イットリアの一部が、ジルコニアに固溶していないイットリアであり、前記ジルコニアに固溶していないイットリアの割合が、１～１５％である、ジルコニア仮焼体が挙げられる。

[0058] 実施形態（Ａ－３）に係るジルコニア仮焼体において、未固溶イットリアの含有率f_yは、上記式（２－４）に基づいて算出できる。

[0059] 実施形態（Ａ－３）において、未固溶イットリアの含有率f_yは、立方晶系のジルコニアと単斜晶系のジルコニアと組み合わせた場合にイットリウム元素の濃度勾配を所望の範囲とすることができ、短時間焼結においても、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、１％以上であることが好ましく、２％以上であることがより好ましく、３％以上であることがさらに好ましく、３．５％以上であることが特に好ましい。

また、未固溶イットリアの含有率f_yは、焼結体の強度低下を抑制できる点から、１５％以下であることが好ましく、イットリウム元素分布の標準偏差を小さくでき、短時間での焼結において、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体がより優れた透光性を有する点から、１４％以下であることがより好ましく、１２％以下であることがさらに好ましく、１１％以下であることが特に好ましい。

前記未固溶イットリアの含有率f_yは、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記未固溶イットリアの含有率f_yは、１～１５％であることが好ましく、２～１４％であることがより好ましく、３～１２％であることがさらに好ましく、３．５～１１％であることが特に好ましい。

[0060] 実施形態（Ａ－３）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、正方晶系を含有していてもよいが、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動を促進しやすい点から、正方晶系を含有しないものが好ましい。いいかえると、実施形態（Ａ－３）において、ジルコニア仮焼体中には、立方晶系と、正方晶系とが同時に存在しないものが好ましい。

[0061] ＜実施形態（Ａ－４）＞

ある好適な実施形態（Ａ－４）としては、ジルコニアが立方晶系であるジルコニアと、単斜晶系であるジルコニアとを含み、（Ａ－３）に該当せず、前記立方晶系の含有率が１５％以上である、ジルコニア仮焼体が挙げられる（以下、「実施形態（Ａ－４）」ともいう。）。

[0062] 実施形態（Ａ－４）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、立方晶系であるジルコニアを含む。立方晶系の含有率は、１５％以上であることが好ましく、２０％以上であることがより好ましく、３０％以上であることがさらに好ましく、４０％以上であることが特に好ましい。

また、前記立方晶系の含有率は、９８％以下であることが好ましく、９７％以下であることがより好ましく、９６．５％以下であることがさらに好ましく、９６％以下であることが特に好ましい。

前記立方晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい

。例えば、前記立方晶系の含有率は、１５％以上９８％以下であることが好ましく、２０％以上９７％以下であることがより好ましく、３０％以上９６．５％以下であることがさらに好ましく、４０％以上９６％以下であることが特に好ましい。

立方晶系の含有率が前記範囲内である場合、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動先として供給される単斜晶系のジルコニアと組み合わせた場合に、焼結時の系内における安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

立方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0063] 実施形態（Ａ－４）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、単斜晶系のジルコニアを含む。単斜晶系の含有率は、１％以上であることが好ましく、２％以上であることがより好ましく、２．５％以上であることがさらに好ましく、３％以上であることが特に好ましい。

また、前記単斜晶系の含有率は、５５％未満であることが好ましく、５０％以下であることがより好ましく、４５％以下であることがさらに好ましく、４０％以下であることが特に好ましい。

前記単斜晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記単斜晶系の含有率は、１％以上５５％未満であることが好ましく、２％以上５０％以下であることがより好ましく、２．５％以上４５％以下であることがさらに好ましく、３％以上４０％以下であることが特に好ましい。

単斜晶系の含有率が前記範囲内である場合、イットリウム元素又はイットリウムイオンの供給元である立方晶系のジルコニアと、さらに必要に応じて未固溶イットリアと組み合わせた場合に、焼結時の系内における安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ

、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

単斜晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0064] 実施形態（Ａ－４）において、他のある好適な実施形態としては、ジルコニアが立方晶系であるジルコニアと、単斜晶系であるジルコニアとを含み、立方晶系の含有率が４０％以上９０％以下である、かつ前記単斜晶系の含有率が１０％以上５５％未満である、ジルコニア仮焼体が挙げられる。

[0065] 実施形態（Ａ－４）において、別の他のある好適な実施形態としては、ジルコニアが立方晶系であるジルコニアと、単斜晶系であるジルコニアとを含み、立方晶系の含有率が７０％以上９７％以下である、かつ前記単斜晶系の含有率が３％以上３０％以下である、ジルコニア仮焼体が挙げられる。

[0066] 実施形態（Ａ－４）において、別の他のある好適な実施形態としては、イットリアの一部が、ジルコニアに固溶していないイットリアであり、前記ジルコニアに固溶していないイットリアの割合が、１～１５％である、ジルコニア仮焼体が挙げられる。

[0067] 実施形態（Ａ－４）に係るジルコニア仮焼体において、未固溶イットリアの含有率f_yは、上記式（２－４）に基づいて算出できる。

[0068] 実施形態（Ａ－４）において、未固溶イットリアの含有率f_yは、立方晶系のジルコニアと単斜晶系のジルコニアと組み合わせた場合にイットリウム元素の濃度勾配を所望の範囲とすることができ、短時間焼結においても、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、１％以上であることが好ましく、２％以上であることがより好ましく、３％以上であることがさらに好ましく、３．５％以上であることが特に好ましい。

また、未固溶イットリアの含有率f_yは、焼結体の強度低下を抑制できる点から、１５％以下であることが好ましく、イットリウム元素分布の標準偏差

を小さくでき、短時間での焼結において、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体がより優れた透光性を有する点から、１４％以下であることがより好ましく、１２％以下であることがさらに好ましく、１１％以下であることが特に好ましい。

前記未固溶イットリアの含有率f_yは、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記未固溶イットリアの含有率f_yは、１～１５％であることが好ましく、２～１４％であることがより好ましく、３～１２％であることがさらに好ましく、３．５～１１％であることが特に好ましい。

[0069] 実施形態（Ａ－４）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、正方晶系を含有していてもよいが、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動を促進しやすい点から、正方晶系を含有しないものが好ましい。いいかえると、実施形態（Ａ－４）において、ジルコニア仮焼体中には、立方晶系と、正方晶系とが同時に存在しないものが好ましい。

[0070] ＜実施形態（Ａ－５）＞

ある好適な実施形態（Ａ－５）としては、ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、

前記正方晶系の含有率が５％以上５０％未満であり、前記立方晶系の含有率が５０％以上９５％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアであるジルコニア仮焼体が挙げられる（以下、「実施形態（Ａ－５）」ともいう。）。

[0071] 実施形態（Ａ－５）において、正方晶系の含有率は、６％以上であることが好ましく、８％以上であることがより好ましく、９％以上であることがさらに好ましく、１０％以上であることが特に好ましい。

また、前記正方晶系の含有率は、４９％未満であることが好ましく、４８％未満であることがより好ましく、４６％未満であることがさらに好ましく、４０％未満であることが特に好ましい。

前記正方晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。

例えば、ある実施形態では、前記正方晶系の含有率は、６％以上４９％未満であることが好ましく、８％以上４８％未満であることがより好ましく、９％以上４６％未満であることがさらに好ましく、１０％以上４０％未満であることが特に好ましい。

正方晶系の含有率が前記範囲内である場合、所定の含有率の立方晶系のジルコニアと、未固溶イットリアと組み合わせた場合に、焼結時の系内におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

正方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0072] 実施形態（Ａ－５）において、立方晶系の含有率は、５１％以上であることが好ましく、５２％以上であることがより好ましく、５４％以上であることがさらに好ましく、６０％以上であることが特に好ましい。

また、前記立方晶系の含有率は、９４％未満であることが好ましく、９２％未満であることがより好ましく、９１％未満であることがさらに好ましく、９０％未満であることが特に好ましい。

前記立方晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記立方晶系の含有率は、５１％以上９４％未満であることが好ましく、５２％以上９２％未満であることがより好ましく、５４％以上９１％未満であることがさらに好ましく、６０％以上９０％未満であることが特に好ましい。

立方晶系の含有率が前記範囲内である場合、未固溶イットリアと、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動先として存在する正方晶系のジルコニアと組み合わせた場合に、焼結時の系内における安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下

という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

立方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0073] また、実施形態（Ａ－５）において、ジルコニア仮焼体に含まれるイットリアのうち、安定化剤の一部は、未固溶イットリアである。

実施形態（Ａ－５）に係るジルコニア仮焼体において、未固溶イットリアの含有率f_yは、上記式（２－４）に基づいて算出できる。

[0074] 実施形態（Ａ－５）において、未固溶イットリアの含有率f_yは、立方晶系のジルコニアと正方晶系のジルコニアと組み合わせた場合にイットリウム元素の濃度勾配を所望の範囲とすることができ、短時間焼結においても、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、０．００１％以上であることが好ましく、０．０１％以上であることがより好ましく、０．０２％以上であることがさらに好ましく、０．０５％以上であることが特に好ましく、０．１％以上であることが最も好ましい。

また、未固溶イットリアの含有率f_yは、焼結体の強度低下を抑制できる点から、１２％以下であることが好ましく、イットリウム元素分布の標準偏差を小さくでき、短時間での焼結において、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体がより優れた透光性を有する点から、１０％以下であることがより好ましく、９％以下であることがさらに好ましく、８％以下であることが特に好ましく、５％以下であることが最も好ましい。

前記未固溶イットリアの含有率f_yは、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記未固溶イットリアの含有率f_yは、０．００１～１２％であることが好ましく、０．０１～１０％であることがより好ましく、０．０２～９％であることがさらに好ましく、０．０５～８％であることが特に好ましく、０．１～５％であることが最も好ましい。

[0075] 実施形態（Ａ－５）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動を促進しやすい点から、単斜晶

系を含有しないものが好ましい。

[0076] ＜実施形態（Ａ－６）＞

ある好適な実施形態（Ａ－６）としては、ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、

（Ａ－５）に該当せず、前記立方晶系の含有率が１０％以上５０％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアであるジルコニア仮焼体が挙げられる（以下、「実施形態（Ａ－６）」ともいう。）。

[0077] 実施形態（Ａ－６）は、（Ａ－５）に該当しないため、正方晶系の含有率が５０％以上９０％未満である。

実施形態（Ａ－６）において、正方晶系の含有率は、５１％以上であることが好ましく、５２％以上であることがより好ましく、５４％以上であることがさらに好ましく、６０％以上であることが特に好ましい。

また、前記正方晶系の含有率は、８９％未満であることが好ましく、８８％未満であることがより好ましく、８６％未満であることがさらに好ましく、８５％未満であることが特に好ましい。

前記正方晶系の含有率は、これらいずれの範囲内の数値の組合せによる範囲としてもよい。

例えば、ある実施形態では、前記正方晶系の含有率は、５１％以上８９％未満であることが好ましく、５２％以上８８％未満であることがより好ましく、５４％以上８６％未満であることがさらに好ましく、６０％以上８５％未満であることが特に好ましい。

正方晶系の含有率が前記範囲内である場合、所定の含有率の立方晶系のジルコニアと、未固溶イットリアと組み合わせた場合に、焼結時の系内におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結

体の透光性に優れる。

正方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0078] 実施形態（Ａ－６）において、立方晶系の含有率は、１１％以上であることが好ましく、１２％以上であることがより好ましく、１４％以上であることがさらに好ましく、１５％以上であることが特に好ましい。

また、前記立方晶系の含有率は、４９％未満であることが好ましく、４８％未満であることがより好ましく、４６％未満であることがさらに好ましく、４０％未満であることが特に好ましい。

前記立方晶系の含有率は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記立方晶系の含有率は、１１％以上４９％未満であることが好ましく、１２％以上４８％未満であることがより好ましく、１４％以上４６％未満であることがさらに好ましく、１５％以上４０％未満であることが特に好ましい。

立方晶系の含有率が前記範囲内である場合、未固溶イットリアと、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動先として存在する正方晶系のジルコニアと組み合わせた場合に、焼結時の系内における安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの濃度の差を所望の範囲とすることができ、所定の平均粒子径を有する原料粉末と組み合わせた際に一体的に作用し、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

立方晶系の含有率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0079] また、実施形態（Ａ－６）において、ジルコニア仮焼体に含まれるイットリアのうち、安定化剤の一部は、未固溶イットリアである。

実施形態（Ａ－６）に係るジルコニア仮焼体において、未固溶イットリアの含有率f_yは、上記式（２－４）に基づいて算出できる。

[0080] 実施形態（Ａ－６）において、未固溶イットリアの含有率f_yは、立方晶系のジルコニアと正方晶系のジルコニアと組み合わせた場合にイットリウム元素の濃度勾配を所望の範囲とすることができ、短時間焼結においても、イッ

トリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体が優れた透光性を有する点から、０．００１％以上であることが好ましく、０．０１％以上であることがより好ましく、０．０２％以上であることがさらに好ましく、０．０５％以上であることが特に好ましく、０．１％以上であることが最も好ましい。

また、未固溶イットリアの含有率f_yは、焼結体の強度低下を抑制できる点から、１２％以下であることが好ましく、イットリウム元素分布の標準偏差を小さくでき、短時間での焼結において、イットリウム元素の移動が起きやすく、得られるジルコニア焼結体がより優れた透光性を有する点から、１０％以下であることがより好ましく、９％以下であることがさらに好ましく、８％以下であることが特に好ましく、５％以下であることが最も好ましい。

前記未固溶イットリアの含有率f_yは、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記未固溶イットリアの含有率f_yは、０．００１～１２％であることが好ましく、０．０１～１０％であることがより好ましく、０．０２～９％であることがさらに好ましく、０．０５～８％であることが特に好ましく、０．１～５％であることが最も好ましい。

[0081] 実施形態（Ａ－６）において、ジルコニア仮焼体中のジルコニアは、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動を促進しやすい点から、単斜晶系を含有しないものが好ましい。

[0082] 実施形態（Ａ－１）～（Ａ－６）において、安定化剤が、イットリアであり、イットリウム元素分布の標準偏差が、２ｍｏｌ％以上２１ｍｏｌ％未満であることによって、１０分以下という短時間焼結においても、焼結時の系内の物質間におけるイットリウム元素又はイットリウムイオンの移動が十分に進行し、得られるジルコニア焼結体の透光性が、上記式（１）を満たすことができる。

[0083] 本発明のジルコニア仮焼体としては、上記のように、所望のイットリウム元素分布の標準偏差の範囲を得やすい点から、例えば、ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアのみであり、ジルコニ

アに固溶していない安定化剤を含まないジルコニア仮焼体；ジルコニアが、立方晶系であるジルコニアのみであり、安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤であるジルコニア仮焼体；ジルコニアが、立方晶系であるジルコニアのみであり、ジルコニアに固溶していない安定化剤を含まないジルコニア仮焼体；ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、正方晶系であるジルコニアとを含み、ジルコニアに固溶していない安定化剤を含まないジルコニア仮焼体；ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアのみであり、ジルコニアに固溶していない安定化剤を含まないジルコニア仮焼体；を含まないことが好ましい。

また、ある実施形態としては、空孔率が、１５～３０％であるジルコニア仮焼体は含まなくてもよい。前記空孔率は、下記式から算出した値である。

空孔率（％）＝細孔容積／（細孔容積＋骨格体積）×１００

細孔容積は、約５ｎｍ～２５０μｍの直径を有する閉気孔を含まない連通孔を水銀圧入法によって測定して決定される値である。骨格体積は、気相置換法によって測定される真密度から算出した値である。前記骨格体積は、骨格体積（ｃｍ^3／ｇ）＝１／真密度（ｇ／ｃｍ^3）によって算出された値である。

細孔容積及び骨格体積は、角柱状（５ｍｍ×５ｍｍ×５ｍｍ）に切削加工したジルコニア仮焼体を試料とし、当該試料を用いて、細孔容積については、全自動多機能水銀ポロシメーター（ＰＯＲＥＭＡＳＴＥＲ、株式会社アントンパール・ジャパン製）を用いて測定でき（測定条件は、水銀表面張力：４８０ｅｒｇ／ｃｍ^2、接触角：１４０°、排出接触角：１４０°、圧力：０～５００００ｐｓｉａ）、骨格体積については、乾式自動密度計（アキュピックＩＩ　１３４０、株式会社島津製作所製）を用いて真密度を測定して算出できる。

[0084] 本発明のジルコニア仮焼体の密度は、３．６ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、３．５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましく、３．４ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがさらに好ましい。

また、本発明のジルコニア仮焼体の密度は、２．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、２．７ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましく、２．９ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがさらに好ましい。

[0085] ジルコニア仮焼体の密度は、（ジルコニア仮焼体の質量）／（ジルコニア仮焼体の体積）にて算出できる。ジルコニア仮焼体の密度は、例えば、ジルコニア仮焼体の切り出し位置を変えながら、任意の場所の１０ｍｍ角の試験体を切り出し（ｎ＝３）、得られた試験体の質量と体積とを測定し、測定値の平均値を算出し、平均値を用いて上記式より密度を算出することができる。

[0086] 本発明のジルコニア仮焼体における粒子の平均一次粒子径は、４０ｎｍ以上であることが好ましく、４５ｎｍ以上であることがより好ましく、５０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。

また、本発明のジルコニア仮焼体における粒子の平均一次粒子径は、１１０ｎｍ以下であることが好ましく、１０５ｎｍ以下であることがより好ましく、１００ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

前記ジルコニア仮焼体における粒子の平均一次粒子径は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記平均一次粒子径は、４０～１１０ｎｍであることが好ましく、４５～１０５ｎｍであることがより好ましく、５０～１００ｎｍであることがさらに好ましい。

[0087] ジルコニア仮焼体における粒子の平均一次粒子径の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0088] 本発明のジルコニア仮焼体は、本発明の効果を奏する限り、ジルコニア及び安定化剤以外の添加剤を含有してもよい。該添加剤としては、例えば、着色剤（顔料、複合顔料及び蛍光剤を含む）、バインダー、分散剤、乳化剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤、透光性調整剤等が挙げられる。添加剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0089] 前記顔料としては、例えば、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｃｅ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、及びＥｒの

群から選択される少なくとも１つの元素の酸化物が挙げられる。

[0090] 前記複合顔料としては、例えば、（Ｚｒ，Ｖ）O_2、Ｆｅ（Ｆｅ，Ｃｒ）$_2O_4$、（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｆｅ）（Ｆｅ，Ｃｒ）$_2O_4$・ＺｒＳｉO_4、（Ｃｏ，Ｚｎ）Ａｌ$_2O_4$等が挙げられる。

[0091] 本発明のジルコニア仮焼体は、蛍光剤を含んでいてもよい。ジルコニア仮焼体が蛍光剤を含むことにより、ジルコニア焼結体が蛍光性を有する。蛍光剤の種類に特に制限はなく、いずれかの波長の光で蛍光を発することのできるもののうちの１種又は２種以上を用いることができる。

蛍光剤としては金属元素を含むものが挙げられる。当該金属元素としては、例えば、Ｇａ、Ｂｉ、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｔｍなどが挙げられる。蛍光剤はこれらの金属元素のうちの１種を単独で含んでいてもよく、２種以上を含んでいてもよい。これらの金属元素の中でも、Ｇａ、Ｂｉ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｍが好ましく、Ｂｉ、Ｅｕがより好ましい。

蛍光剤としては、例えば、上記金属元素の酸化物、水酸化物、酢酸塩、硝酸塩などが挙げられる。また、蛍光剤は、Y_2SiO_5：Ｃｅ、Y_2SiO_5：Ｔｂ、（Ｙ，Ｇｄ，Ｅｕ）BO_3、Y_2O_3：Ｅｕ、ＹＡＧ：Ｃｅ、$ZnGa_2O_4$：Ｚｎ、ＢａＭｇ$Al_{10}O_{17}$：Ｅｕなどであってもよい。

[0092] ジルコニア仮焼体における蛍光剤の含有率は、特に制限されず、蛍光剤の種類又はジルコニア焼結体の用途などに応じて適宜調整することができるが、歯科用補綴物として好ましく使用できるなどの観点から、ジルコニア仮焼体に含まれるジルコニア１００質量％に対して、蛍光剤に含まれる金属元素の酸化物換算で、０．００１質量％以上であることが好ましく、０．００５質量％以上であることがより好ましく、０．０１質量％以上であることがさらに好ましい。

また、蛍光剤の含有率は、蛍光剤に含まれる金属元素の酸化物換算で、１質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以下であることがより好ましく、０．１質量％以下であることがさらに好ましい。当該含有率が上記下限以上であることにより、ヒトの天然歯と比較しても蛍光性に劣ることがな

く、また、当該含有率が上記上限以下であることにより、透光性及び機械的強度の低下を抑制することができる。

[0093] バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アクリル系バインダー、ワックス系バインダー、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸メチル、エチルセルロースなどが挙げられる。本発明のジルコニア組成物におけるバインダーの含有率は、透光性を向上させるために、ジルコニア１００質量％に対して、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、３質量％以下がさらに好ましい。

[0094] 可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジブチルフタル酸等が挙げられる。

[0095] 分散剤としては、例えば、ポリカルボン酸アンモニウム（クエン酸三アンモニウム等）、ポリアクリル酸アンモニウム、アクリル共重合体樹脂、アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸、ベントナイト、カルボキシメチルセルロース、アニオン系界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等）、非イオン系界面活性剤、オレイングリセリド、アミン塩型界面活性剤、オリゴ糖アルコール、ステアリン酸などが挙げられる。

[0096] 乳化剤としては、例えば、アルキルエーテル、フェニルエーテル、ソルビタン誘導体、アンモニウム塩などが挙げられる。

[0097] 消泡剤としては、例えば、アルコール、ポリエーテル、ポリエチレングリコール、シリコーン、ワックスなどが挙げられる。

[0098] ｐＨ調整剤としては、例えば、アンモニア、アンモニウム塩（水酸化テトラメチルアンモニウム等の水酸化アンモニウムを含む）などが挙げられる。

[0099] 潤滑剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキレートエーテル、ワックスなどが挙げられる。

[0100] 透光性調整剤としては、例えば、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化チタン（TiO_2）、二酸化ケイ素（SiO_2）、ジルコン、リチウムシリケート、

リチウムジシリケートなどが挙げられる。

[0101] ［ジルコニア仮焼体の製造方法］

本発明のジルコニア仮焼体は、ジルコニア組成物（例えば、成形体）をジルコニア粒子同士が焼結に至らない程度に焼成する（仮焼する）ことにより製造することができる。

本明細書において、ジルコニア組成物は、ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤の粉末を含有する組成物である。

ジルコニア組成物は、例えば、成形された成形体であってもよい。

成形体は、ジルコニア系粒子を含む粉末に外力を加えて成形されたものである。ジルコニア組成物及びジルコニア成形体は、焼成前のものであるため、ネッキング（固着）していないものを意味する。

[0102] ある実施形態としては、ジルコニア及びジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含有するジルコニア組成物であって、

前記ジルコニア組成物を１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たすジルコニア組成物が挙げられる。

$$\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geqq 0.85 \quad (1)$$

ΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）及びΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）については、ジルコニア仮焼体で説明したとおりである。

[0103] ジルコニア組成物の仮焼により、有機物を除去し、所望量の安定化剤をジルコニアに固溶させ、かつ一次粒子がネッキングしたジルコニア仮焼体が得られる。

[0104] ジルコニア組成物を焼成する温度（仮焼温度）は、その後の焼結工程において短時間で優れた透光性が得られる、有機物が除去でき、その後の焼結工程に悪影響を及ぼさない点から、２００℃以上が好ましく、３００℃以上がより好ましく、４００℃以上がさらに好ましい。

また、仮焼温度は、９００℃以下が好ましく、７００℃以下がより好まし

く、６００℃以下がさらに好ましい。

仮焼温度は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。仮焼温度は、例えば、２００～９００℃が好ましく、３００～７００℃がより好ましく、４００～６００℃がさらに好ましい。

仮焼時の圧力は、特に限定されず、常圧であってもよい。

[0105] 前記仮焼温度で処理する時間（仮焼時間）は、３０分以上が好ましく、１２０分以上がより好ましい。１２０分以上とすることで、有機物を除去し、その後の焼結工程における悪影響を容易に回避できる。

また、仮焼時間は、３６０分以下が好ましく、２４０分以下がより好ましい。２４０分以下とすることで、安定化剤の拡散距離を抑え、安定化剤の濃度勾配を維持できるため、その後の焼結工程において短時間で優れた透光性が得られる点から、好ましい。

仮焼時間は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。仮焼時間は、例えば、３０～３６０分が好ましく、１２０～２４０分がより好ましい。

[0106] ［ジルコニア組成物の製造方法］

ジルコニア組成物の製造方法は、例えば、ジルコニア粉末を製造する工程、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤の粉末（以下、「安定化剤粉末」ともいう。）を製造する工程、及び、ジルコニア粉末と、安定化剤粉末とを混合して、ジルコニア系粒子を含む粉末を製造する工程を含む製造方法が挙げられる。

本明細書において、ジルコニア粒子と安定化剤粒子とを含む粒子を「ジルコニア系粒子」と称する。

[0107] ・ジルコニア粉末、及び安定化剤粉末の製造方法

原料粉末であるジルコニア粉末及びイットリア粉末の調製方法に特に制限はなく、例えば、粗粒子を粉砕ないし解砕して微粉化するブレークダウンプロセス；原子ないしイオンから核形成及び成長過程により合成するビルディングアッププロセスなどを採用することができる。

[0108] 前記ジルコニア粉末としては、正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）、単

斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）、及び立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）が挙げられる。

[0109] 前記ジルコニア粉末の平均一次粒子径（ｒ１）（以下において、「平均粒子径（ｒ１）」とも称する。）は、短時間焼結において得られるジルコニア仮焼体の透光性に優れる点から、４０ｎｍ以上であることが好ましく、４５ｎｍ以上であることがより好ましく、５０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。

また、ジルコニア粉末の平均粒子径（ｒ１）は、短時間焼結において得られるジルコニア仮焼体の透光性に優れる点から、１１０ｎｍ以下であることが好ましく、１０５ｎｍ以下であることがより好ましく、１００ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

ジルコニア粉末の平均粒子径（ｒ１）は、それぞれこれらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、ジルコニア粉末（ジルコニア粉末（Ｔ）、ジルコニア粉末（Ｃ）及びジルコニア粉末（Ｍ））の平均粒子径（ｒ１）は、４０～１１０ｎｍであることが好ましく、４５～１０５ｎｍであることがより好ましく、５０～１００ｎｍであることがさらに好ましい。

正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）、単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）、及び立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）の平均粒子径が前記平均粒子径（ｒ１）の範囲内にあることによって、特定の結晶系を選択して使用した際に、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

[0110] ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末の平均一次粒子径（ｒ２）（以下において、「平均粒子径（ｒ２）」とも称する。）は、短時間焼結において得られるジルコニア仮焼体の透光性に優れる点から、２０ｎｍ以上であることが好ましく、４０ｎｍ以上であることがより好ましく、４５ｎｍ以上であることがさらに好ましく、５０ｎｍ以上であることが特に好ましい。

また、安定化剤粉末の平均粒子径（ｒ２）は、短時間焼結において得られ

るジルコニア仮焼体の透光性に優れる点から、３５０ｎｍ以下であることが好ましく、３００ｎｍ以下であることがより好ましく、２５０ｎｍ以下であることがさらに好ましく、２００ｎｍ以下であることが特に好ましい。

安定化剤粉末の平均粒子径（ｒ２）は、それぞれこれらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、ジルコニア粉末の平均粒子径（ｒ１）は、２０～３５０ｎｍであることが好ましく、４０～３００ｎｍであることがより好ましく、４５～２５０ｎｍであることがさらに好ましく、５０～２００ｎｍであることが特に好ましく、６０～１１０ｎｍであることが最も好ましい。

安定化剤粉末の平均粒子径（ｒ２）が前記の範囲内にあることによって、特定の結晶系を有し、前記した所定の平均粒子径（ｒ１）を有するジルコニア粉末と組み合わせた際に、１０分以下という短時間焼結においても、安定化剤を構成する金属元素又はそのイオンの移動を十分に進行させて、得られるジルコニア焼結体の透光性に優れる。

[0111] ある実施形態においては、安定化剤粉末の平均粒子径（ｒ２）は、６０ｎｍ超であってもよい。当該実施形態としては、例えば、安定化剤粉末の平均粒子径（ｒ２）が６０ｎｍ超３００ｎｍ以下である、ジルコニア組成物が挙げられる。

[0112] 前記平均粒子径（ｒ１）、及び平均粒子径（ｒ２）は、平均一次粒子径であり、例えば、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「Ｐａｒｔｉｃａ ＬＡ－９５０」）を用い、水で希釈したスラリーを３０分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定することができる。

[0113] 以下に、ジルコニア粉末の調製方法について、例に挙げて説明する。ジルコニア粉末の調製方法は、特に記載される場合を除いて、安定化剤粒子の調製方法についても同様に使用できる。

[0114] ある好適な実施形態としては、以下の条件(i)、又は(ii)のいずれかを満たす、ジルコニア組成物が挙げられる。

(i)前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）を含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤粉末である；又は
(ii)前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）と、立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）とを含む。

[0115] 前記条件(i)を満たす好適な実施形態としては、例えば、前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）のみを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤粉末である、ジルコニア組成物；前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）と、正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）とを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤粉末である、ジルコニア組成物；前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）と、立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）とを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤粉末である、ジルコニア組成物が挙げられる。

また、他のある好適な実施形態としては、前記条件(i)を満たし、さらに単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）を含む、ジルコニア組成物が挙げられる。

[0116] また、別の他のある好適な実施形態としては、前記条件(ii)を満たし、さらに前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤である、ジルコニア組成物が挙げられる。

[0117] ジルコニア粉末の製造に用いるジルコニア原料としては、正方晶系であるジルコニア、単斜晶系であるジルコニア、立方晶系であるジルコニアをそれぞれ使用することができる。これらのジルコニア原料は、例えば特許第６５４３９２６号に記載の製造方法によって製造されたもの（加水分解反応で製造されたもの）を使用することができる。また、これらのジルコニア原料は、それぞれ市販品を使用することができる。

市販品としては、例えば、ジルコニア粉末「ＴＺ－０」（単斜晶０Ｙ（イットリア０ｍｏｌ％））、３ｍｏｌ％イットリア固溶のジルコニア粉末「ＴＺ－３Ｙ－Ｅ」（正方晶３Ｙ）、６ｍｏｌ％イットリア固溶のジルコニア粉

末「ＴＺ－６Ｙ」（立方晶６Ｙ）、１０ｍｏｌ％イットリア固溶のジルコニア粉末「ＴＺ－１０Ｙ」（立方晶１０Ｙ）以上、東ソー株式会社製等が挙げられる。

[0118] ブレークダウンプロセスとしては、ジルコニア原料の粗粒子を結晶系ごとに別々に粉砕して、前記平均粒子径（ｒ２）の範囲内に調整した正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）、単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）、立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）をそれぞれ作製できる。

また、所望の平均粒子径（ｒ１）及び（ｒ２）を制御しやすい点から、安定化剤粉末の原料（例えば、イットリア原料）とは別に、ジルコニア原料を粉砕してジルコニア粉末を作製することが好ましい。

[0119] 安定化剤粉末についても、原料化合物（例えば、イットリア）を、公知の方法（例えば、ボールミル）で粉砕することで、前記平均粒子径（ｒ２）に調整できる。粉砕によって、前記平均粒子径（ｒ２）の範囲内に調整できればよいため、原料化合物の平均粒子径は特に限定されない。

[0120] 前記平均粒子径（ｒ１）を有するジルコニア粉末、前記平均粒子径（ｒ２）を有する安定化剤粉末は、原料の粉末を粉砕する等の公知方法によって、平均粒子径を調整できる。

前記した所定の平均粒子径（ｒ１）、及び平均粒子径（ｒ２）に調整しやすい点から、粉砕には、微小サイズの粉砕メディアを使用することが好ましく、例えば、１００μｍ以下の粉砕メディアを使用することが好ましい。

また、粗粒子を粉砕後、得られたジルコニア粉末を分級することが好ましい。

分級には、公知の方法及び装置を使用できる。公知の方法としては、例えば、粒径に依存した分散性に起因する沈降速度の差を利用して水簸（水ヒ）してもよく、それを、遠心分離機を用いて沈降を加速してもよい。公知の装置としては、例えば、多孔質膜（１００ｎｍの孔径を有するメンブレンフィルター等）、分級装置（湿式分級装置、乾式分級装置）等が挙げられる。

必要に応じて粉砕時間を変更する等を含めて、粉砕、分級等の操作によっ

て、所望の平均粒子径を有する原料粉末とすることができる。

所望の平均粒子径を有する原料粉末とすることによって、ジルコニアの結晶系において、所定の結晶系及び／又は未固溶イットリアを選択した場合に、イットリウム元素又はイットリウムイオンの濃度勾配を所定の範囲内としやくなる。その結果、焼結時に粒子同士が固結しながら物質移動が起こることで、１０分以下という短時間焼結においても、イットリウム元素又はイットリウムイオンの移動が十分に進行し、得られるジルコニア焼結体においてイットリウム元素がより均一に分布することになり、ジルコニア焼結体の透光性が、上記式（１）を満たすものと考えられる。

[0121] また、以下、安定化剤がイットリアである場合を例に挙げて説明するが、本発明は、安定化剤がイットリアである場合に限定されるものではない。

ジルコニア原料として、正方晶系のジルコニアにおける固溶したイットリアの含有率（以下、「イットリアの固溶量」ともいう。）は、ジルコニアとイットリアの合計ｍｏｌに対して、２ｍｏｌ％以上であることが好ましく、２．２ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、２．５ｍｏｌ％以上であることがさらに好ましい。

また、前記正方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、５ｍｏｌ％未満であることが好ましく、４．８ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、４．５ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましく、４．０ｍｏｌ％以下であることが特に好ましく、３．８ｍｏｌ％以下であることが最も好ましい。

前記正方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記正方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、２ｍｏｌ％以上５ｍｏｌ％未満であることが好ましく、２．０ｍｏｌ％以上４．８ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、２．２ｍｏｌ％以上４．５ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましく、２．２ｍｏｌ％以上４．０ｍｏｌ％以下であることが特に好ましく、２．５ｍｏｌ％以上３．８ｍｏｌ％以下であることが最も好ましい。

ジルコニア原料より得られる正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）におけるイットリアの固溶量も、ジルコニア原料のイットリアの固溶量と同様である。

[0122] 本発明に用いる単斜晶系であるジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、ジルコニアとイットリアの合計ｍｏｌに対して、０～１ｍｏｌ％であることが好ましく、０～０．５ｍｏｌ％であることがより好ましく、０ｍｏｌ％であることがさらに好ましい。

ジルコニア原料より得られる単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）におけるイットリアの固溶量も、ジルコニア原料のイットリアの固溶量と同様である。

[0123] ジルコニア原料として、立方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、ジルコニアとイットリアの合計ｍｏｌに対して、５ｍｏｌ％以上であることが好ましく、５．５ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、６ｍｏｌ％以上であることがさらに好ましい。

また、前記立方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、１５ｍｏｌ％以下であることが好ましく、１２ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、１０ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましい。

前記立方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、これらいずれの組合せによる範囲としてもよい。例えば、前記立方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、５ｍｏｌ％超１５ｍｏｌ％以下であることが好ましく、５．５ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、６ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましい。

ジルコニア原料より得られる立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）におけるイットリアの固溶量も、ジルコニア原料のイットリアの固溶量と同様である。

[0124] 正方晶系、単斜晶系、及び立方晶系のジルコニアにおけるイットリアの固溶量の測定方法としては、例えば、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ；Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ）発光分光分析、蛍光Ｘ線分析

（ＸＲＦ）等によって測定することができる。

[0125] 本発明のジルコニア組成物は、本発明の効果を奏する限り、ジルコニア及び安定化剤以外の添加剤を含有してもよい。該添加剤としては、例えば、着色剤（顔料、複合顔料及び蛍光剤を含む）、バインダー、分散剤、乳化剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤、アルミナ（Al_2O_3）、酸化チタン（TiO_2）、シリカ（SiO_2）等が挙げられる。添加剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。添加剤は、ジルコニア仮焼体の例示と同様のものが挙げられる。

前記添加剤は、原料の混合又は粉砕時に添加してもよく、粉砕後の粉末に添加してもよい。

[0126] 本発明のジルコニア組成物の製造において、ジルコニア粉末と、安定化剤粉末との混合は、乾式混合であってもよく、湿式混合であってもよい。

[0127] ジルコニア粉末と、安定化剤粉末との混合比率は、実施形態（例えば、実施形態（Ａ－１）～（Ａ－６）等）に応じて、所望の結晶系の含有率になるように適宜調整できる。

[0128] 例えば、条件(i)を満たすジルコニア組成物において、さらに必要に応じて単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）を含む場合、ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｍ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８５．０質量％：１５．０質量％～９９．８質量％：０．２質量％であることが好ましい。

また、条件(i)を満たすジルコニア組成物において、ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｍ）のそれぞれの含有量は、実施形態（Ａ－１）及び（Ａ－２）における正方晶系の含有率及び単斜晶系の含有率が得られるように、前記範囲内で、調整できる。

また、ある実施形態としては、条件(i)を満たすジルコニア組成物において、当該ジルコニア組成物が、実施形態（Ａ－１）及び（Ａ－２）のように、ジルコニア粉末（Ｍ）を含む場合、ジルコニア組成物におけるジルコニア粉末（Ｍ）の含有率は、ジルコニア粉末（Ｔ）とジルコニア粉末（Ｍ）の合計

質量において、０～８５質量％であることが好ましく、０～８２質量％であることがより好ましく、０～８０質量％であることがさらに好ましい。

[0129] 条件(i)を満たすジルコニア組成物としては、ジルコニア粉末（Ｔ）が、固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含むものが好ましい。

また、ジルコニア粉末（Ｔ）における固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤の含有率は、ジルコニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対して、２～４ｍｏｌ％であることが好ましく、２～３．５ｍｏｌ％であることがより好ましく、２～３ｍｏｌ％であることがさらに好ましい。

[0130] また、条件(ii)を満たすジルコニア組成物において、ジルコニア粉末（Ｍ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合は、８５．０質量％：１５．０質量％～１００質量％：０質量％であることが好ましい。

また、条件(ii)を満たすジルコニア組成物において、ジルコニア粉末（Ｍ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）のそれぞれの含有量は、実施形態（Ａ－３）及び（Ａ－４）における単斜晶系の含有率及び立方晶系の含有率が得られるように、前記範囲内で、調整できる。

[0131] また、ある実施形態としては、条件(ii)を満たすジルコニア組成物におけるジルコニア粉末（Ｃ）の含有率は、前記ジルコニア粉末（Ｍ）と前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量において、１５．０～９５．０質量％であることが好ましく、１８．０～８２．０質量％であることがより好ましく、２０．０～８０．０質量％であることがさらに好ましい。

[0132] 条件(ii)を満たすジルコニア組成物において、ジルコニア粉末（Ｍ）における固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤の含有率は、ジルコニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対して、０～１ｍｏｌ％であることが好ましく、０～０．５ｍｏｌ％であることがより好ましく、０ｍｏｌ％であることがさらに好ましい。

[0133] 条件(ii)を満たすジルコニア組成物において、ジルコニア粉末（Ｃ）における固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤の含有率は、ジルコ

ニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対して、５ｍｏｌ％以上１５ｍｏｌ％以下であることが好ましく、５．５ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、６ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましい。

[0134] また、条件(i)を満たすジルコニア組成物において、さらに必要に応じて立方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）を含む場合、ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８８．０質量％：１２．０質量％～９９．９９９質量％：０．００１質量％であることが好ましく、９０．０質量％：１０．０質量％～９９．９９質量％：０．０１質量％であることがより好ましく、９１．０質量％：９．０質量％～９９．９８質量％：０．０２質量％であることがさらに好ましく、９２．０質量％：８．０質量％～９９．９５質量％：０．０５質量％であることが特に好ましく、９５．０質量％：５．０質量％～９９．９質量％：０．１質量％であることが最も好ましい。

また、条件(i)を満たすジルコニア組成物において、さらに必要に応じて立方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）を含む場合、ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）のそれぞれの含有量は、実施形態（Ａ－５）及び（Ａ－６）における正方晶系の含有率及び立方晶系の含有率が得られるように、前記範囲内で、調整できる。

[0135] 湿式混合に用いる溶媒としては、水を含む限り特に限定されず、有機溶媒を使用し、水と有機溶媒の混合溶媒を使用してもよく、水のみを使用してよい。

有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－２－プロパノール、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－（２－エトキシエトキシ）エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、１

，４－ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（通称「ＰＧＭＥＡ」）等の変性エーテル類（好ましくはエーテル変性エーテル類及び／又はエステル変性エーテル類、より好ましくはエーテル変性アルキレングリコール類及び／又はエステル変性アルキレングリコール類）を含む）；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；ヘキサン、トルエン等の炭化水素；クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。有機溶媒は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0136] 本発明のジルコニア組成物は、乾燥した状態であってもよいし、液体を含む状態又は液体に含まれる状態であってもよい。例えば、ジルコニア組成物は、パウダー状、ペースト状、スラリー状等の形態を採ることができる。

[0137] 前記各原料を、水を含む溶媒中で湿式混合する方法は、特に限定されず、例えば、各原料を公知の粉砕混合装置（ボールミル等）で湿式粉砕混合してジルコニア系粒子を含むスラリーを形成し、その後、ジルコニア系粒子を含むスラリーを乾燥させて造粒し、顆粒状のジルコニア組成物を作製してもよい。

[0138] ジルコニア粉末と、安定化剤粉末との混合によって得られる混合粉末を、以下において、「ジルコニア系粒子を含む粉末」とも称する。

[0139] スラリーを乾燥させて造粒する場合、乾燥の方法に特に制限はなく、例えば、噴霧乾燥（スプレードライ）、超臨界乾燥、凍結乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥などを採用することができる。このうち、乾燥時に粒子同士の凝集を抑制することができてより緻密なジルコニア焼結体を得ることができることなどから、噴霧乾燥、超臨界乾燥及び凍結乾燥のうちのいずれかが好ましく、噴霧乾燥及び超臨界乾燥のうちのいずれかがより好ましく、噴霧乾燥がさらに好ましい。

[0140] 乾燥に供されるジルコニア系粒子を含むスラリーは、分散媒が水であるスラリーであってもよいが、乾燥時に粒子同士の凝集を抑制することができてより緻密なジルコニア焼結体を得ることができることなどから、有機溶剤な

ど、水以外の分散媒のスラリーであることが好ましい。

[0141] 乾燥に供されるジルコニア系粒子を含むスラリーにおける水分量は、乾燥時に粒子同士の凝集を抑制することができてより緻密なジルコニア焼結体を得ることができることなどから、３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましく、０．１質量％以下であることがさらに好ましい。当該水分量は、カールフィッシャー水分量計を用いて測定することができる。

[0142] 各乾燥方法における乾燥条件に特に制限はなく、公知の乾燥条件を適宜採用することができる。なお、分散媒として有機溶媒を使用する場合には、乾燥時の爆発のリスクを下げるために、不燃性の気体の存在下に乾燥を行うことが好ましく、窒素の存在下に乾燥を行うことがより好ましい。

[0143] 超臨界乾燥する場合における超臨界流体に特に制限はなく、例えば、水、二酸化炭素などを用いることができるが、粒子同士の凝集を抑制することができてより緻密なジルコニア焼結体を得ることができることなどから、超臨界流体は二酸化炭素であることが好ましい。

[0144] また特に噴霧乾燥を採用する場合において、乾燥に供されるジルコニア系粒子を含むスラリーの分散媒が、２５℃における表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下の液体を含むと、乾燥時にジルコニア粒子同士の凝集を抑制することができ、より緻密なジルコニア焼結体を得ることができることから好ましい。このような観点から、前記液体の表面張力は、４０ｍＮ／ｍ以下であることが好ましく、３０ｍＮ／ｍ以下であることがより好ましい。

[0145] ２５℃における表面張力は、例えば、Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　ｐｈｉｓｉｃｓに記載の値を使用することができ、これに記載のない液体については、国際公開第２０１４／１２６０３４号公報に記載の値を使用することができる。これらのいずれにも記載のない液体については、公知の測定方法によって求めることができ、例えば、吊輪法、Ｗｉｌｈｅｌｍｙ法などで測定することができる。２５℃における表面張力は、協和界面科学株式会社製の自動表面張力計「ＣＢＶＰ－Ｚ」、又は、ＫＳ

Ｖ　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ　ＬＴＤ社（現：Biolin Scientific AB社（スウェーデン））製の「ＳＩＧＭＡ７０２」を用いて測定することが好ましい。

[0146] 前記液体としては前記表面張力を有する有機溶媒を使用することができる。当該有機溶媒としては、上記したもののうち前記表面張力を有するものを用いることができるが、乾燥時に粒子同士の凝集を抑制することができてより緻密なジルコニア焼結体を得ることができることなどから、メタノール、エタノール、２－メトキシエタノール、１，４－ジオキサン、２－エトキシエタノール及び２－（２－エトキシエトキシ）エタノールからなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましく、メタノール、エタノール、２－エトキシエタノール及び２－（２－エトキシエトキシ）エタノールからなる群より選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0147] 分散媒における上記液体の含有率は、乾燥時に粒子同士の凝集を抑制することができてより緻密なジルコニア焼結体を得ることができることなどから、５０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることがさらに好ましく、９９質量％以上であることが特に好ましい。

[0148] 水以外の分散媒のスラリーは、分散媒が水であるスラリーに対して、分散媒を置換することにより得ることができる。分散媒の置換方法に特に制限はなく、例えば、分散媒が水であるスラリーに水以外の分散媒（有機溶媒等）を添加した後、水を留去する方法を採用することができる。水の留去においては、水以外の分散媒の一部又は全部が共に留去されてもよい。当該水以外の分散媒の添加及び水の留去は複数回繰り返してもよい。また、分散媒が水であるスラリーに水以外の分散媒を添加した後、分散質を沈殿させる方法を採用することもできる。さらに、分散媒が水であるスラリーに対して、分散媒を特定の有機溶媒で置換した後、さらに別の有機溶媒で置換してもよい。

[0149] なお、蛍光剤は、分散媒を置換した後に添加してもよいが、より均一で物性に優れたジルコニア焼結体を得ることができることなどから、分散媒を置

換する前に添加することが好ましい。同様に、スラリーに着色剤及び／又は透光性調整剤を含ませる場合には、分散媒を置換した後に添加してもよいが、より均一で物性に優れたジルコニア焼結体を得ることができることなどから、分散媒を置換する前に添加することが好ましい。

[0150] 一方、ビルディングアッププロセスとしては、例えば、蒸気圧の高い金属イオンの酸素酸塩又は有機金属化合物を気化させながら熱分解して酸化物を析出させる気相熱分解法；蒸気圧の高い金属化合物の気体と反応ガスとの気相化学反応により合成を行う気相反応法；原料を加熱し気化させ、所定圧力の不活性ガス中で急冷することにより蒸気を微粒子状に凝縮させる蒸発濃縮法；融液を小液滴として冷却固化して粉末とする融液法；溶媒を蒸発させ液中濃度を高め過飽和状態にして析出させる溶媒蒸発法；沈殿剤との反応や加水分解により溶質濃度を過飽和状態とし、核生成－成長過程を経て酸化物や水酸化物等の難溶性化合物を析出させる沈殿法などが挙げられる。

[0151] 沈殿法はさらに、化学反応により沈殿剤を溶液内で生成させ、沈殿剤濃度の局所的不均一をなくす均一沈殿法；液中に共存する複数の金属イオンを沈殿剤の添加によって同時に沈殿させる共沈法；金属塩溶液、金属アルコキシド等のアルコール溶液から加水分解によって酸化物又は水酸化物を得る加水分解法；高温高圧の流体から酸化物又は水酸化物を得るソルボサーマル合成法などに細別され、ソルボサーマル合成法は、水を溶媒として用いる水熱合成法、水や二酸化炭素等の超臨界流体を溶媒として用いる超臨界合成法などにさらに細別される。

なお、本発明では、ジルコニア粉末及び安定化剤粉末について、それぞれの粒子が所望の平均粒子径（ｒ１）及び（ｒ２）を有する点から、ジルコニアと安定化剤を用いた共沈法を使用しないことが好ましい。

[0152] ビルディングアッププロセスにおけるジルコニウム源としては、例えば、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、アルコキシドなどを用いることができる。ジルコニウム源としては、具体的には、オキシ塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニルなどが挙げられる。

[0153] ジルコニア粉末は、ビルディングアッププロセス等の方法で製造された場合にジルコニア粒子の平均粒子径が所望の範囲にある限り、乾燥処理を行わずに、ジルコニア粒子を含むスラリーの形態で、ジルコニア粉末と、安定化剤粉末とを混合する工程に使用してもよい。前記ジルコニア粒子を含むスラリーの調製方法に特に制限はなく、例えば、上記したブレークダウンプロセスやビルディングアッププロセスを経て得られるものであってもよい。

[0154] 本発明のジルコニア組成物が乾燥した状態である場合、ジルコニア粒子を含むスラリーを乾燥させることによって得ることができる。

[0155] 本発明のジルコニア組成物は、成形工程を経て、成形体としてもよい。「成形体」とは、半焼結状態（仮焼状態）、焼結状態のいずれにも至っていないものを意味する。すなわち、成形体は、成形により成形体とした後に未焼成である点で、仮焼体及び焼結体とは区別される。

[0156] 当該成形工程の種類に特に制限はないが、本発明のジルコニア成形体、ひいては本発明のジルコニア仮焼体及びジルコニア焼結体を容易に得ることができることなどから、当該成形工程は、

（ｉ）ジルコニア系粒子を含むスラリーをスリップキャスティングする工程；

（ii）ジルコニア系粒子を含むスラリーをゲルキャスティングする工程；

（iii）ジルコニア系粒子を含む粉末をプレス成形する工程；

（iv）ジルコニア系粒子及び樹脂を含む組成物を成形する工程；

（ｖ）ジルコニア系粒子及び重合性単量体ないしオリゴマーを含む組成物を重合させる工程；及び

（vi）ジルコニア系粒子を含む顆粒を積層造形する工程

のうちの少なくともいずれかであることが好ましく、ジルコニア系粒子と、ポリオールと、バインダーとを成形してジルコニア成形体を得る成形工程を有する方法であることがより好ましい。

[0157] （ｉ）スリップキャスティング

ジルコニア系粒子を含むスラリーをスリップキャスティングする工程を有

する方法によりジルコニア成形体を製造する場合において、スリップキャスティングの具体的な方法に特に制限はなく、例えば、ジルコニア系粒子を含むスラリーを型に流し込んだ後に乾燥させる方法を採用することができる。

[0158] 使用されるジルコニア系粒子を含むスラリーにおける分散媒の含有率は、スラリーの型への流し込みが容易であるとともに、乾燥に多大な時間がかかることを防止でき、型の使用回数も増加させることができることなどから、８０質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0159] スラリーの型への流し込みは常圧下に行ってもよいが、加圧条件下で行うことが生産効率の観点から好ましい。スリップキャスティングに使用される型の種類に特に制限はなく、例えば、石膏、樹脂、セラミックス等からなる多孔質型などを用いることができる。樹脂やセラミックスからなる多孔質型は耐久性の点で優れる。

[0160] スリップキャスティングに使用される上記ジルコニア系粒子を含むスラリーは、上記したような、バインダー、可塑剤、分散剤、乳化剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤などの他の成分のうちの１種又は２種以上をさらに含んでいてもよい。

[0161] （ii）ゲルキャスティング

ジルコニア系粒子を含むスラリーをゲルキャスティングする工程を有する方法によりジルコニア成形体を製造する場合において、ゲルキャスティングの具体的な方法に特に制限はなく、例えば、ジルコニア粒子及び蛍光剤を含むスラリーを型内でゲル化させるなどして賦形された湿潤体を得た後に、これを乾燥させる方法を採用することができる。

[0162] 使用されるジルコニア系粒子を含むスラリーにおける分散媒の含有率は、乾燥に多大な時間がかかることを防止でき、乾燥時におけるクラックの発生も抑制できることなどから、８０質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0163] 上記ゲル化は、例えば、ゲル化剤の添加によって行ってもよいし、重合性単量体を添加後にこれを重合することによって行ってもよい。使用される型の種類に特に制限はなく、例えば、石膏、樹脂、セラミックス等からなる多孔質型や、金属、樹脂等からなる無孔質型などを用いることができる。

[0164] ゲル化剤の種類に制限はなく、例えば水溶性ゲル化剤を用いることができ、具体的には、アガロース、ゼラチンなどを好ましく用いることができる。ゲル化剤は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。ゲル化剤の使用量は、焼結時のクラック等の問題が発生しない限り特に限定されないが、ゲル化剤が配合された後のスラリーの質量に基づいて、１０質量％以下とすることができ、５質量％以下とすることができ、１質量％以下とすることもできる。

[0165] また重合性単量体の種類に特に制限はなく、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系単量体；Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系単量体などが挙げられる。

重合性単量体は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0166] 重合性単量体の使用量は、焼結時のクラック等の問題が発生しない限り特に限定されないが、重合性単量体が配合された後のスラリーの質量に基づいて、１０質量％以下とすることができ、５質量％以下とすることができ、１質量％以下とすることもできる。

[0167] 重合性単量体の重合によってゲル化を行う場合において、当該重合は重合

開始剤を用いて行うことが好ましい。重合開始剤の種類に特に制限はないが、光重合開始剤が特に好ましい。光重合開始剤としては、一般工業界で使用されている光重合開始剤から適宜選択して使用することができ、中でも歯科用途に用いられている光重合開始剤が好ましい。

[0168] 具体的な光重合開始剤としては、例えば、（ビス）アシルホスフィンオキシド類（塩を含む）、チオキサントン類（第４級アンモニウム塩等の塩を含む）、ケタール類、α－ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物類、α－アミノケトン系化合物などが挙げられる。光重合開始剤は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの光重合開始剤の中でも、（ビス）アシルホスフィンオキシド類及びα－ジケトン類からなる群から選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。これにより、紫外領域（近紫外領域を含む）及び可視光領域の双方で重合（ゲル化）を行うことができ、特に、Ａｒレーザー、Ｈｅ－Ｃｄレーザー等のレーザー；ハロゲンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード（ＬＥＤ）、水銀灯、蛍光灯等の照明等のいずれの光源を用いても十分に重合（ゲル化）を行うことができる。

[0169] 上記（ビス）アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、例えば、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（通称「ＴＰＯ」）、２，６－ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，６－ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、２，３，５，６－テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジ（２，６－ジメチルフェニル）ホスホネート、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシドのナトリウム塩、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドのカリウム塩、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドのアンモニウム塩などが挙げられる。

[0170] 上記（ビス）アシルホスフィンオキシド類のうち、ビスアシルホスフィンオキシド類としては、例えば、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）－４－プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）－１－ナフチルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，３，６－トリメチルベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。さらに、特開２０００－１５９６２１号公報に記載されている化合物などを用いることもできる。

[0171] これらの（ビス）アシルホスフィンオキシド類の中でも、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシドのナトリウム塩が好ましい。

[0172] α－ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ベンジル、カンファーキノン、２，３－ペンタジオン、２，３－オクタジオン、９，１０－フェナントレンキノン、４，４’－オキシベンジル、アセナフテンキノンなどが挙げられる。これらの中でも、特に可視光領域の光源を使用する場合などにおいて、カンファーキノンが好ましい。

[0173] ゲルキャスティングに使用される上記ジルコニア系粒子を含むスラリーについても、スリップキャスティングに使用されるスラリーと同様、上記したような、バインダー、可塑剤、分散剤、乳化剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤などの他の成分のうちの１種又は２種以上をさらに含んでいてもよい。

[0174] 賦形された湿潤体を乾燥させる際の乾燥方法に特に制限はなく、例えば、

自然乾燥、熱風乾燥、真空乾燥、誘電加熱乾燥、誘導加熱乾燥、恒温恒湿乾燥などが挙げられる。これらは１種のみ採用してもよいし、２種以上を採用してもよい。これらの中でも乾燥時におけるクラックの発生を抑制できることなどから、自然乾燥、誘電加熱乾燥、誘導加熱乾燥、恒温恒湿乾燥が好ましい。

[0175] （iii）プレス成形

ジルコニア系粒子を含む粉末をプレス成形する工程を有する方法によりジルコニア成形体を製造する場合において、プレス成形の具体的な方法に特に制限はなく、公知のプレス成形機を用いて行うことができる。

プレス成形の具体的な方法としては、例えば、一軸プレスなどが挙げられる。

プレス成形におけるプレス圧は、目的とする成形体のサイズ、開気孔率、２軸曲げ強さ、原料粉末の粒子径により適宜最適な値が設定され、通常は５ＭＰａ以上１０００ＭＰａ以下である。前記製造方法における成形時のプレス圧を高くすることによって、得られる成形体の気孔がより埋まり、開気孔率を低く設定でき、成形体の密度を上げることができる。また、得られるジルコニア成形体の密度を上げるため、一軸プレスした後に冷間等方圧加圧（ＣＩＰ）処理をさらに施してもよい。

[0176] プレス成形に使用される上記ジルコニア系粒子を含む粉末は、上記したような、バインダー、可塑剤、分散剤、乳化剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤、透光性調整剤などの他の成分のうちの１種又は２種以上をさらに含んでいてもよい。これらの成分は粉末を調製する際に配合されてもよい。

[0177] （iv）樹脂を含む組成物の成形

ジルコニア系粒子及び樹脂を含む組成物を成形する工程を有する方法によりジルコニア成形体を製造する場合において、当該組成物を成形するための具体的な方法に特に制限はなく、例えば、射出成形、注型成形、押出成形などを採用することができる。また、当該組成物を熱溶解法（ＦＤＭ）で造形する方法、インクジェット法、粉末／バインダー積層法等の積層造形法（３

Ｄプリンティング等）を採用してもよい。これらの成形方法の中でも、射出成形及び注型成形が好ましく、射出成形がより好ましい。

[0178] 上記樹脂の種類に特に制限はなくバインダーとして機能するものを好ましく用いることができる。当該樹脂の具体例としては、例えば、パラフィンワックス、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、アタクチックポリプロピレン、メタクリル樹脂、ステアリン酸等の脂肪酸などが挙げられる。これらの樹脂は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0179] 上記ジルコニア系粒子及び樹脂を含む組成物は、上記したような、可塑剤、分散剤、乳化剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤などの他の成分のうちの１種又は２種以上をさらに含んでいてもよい。

[0180] （ｖ）重合性単量体ないしオリゴマーを含む組成物の重合

ジルコニア系粒子及び重合性単量体ないしオリゴマーを含む組成物を重合させることにより、当該組成物中の重合性単量体が重合して組成物を硬化させることができる。

当該重合させる工程を有する方法によりジルコニア成形体を製造する場合において、その具体的な方法に特に制限はなく、例えば、（ａ）ジルコニア系粒子及び重合性単量体ないしオリゴマーを含む組成物を型内で重合させる方法；（ｂ）ジルコニア系粒子及び重合性単量体ないしオリゴマーを含む組成物を用いる光造形（ステレオリソグラフィー；ＳＬＡ）法などを採用することができる。これらの中でも、（ｂ）の光造形法が好ましい。

光造形法によれば、最終的に得られるジルコニア焼結体における所望の形状に対応した形状をジルコニア成形体を製造する時点で付与することができる。そのため、特に本発明のジルコニア焼結体を歯科用補綴物等の歯科材料として用いる場合などにおいて、当該光造形法が好適な場合がある。

[0181] 上記ジルコニア系粒子及び重合性単量体ないしオリゴマーを含む組成物における重合性単量体の種類に特に制限はなく、単官能性の（メタ）アクリレート、単官能性の（メタ）アクリルアミド等の単官能性の重合性単量体、及

び、二官能性の芳香族化合物、二官能性の脂肪族化合物、三官能性以上の化合物等の多官能性の重合性単量体のうちのいずれであってもよい。重合性単量体は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を使用してもよい。

オリゴマーは、前記重合性単量体が２個以上結合し、重合性を有する化合物であれば、特に限定されない。

これらの中でも、特に光造形法を採用する場合などにおいて、多官能性の重合性単量体を用いることが好ましい。

[0182] 単官能性の（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート等の芳香族基含有（メタ）アクリレート；２，３－ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン等の官能基を有する（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0183] 単官能性の（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、（メタ）アクリル

アミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－ヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－オクチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－２－エチルヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0184] これらの単官能性の重合性単量体の中でも、重合性が優れる点で、（メタ）アクリルアミドが好ましく、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミドがより好ましい。

[0185] 二官能性の芳香族化合物としては、例えば、２，２－ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、２，２－ビス〔４－（２－ヒドロキシ－３－アクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（通称「Ｂｉｓ－ＧＭＡ」）、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）－２－（４－（メタ

）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパン、１，４－ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ピロメリテートなどの（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも、重合性及び得られるジルコニア成形体の機械的強度が優れる点で、Ｂｉｓ－ＧＭＡ、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパンが好ましい。２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパンの中でも、２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（エトキシ基の平均付加モル数：２．６、通称「Ｄ－２．６Ｅ」）が好ましい。

[0186] 二官能性の脂肪族化合物としては、例えば、グリセロールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、２－エチル－１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）エタン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（通称「ＵＤＭＡ」）などの（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも、重合性及び得られるジルコニア成形体の機械的強度が優れる点で、トリエチレングリコールジメタクリレート（通称「ＴＥＧＤＭＡ」）、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレートが好ましい。

[0187] 三官能性以上の化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－（２，２，４－トリメチルヘキサメチレン）ビス〔２－（アミノカルボキシ）プロパン－１，３－ジオール〕テトラ（メタ）アクリレート、１，７－ジアクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラ（メタ）アクリロイルオキシメチル－４－オキサヘプタンなどの（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも、重合性及び得られるジルコニア成形体の機械的強度が優れる点で、Ｎ，Ｎ－（２，２，４－トリメチルヘキサメチレン）ビス〔２－（アミノカルボキシ）プロパン－１，３－ジオール〕テトラメタクリレート、１，７－ジアクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラアクリロイルオキシメチル－４－オキサヘプタンが好ましい。

[0188] 上記（ａ）及び（ｂ）のいずれの方法においても、組成物の重合は重合開始剤を用いて行うことが好ましく、当該組成物は重合開始剤をさらに含むことが好ましい。重合開始剤の種類に特に制限はないが、光重合開始剤が特に好ましい。光重合開始剤としては、一般工業界で使用されている光重合開始剤から適宜選択して使用することができ、中でも歯科用途に用いられている光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤の具体例は、ゲルキャスティングの説明において上記したものと同様であり、ここでは重複する説明を省略する。

[0189] 上記ジルコニア系粒子及び重合性単量体を含む組成物は、上記したような、可塑剤、分散剤、乳化剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤などの他の成分のうちの１種又は２種以上をさらに含んでいてもよい。

[0190] ジルコニア系粒子及び重合性単量体を含む組成物を用いる光造形法によってジルコニア成形体を製造する場合において光造形法の具体的な方法に特に制限はなく、公知の方法を適宜採用して光造形することができる。例えば、

光造形装置を用い、液状の組成物を紫外線、レーザー等で光重合することで所望の形状を有する各層を順次形成していくことによって目的とするジルコニア成形体を得る方法などを採用することができる。

[0191] 光造形法によってジルコニア成形体を得る場合、ジルコニア系粒子及び重合性単量体を含む組成物におけるジルコニア系粒子の含有率は、後の焼結性の観点などからはできるだけ多いほうが好ましい。当該組成物におけるジルコニア粒子の含有率は、具体的には、２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましく、４０質量％以上であることがさらに好ましく、５０質量％以上であることが特に好ましい。一方で、光造形法では、その積層成形の原理から、当該組成物の粘度がある一定の範囲内にあることが好ましい。そのため、上記組成物におけるジルコニア系粒子の含有率は、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることがさらに好ましく、６０質量％以下であることが特に好ましい。当該組成物の粘度の調整は、容器の下側から該容器の底面を通して光を照射することにより層を硬化させてジルコニア成形体を一層ずつ順次形成していく規制液面法を実施する場合に、硬化した層を一層分だけ上昇させて、当該硬化した層の下面と容器の底面との間に次の層を形成するための組成物を円滑に流入させるために特に重要になることがある。

[0192] 上記組成物の具体的な粘度としては、２５℃での粘度として、２０，０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、１０，０００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、５，０００ｍＰａ・ｓ以下であることがさらに好ましい。また、粘度としては、１００ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましい。当該組成物において、ジルコニア粒子の含有率が高いほど粘度が上昇する傾向があるため、用いる光造形装置の性能などに合わせて、光造形する際の速度と得られるジルコニア成形体の精度とのバランスなども勘案しながら、上記組成物におけるジルコニア粒子の含有率と粘度とのバランスを適宜調整することが好ましい。なお、当該粘度は、Ｅ型粘度計を用いて測定することが

できる。

[0193] 本発明のジルコニア成形体の製造方法において、ジルコニア成形体の密度をさらに向上させるため、ジルコニア成形体に加湿処理を施した後、ＣＩＰ処理を施してもよい。

プレス成形を行う場合はプレス成形前のジルコニア粒子を含む粉末に加湿処理を施した後、プレス成形を行ってもよい。加湿処理の方法は公知の方法を何ら制限なく用いることができ、霧吹き等で水を吹きかけることや、恒湿器又は恒温恒湿器を用いて処理してよい。加湿処理による水分増加量は、含まれるジルコニア粒子の粒子径、安定化剤粒子の粒子径などにもよるが、湿潤前粉末（加湿処理前粉末）及び成形体の質量に対して、２質量％を超えることが好ましく、３質量％を超えることがより好ましく、４質量％を超えることがさらに好ましく、５質量％を超えることが特に好ましく、また、１５質量％以下であることが好ましく、１３質量％以下であることがより好ましく、１１質量％以下であることがさらに好ましい。なお、加湿処理による水分増加量は、湿潤粉末（加湿処理後粉末）及び成形体の質量から湿潤前粉末及び成形体の質量を差し引いた値を、湿潤前粉末及び成形体の質量で除すことにより百分率として求めることができる。

ＣＩＰ処理の圧力は、プレス成形の説明において上記したものと同様である。

[0194] （vi）ジルコニア系粒子を含む顆粒を積層造形する工程

ジルコニア系粒子を含む顆粒を製造する場合において、具体的な方法に特に制限はない。例えば、スラリーを得た後にスプレードライヤにて乾燥して顆粒状にする方法を採用することができ、得られた顆粒は粉末積層造形に用いることができる。

粉末積層造形の方式としては、特に制限はないが、パウダーベッド方式、ＳＬＳ方式（選択的レーザー焼結方式）、ＳＬＭ方式（選択的レーザー溶融方式）、電子ビーム方式、アーク放電方式、バインダージェット方式などが挙げられる。積層造形時に有機物を含まない方が良い方式については、顆粒

の製造段階においても有機物を使用しないことが好ましい。

[0195] ［ジルコニア焼結体］

続いて、本発明のジルコニア焼結体を説明する。本発明のジルコニア焼結体は、ジルコニア仮焼体を用いて製造できる。具体的には、本発明のジルコニア焼結体は、例えば、前記したジルコニア仮焼体を焼結して得られる。

ジルコニア焼結体は、焼結によってジルコニア粒子同士が固結し、焼結に伴って相対密度が上昇し、緻密化が進行し相対密度が９５％以上である完全に焼結した状態である。

[0196] 本発明のジルコニア焼結体における安定化剤の含有率は、ジルコニア仮焼体における安定化剤の含有率と同様である。

[0197] 本発明のジルコニア焼結体は、１５５０℃で１２０分焼結して作製されたジルコニア焼結体における第１の透光性ΔL_1＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製されたジルコニア焼結体における第２の透光性ΔL_2＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、上記式（１）を満たす。

そのため、本発明のジルコニア焼結体は最高焼結温度における保持時間が１０分以下である短時間での焼結後に、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できる。

[0198] 本発明のジルコニア焼結体は蛍光剤を含んでいてもよい。蛍光剤は、ジルコニア仮焼体における蛍光剤と同様である。本発明のジルコニア焼結体は、これらを１種単独で含んでいてもよく、２種以上を組み合わせて含んでいてもよい。

本明細書において、蛍光剤について、「ジルコニア仮焼体に含まれるジルコニア１００質量％に対して」を「ジルコニア焼結体に含まれるジルコニア１００質量％に対して」と読み替えることができる。

[0199] 本発明のジルコニア焼結体は着色剤を含んでいてもよい。着色剤は、ジルコニア仮焼体における着色剤と同様のものが挙げられる。

[0200] ジルコニア焼結体における着色剤の含有率に特に制限はなく、着色剤の種類やジルコニア焼結体の用途などに応じて適宜調整することができるが、歯

科用補綴物として好ましく使用できるなどの観点から、ジルコニア焼結体に含まれるジルコニア１００質量％に対して、着色剤に含まれる金属元素の酸化物換算で、０．００１質量％以上であることが好ましく、０．００５質量％以上であることがより好ましく、０．０１質量％以上であることがさらに好ましい。また、着色剤の含有率は、着色剤に含まれる金属元素の酸化物換算で、５質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましく、０．５質量％以下であることがさらに好ましく、０．１質量％以下、さらには０．０５質量％以下であってもよい。

[0201] 本発明のジルコニア焼結体における透光性の調整のため、本発明のジルコニア焼結体は透光性調整剤を含んでいてもよい。透光性調整剤は、ジルコニア仮焼体における透光性調整剤と同様のものが挙げられる。

[0202] ジルコニア焼結体における透光性調整剤の含有率に特に制限はなく、透光性調整剤の種類やジルコニア焼結体の用途などに応じて適宜調整することができるが、歯科用補綴物として好ましく使用できるなどの観点から、ジルコニア焼結体に含まれるジルコニア１００質量％に対して０．１質量％以下であることが好ましい。

[0203] ［ジルコニア焼結体の製造方法］

本発明のジルコニア焼結体の製造方法としては、前記したジルコニア仮焼体を焼結する、ジルコニア焼結体の製造方法が挙げられる。前記したジルコニア仮焼体を常圧下、９００℃超１７００℃以下で焼結する工程を含む製造方法が好ましい。このような製造方法により、最高焼結温度における保持時間が１０分以下である短時間での焼結後に、長時間焼結と同程度の高透光性を維持できる本発明のジルコニア焼結体を容易に製造することができる。

[0204] 本発明のジルコニア焼結体は、本発明のジルコニア仮焼体を常圧下で焼結することにより製造することもできる。

[0205] 本発明のジルコニア仮焼体を焼結して焼結体を製造する場合、焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）は、ジルコニア焼結体における、透光性が最大となる条件が好ましい。

焼結可能温度は、常圧下、目的とするジルコニア焼結体が容易に得られるなどの観点から、９００℃超であることが好ましく、１０００℃以上であることがより好ましく、１０５０℃以上であることがさらに好ましく、また、１７００℃以下であることが好ましく、１６５０℃以下であることがより好ましく、１６００℃未満であることがさらに好ましい。

ある好適な実施形態においては、より低温の焼結可能温度であっても、短時間焼結において、透光性に優れる点から、常圧下、９００℃超１５６０℃以下で、ジルコニア仮焼体を焼結するジルコニア焼結体の製造方法が挙げられる。従来技術に比べて、より低温の焼結可能温度による短時間焼結で、透光性に優れるため、工業的に有利である。

焼結可能温度が上記下限以上であり、焼結可能温度が上記上限以下であることにより、焼結を十分に進行させることができ、緻密な焼結体を容易に得ることができる。また、焼結可能温度が上記上限以下であることにより、蛍光剤の失活を抑制することができる。

[0206] 焼結体を製造する場合、最高焼結温度における保持時間が１０分以下であれば、焼結時間に特に制限はないが、目的とするジルコニア焼結体を生産性よく効率的に安定して得ることができることなどから、焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）における保持時間は、１０分以下であることが好ましく、９分以下であることがより好ましく、８分以下であることがさらに好ましく、７分以下であることがよりさらに好ましく、６分以下であることが特に好ましく、５分以下であることが最も好ましい。当該保持時間は１分以上であることが好ましく、２分以上であることがより好ましく、３分以上であることがさらに好ましい。

[0207] 焼結体を製造する場合、作製されるジルコニア焼結体の透光性を低下させることなく、焼結体を作製するための焼結時間を短縮することができる。特に、焼結体を作製するための最高焼結温度における保持時間を１０分以下まで短縮することができる。これにより、生産効率を高めることができ、本発明のジルコニア仮焼体を歯科用製品に適用する場合に、治療に使用する歯科

用製品の寸法を決定し、切削加工してから、当該歯科用製品で治療可能とするまでの時間を短縮することができ、患者の時間的負担を軽減することができる。また、エネルギーコストを低減させることができる。

[0208] 焼結工程における昇温速度及び降温速度は、焼結工程に要する時間が短くなるように設定することが好ましい。例えば、昇温速度は、焼成炉の性能に応じて最短時間で最高焼結温度に到達するように設定することができる。最高焼結温度までの昇温速度は、例えば、１０℃／分以上、５０℃／分以上、１００℃／分以上、１２０℃／分以上、１５０℃／分以上、又は２００℃／分以上とすることができる。降温速度は、焼結体にクラック等の欠陥が生じないような速度を設定することが好ましい。例えば、加熱終了後、焼結体を室温で放冷することができる。

[0209] 本発明における焼結は焼結炉を用いて行うことができる。焼結炉の種類に特に制限はなく、例えば、一般工業界で用いられる電気炉及び脱脂炉などを用いることができる。特に歯科材料用途で用いる場合は、従来の歯科用ジルコニア用焼結炉以外にも、焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）が比較的低い歯科用ポーセレンファーネスを用いることもできる。

[0210] 本発明のジルコニア焼結体は、ＨＩＰ処理なしでも容易に製造することができるが、上記常圧下での焼結後にＨＩＰ処理を行うことでさらなる透光性及び機械的強度の向上が可能である。

[0211] 〔ジルコニア焼結体の用途〕

本発明のジルコニア焼結体の用途に特に制限はない。

本発明のジルコニア焼結体は、透光性に優れ、直線光透過率に優れることから、歯科用補綴物等の歯科材料などとして特に好適であり、中でも、歯頸部に使用される歯科用補綴物のみならず、臼歯咬合面や前歯の切端部に使用される歯科用補綴物としても極めて有用である。

本発明のジルコニア焼結体は、特に前歯の切端部に使用される歯科用補綴物として極めて有用である。

[0212] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内にお

いて、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0213] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの変形が当分野において通常の知識を有する者により可能である。

[0214] ［原料粉末］

単斜晶０Ｙ：ジルコニア粉末（東ソー株式会社製「ＴＺ－０」）

正方晶３Ｙ：３ｍｏｌ％イットリア固溶のジルコニア粉末（東ソー株式会社製「ＴＺ－３Ｙ－Ｅ」）

立方晶６Ｙ：６ｍｏｌ％イットリア固溶のジルコニア粉末（東ソー株式会社製「ＴＺ－６Ｙ」）

立方晶１０Ｙ：１０ｍｏｌ％イットリア固溶のジルコニア粉末（東ソー株式会社製「ＴＺ－１０Ｙ」）

立方晶１５Ｙ：オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して得られた水和ジルコニアゾルと、イットリアとを混合及び乾燥した後、得られた粉末を大気中、１１６０℃で２時間熱処理して、イットリア含有量が１５ｍｏｌ％であるイットリア含有ジルコニア粉末を得た。

イットリア：イットリア粉末（トライバッハ　インダストリー　ＡＧ（Treibacher Industrie AG）社製のY_2O_3）

[0215] ＜実施例１～１５、及び比較例１～６＞

［実施例１～１５、及び比較例１～３のジルコニア組成物の作製］

各実施例及び比較例の顆粒状の原料組成物を作製するため、上記の原料粉末を表１に記載の組成になるように混合し、水を添加して２０時間ボールミルで湿式粉砕混合し、粉砕後のスラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、顆粒状のジルコニア組成物を得た。

なお、下記表１及び表２において、「全イットリア量」は、ジルコニアとイットリアの合計ｍｏｌに対するイットリアの含有率を表す。

[0216] ［比較例４、５のジルコニア組成物の作製］

上記の原料粉末を表１に記載の組成になるように混合し、水を添加して２０時間ボールミルで湿式粉砕混合し、粉砕後のスラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、顆粒を得た。この顆粒を１０℃／分で１０００℃まで昇温して２時間係留した後、水を添加して２０時間ボールミルで湿式粉砕混合し、粉砕後のスラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、顆粒状のジルコニア組成物を得た。

[0217] ［比較例６のジルコニア組成物の作製］

上記単斜晶０Ｙの粉末と正方晶３Ｙの粉末を表１に記載の組成になるように混合し、水を添加して１５時間ボールミルで湿式粉砕混合してスラリーを得た。

このスラリーにイットリア粉末を表１に記載の組成になるように混合し、水を添加してさらに５時間ボールミルで湿式粉砕混合し、粉砕後のスラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、顆粒状のジルコニア組成物を得た。

[0218] ［ジルコニア仮焼体の作製］

各実施例及び比較例について、透光性評価用のジルコニア焼結体のサンプルが得られるように、ペレット形状の仮焼体を以下の通り作製した。

まず、直径１９ｍｍの円柱状金型を使用し、焼結後の加工性ジルコニア複合焼結体の厚さが１．２ｍｍとなるように前記原料組成物を金型に入れた。次に、原料組成物を一軸プレス成形機によって、面圧２００ＭＰａでプレス成形して、ペレット形状の成形体を作製した。得られたペレット形状の成形体をＳＫメディカル電子株式会社製の焼成炉「ノリタケ　カタナ（登録商標）Ｆ－１」を用いて、１０℃／分で１０００℃まで昇温し、２時間係留した後、冷却することでジルコニア仮焼体を得た。

[0219] ［ジルコニア焼結体の作製］

得られたペレット形状の仮焼体について、ＳＫメディカル電子株式会社製の焼成炉「ノリタケ　カタナ（登録商標）Ｆ－１」を用いて、１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体のΔL_1^*（Ｗ－Ｂ）の測定用の試

料と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体のΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）の測定用の試料を得た。

[0220] 各実施例及び比較例で製造されたジルコニア焼結体について、以下の方法で各特性を測定した。

[0221] ＜ジルコニア組成物における粒子の平均一次粒子径の測定方法＞

ジルコニア組成物におけるそれぞれの粒子（ジルコニア粒子、イットリア粒子）は、各原料粉末を単独で用いて、上記のジルコニア組成物を作製する方法で得られた顆粒を構成する一次粒子について、平均一次粒子径として、以下の方法で測定した。

得られた顆粒状の粉体において、走査電子顕微鏡（商品名「ＶＥ－９８００」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像（ＳＥＭ像）を得た。得られた像に各粒子の粒界を記載した後、画像解析にて平均一次粒子径を算出した。

粒子径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓ ｖｅｒ． ７．０．１」、伯東株式会社製）を用い、取り込んだＳＥＭ像を二値化して、粒界が鮮明となるように輝度範囲を調節し、視野（領域）から粒子を認識させた。

Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓで得られる粒子径とは、粒子の重心を通る直径であり、粒子の重心を通る直径は、粒子の外形線から求まる重心を通る外形線同士を結んだ線分の長さを、重心を中心として２度刻みに測定して、測定した数値（１８０個）を平均化したものである。

粒子径の計測では、画像端にかかっていない粒子を計測の対象とした。「画像端にかかっていない粒子」とは、ＳＥＭ写真像の画面内に、外形線が入りきらない粒子（上下左右の境界線上で外形線が途切れる粒子）を除いた粒子を意味する。画像端にかかっていない粒子全ての粒子径は、Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓにおいて、すべての境界線上の粒子を除外するオプションで選択した。

各実施例及び比較例の１つのサンプルについて３視野の各顆粒の粒子径を

得て、平均一次粒子径を算出した。

[0222] ＜ジルコニア組成物、及びジルコニア仮焼体における安定化剤の含有率（ｍｏｌ％）＞

ジルコニア組成物、ジルコニア仮焼体における安定化剤の含有率（ｍｏｌ％）は、ジルコニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対する安定化剤の含有率として、蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）装置（ＲＸ３０００、松定プレシジョン株式会社製）を用いて、測定した。

[0223] ＜ジルコニア仮焼体の結晶相率の評価＞

ジルコニア仮焼体の正方晶率f_t、立方晶率f_c、及び単斜晶率f_mは、ジルコニア仮焼体における結晶相の解析によって求めた。

具体的には、Ｘ線回折の測定として、全自動水平型多目的Ｘ線回折装置（ＳｍａｒｔＬａｂ、株式会社リガク製）及びＸ線分析統合ソフトウェア（ＳｍａｒｔＬａｂ　Ｓｔｕｄｉｏ　II、株式会社リガク製）を用いて、以下の条件にて測定を行い、それぞれのピークの面積強度（ピークの面積強度Ｉ）を求めた。

Ｘ線源：Ｃｕ　Ｋα（λ＝１．５４１８６Å）

ゴニオメーター長：３００ｍｍ

光学系：集中法

検出器：高速１次元Ｘ線検出器（Ｄ／ｔｅＸ　Ｕｌｔｒａ２５０）

単色化：Ｋβフィルター

管電圧：４０ｋＶ

管電流：３０ｍＡ

スキャン軸：２θ／θ

スキャンスピード：０．２°／分

サンプリングステップ：０．０１°

[0224] 結晶相率は、それぞれのピークを結晶相に帰属して、それぞれ下記式（２－１）、（２－２）、及び（２－３）から算出した。

正方晶率f_t（％）＝I_t／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－１）

立方晶率f_c（％）＝I_c／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－２）

単斜晶率f_m（％）＝I_m／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－３）

（式中、f_mは単斜晶率（％）、f_tは正方晶率（％）、f_cは立方晶率（％）を表し、ＸＲＤ測定において、I_mは単斜晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝２８．２°付近のピークの面積強度を表し、I_tは正方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．２°付近のピークの面積強度を表し、I_cは立方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．１°付近のピークの面積強度を表し、I_yは、未固溶イットリアのメインピークのピークトップが現れる２θ＝２９．２°付近のピークの面積強度を表す。）

測定には、各実施例及び比較例の円盤状のジルコニア仮焼体を試料として用いた。

[0225] ＜ジルコニア仮焼体のジルコニアに固溶していないイットリアの割合の測定＞

ジルコニア仮焼体における未固溶イットリアの含有率f_yは、ＣｕＫα線によるＸ線回折（ＸＲＤ）測定を行い、以下の式（２－４）から求めた。

f_y（％）＝I_y／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　　（２－４）

（式中、f_yは未固溶イットリアの割合（％）を表し、ＸＲＤ測定において、I_mは単斜晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝２８．２°付近のピークの面積強度を表し、I_tは正方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．２°付近のピークの面積強度を表し、I_cは立方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．１°付近のピークの面積強度を表し、I_yは、未固溶イットリアのメインピークのピークトップが現れる２θ＝２９．２°付近のピークの面積強度を表す。）

[0226] ＜ジルコニア仮焼体におけるイットリウム元素分布の標準偏差の測定＞

ジルコニア仮焼体のイットリウム元素分布は、電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ　Ｒｅｇｌｕｓ８２２０、株式会社日立ハイテク製）、及びエネルギー分散型Ｘ線分析装置（Ａｚｔｅｃ　Ｅｎｅｒｇｙ　Ｘ－Ｍａｘ５

０、オックスフォード・インストゥルメンツ社製）を用いて、以下の条件にて測定し、イットリウム元素は１．９２３ｋｅＶで観測された。

安定化剤に由来する粒子１０個のイットリウム元素の標準偏差（ｍｏｌ％）を求めた。

測定倍率：２万倍

分析モード：点分析

加速電圧：５ｋＶ

ワーキングディスタンス：１５ｍｍ±１ｍｍ

Ｘ線取出角度：３０度

デッドタイム：７％

測定時間：１００秒

[0227] ＜ジルコニア仮焼体における粒子の平均一次粒子径の測定方法＞

実施例、又は比較例で得られたジルコニア仮焼体において、走査電子顕微鏡（商品名「ＶＥ－９８００」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像（ＳＥＭ像）を得た。得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、画像解析にて各結晶粒子の一次粒子径を計測した。

粒子径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓ ｖｅｒ． ７．０．１」、伯東株式会社製）を用い、取り込んだＳＥＭ像を二値化して、粒界が鮮明となるように輝度範囲を調節し、視野（領域）から粒子を認識させた。

Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓで得られる粒子径とは、粒子の重心を通る直径であり、粒子の重心を通る直径とは、粒子の外形線から求まる重心を通る外形線同士を結んだ線分の長さを、重心を中心として２度刻みに測定して測定した数値（１８０個）を平均化したものである。

粒子径の計測では、画像端にかかっていない粒子を計測の対象とした。「画像端にかかっていない粒子」とは、ＳＥＭ写真像の画面内に、外形線が入りきらない粒子（上下左右の境界線上で外形線が途切れる粒子）を除いた粒子を意味する。画像端にかかっていない粒子全ての粒子径は、Ｉｍａｇｅ－

Ｐｒｏ　Ｐｌｕｓにおいて、すべての境界線上の粒子を除外するオプションで選択した。

各実施例及び比較例の１つのサンプルについて３視野の各結晶粒子の粒子径を得て、平均一次粒子径を算出した。

[0228] ＜ジルコニア焼結体の透光性の評価（ΔＬ＊（Ｗ－Ｂ）の測定）＞

実施例及び比較例で得た仮焼体を、最高焼結温度を１５５０℃に設定して、該最高焼結温度における保持時間を１２０分（１２０分焼結）として焼成し、ジルコニア焼結体（第１の焼結体）を作製した。

次に、同じ方法で作製した仮焼体について、最高焼結温度１５５０℃に設定して、該最高焼結温度における保持時間を１０分（１０分焼結）として焼成し、ジルコニア焼結体（第２の焼結体）を作製した。

昇温速度及び降温速度は１０分焼結と１２０分焼結で同一に設定した。

得られた２種類のジルコニア焼結体を、それぞれ厚さ１．２０ｍｍの平板試料に研磨加工し、透光性の測定試料とした。当該試料の透光性の測定は、オリンパス株式会社製の分光測色計（商品名「クリスタルアイ」）を用いて、測定モード：７ｂａｎｄ　ＬＥＤ光源で、行った。

具体的には、平板試料であるジルコニア焼結体の透光性として、白背景にて色度を測定した場合の明度（ＬＷ＊）と、同じ試料で、同じ測定装置、測定モード、及び光源で黒背景にて色度を測定した場合の明度（ＬＢ＊）を測定し、両者の差（ΔＬ＊＝（ＬＷ＊）－（ＬＢ＊））を透光性（ΔＬ＊（Ｗ－Ｂ））とした（ｎ＝３の平均値）。Ｌ＊値は、Ｌ＊ａ＊ｂ＊表色系（ＪＩＳ　Ｚ　８７８１－４：２０１３）における色度（色空間）のＬ＊値である。

１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係る第１の透光性ΔL_1＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係る第２の透光性ΔL_2＊（Ｗ－Ｂ）とを求め、ΔL_1＊（Ｗ－Ｂ）に対するΔL_2＊（Ｗ－Ｂ）の比率（ΔL_2＊（Ｗ－Ｂ）／ΔL_1＊（Ｗ－Ｂ））を、透光性の変化率として算出した。

透光性の変化率としては、０．８５以上（８５％以上）を合格とした。

[0229] ジルコニア仮焼体及びジルコニア焼結体の評価結果を表２に示す。

[表1]

	ジルコニア組成物													
	単斜晶0Y		正方晶3Y		立方晶6Y		立方晶10Y		立方晶15Y		イットリア		全イットリア量 [モル%]
	混合比 [質量部]	平均粒子径 [nm]	混合比 [質量部]	平均粒子径 [nm]	混合比 [質量部]	平均粒子径 [nm]	混合比 [質量部]	平均粒子径 [nm]	混合比 [質量部]	平均粒子径 [nm]	混合比 [質量部]	平均粒子径 [nm]	
実施例1			99.0	95							1.0	137	4.0
実施例2			93.8	95							6.2	137	9.0
実施例3	80.0	96					20.0	96					2.0
実施例4	67.0	96			33.0	96							2.0
実施例5	10.0	96					90.0	96					9.0
実施例6	60.5	96	33.3	95							6.2	137	5.0
実施例7	73.8	96	20.0	95							6.2	137	5.0
実施例8	81.3	96			12.0	96					6.7	137	5.0
実施例9	50.2	96			45.8	96					4.0	137	5.0
実施例10			48.8	95	51.1	96					0.1	137	5.0
実施例11			21.2	95			78.7	96			0.1	137	9.0
実施例12			90.6	95	9.3	96					0.1	137	3.7
実施例13	85.2	96							14.8	96			2.0
実施例14	37.2	96							62.8	96			9.0
実施例15			48.1	95					51.8	96	0.1	137	9.0
比較例1			66.7	95	33.3	96							4.0
比較例2					100.0	96							5.0
比較例3			100.0	95									3.0
比較例4	78.0	130	16.5	95							5.5	137	6.0
比較例5			98.3	181							1.7	137	4.5
比較例6	78.0	96	16.5	95							5.5	400	6.0

[0230]

[表2]

	ジルコニア仮焼体						ジルコニア焼結体		
	単斜晶率	正方晶率	立方晶率	未固溶イットリア	Y元素分布の標準偏差	平均一次粒子径	全イットリア量			
	fm[%]	ft[%]	fc[%]	fy[%]	(モル%)	(nm)	[モル%]	ΔL1* (W-B)	ΔL2* (W-B)	ΔL2* (W-B)/ΔL1* (W-B)
実施例1		96.2		3.8	2.1	97.3	4.0	12.8	10.9	0.85
実施例2		90.1		9.9	11.0	99.5	9.0	18.2	15.6	0.86
実施例3	62.5		37.5		3.5	97.9	2.0	9.6	8.3	0.86
実施例4	49.7		50.3		3.5	97.9	2.0	9.9	8.7	0.88
実施例5	5.3		94.7		4.3	97.9	9.0	19.2	16.5	0.86
実施例6	52.4	31.7		15.9	12.7	100.2	5.0	16.1	14.7	0.91
実施例7	63.9	26.0		10.1	12.7	100.3	5.0	15.9	14.2	0.89
実施例8	62.0		27.5	10.5	12.7	100.7	5.0	15.0	12.9	0.86
実施例9	34.6		58.4	7.0	12.7	99.6	5.0	15.2	13.3	0.88
実施例10		32.2	67.5	0.2	2.1	97.4	5.0	14.9	12.7	0.85
実施例11		11.8	88.0	0.2	8.3	110.1	9.0	18.0	15.4	0.86
実施例12		82.8	17.0	0.2	3.3	96.3	3.7	12.3	10.5	0.85
実施例13	75.6		25.4		3.8	98.5	2.0	9.8	8.6	0.88
実施例14	23.4		76.6		4.5	98.5	9.0	19.4	17.0	0.88
実施例15		37.0	62.8	0.2	8.5	111.5	9.0	18.5	16.3	0.88
比較例1		59.0	41.0		1.5	97.2	4.0	14.9	12.1	0.81
比較例2			100.0		0.2	97.9	5.0	15.4	11.5	0.75
比較例3	4.6	95.4			0.3	96.9	3.0	11.5	7.3	0.63
比較例4	83.9	6.9		9.2	11.3	127.1	6.0	10.6	6.1	0.58
比較例5		98.0		2.0	0.8	180.2	4.5	14.3	10.1	0.71
比較例6	78.0	6.9		15.1	21.2	113.7	6.0	9.8	6.4	0.65

[0231] 表２に示されるように、比較例１～６では、最高焼結温度における係留時間が２時間での焼結と比較して、該最高焼結温度における係留時間が１０分間の短時間焼結において、透光性が低下した。

これに対して、実施例１～１５では、該最高焼結温度における係留時間が１０分間の短時間焼結においても、該最高焼結温度における係留時間が２時間の焼結と同程度の透光性が得られた。

産業上の利用可能性

[0232] 本発明のジルコニア仮焼体、及び組成物、並びにそれらの製造方法は、歯科用補綴物等の歯科材料の用途に有用である。

請求の範囲

[請求項1] ジルコニア粒子同士が焼結に至らない程度に固結したジルコニア仮焼体であって、

ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含有し、前記ジルコニア仮焼体を１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係るΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たすジルコニア仮焼体。

ΔＬ$_2$＊（Ｗ－Ｂ）／ΔＬ$_1$＊（Ｗ－Ｂ）≧０．８５　（１）

[請求項2] 以下の条件(ｉ)、又は(ｉｉ)のいずれかを満たす、請求項１に記載のジルコニア仮焼体。

(ｉ) 前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニアを含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤である；又は

(ｉｉ) 前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含む。

[請求項3] 前記安定化剤が、イットリア（Y_2O_3）である、請求項１又は２に記載のジルコニア仮焼体。

[請求項4] 以下の条件（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）、又は（Ａ－６）のいずれかを満たす、請求項３に記載のジルコニア仮焼体。

（Ａ－１）前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、正方晶系であるジルコニアとを含み、前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、前記正方晶系の含有率が１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－２）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアを含み、（Ａ－１）に該当せず、前記正方晶系の含有率が１０％以上であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－３）前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、かつ前記単斜晶系の含有率が５５％以上であり、かつ前記立方晶系の含有率が１５％以上である；

（Ａ－４）前記ジルコニアが、単斜晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアを含み、（Ａ－３）に該当せず、かつ前記立方晶系の含有率が１５％以上である；

（Ａ－５）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、前記正方晶系の含有率が５％以上５０％未満であり、前記立方晶系の含有率が５０％以上９５％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである；

（Ａ－６）前記ジルコニアが、正方晶系であるジルコニアと、立方晶系であるジルコニアとを含み、

（Ａ－５）に該当せず、前記立方晶系の含有率が１０％以上５０％未満であり、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアである。

前記（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）、（Ａ－５）、又は（Ａ－６）における正方晶系、立方晶系、及び単斜晶系の含有率は、それぞれ以下の式から算出される。

正方晶率f_t（％）＝I_t／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　（２－１）

立方晶率f_c（％）＝I_c／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　（２－２）

単斜晶率f_m（％）＝I_m／（I_m＋I_t＋I_c＋I_y）×１００　（２－３）

（式中、f_mは単斜晶率（％）、f_tは正方晶率（％）、f_cは立方晶率（％）を表し、ＸＲＤ測定において、I_mは単斜晶系のメインピークのピークトップが現れる2θ＝２８．２°付近のピークの面積強度を

表し、I_tは正方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．２°付近のピークの面積強度を表し、I_cは立方晶系のメインピークのピークトップが現れる２θ＝３０．１°付近のピークの面積強度を表し、I_yは、未固溶イットリアのメインピークのピークトップが現れる２θ＝２９．２°付近のピークの面積強度を表す。）

[請求項5] イットリウム元素分布の標準偏差が、２ｍｏｌ％以上２１ｍｏｌ％未満である、請求項３又は４に記載のジルコニア仮焼体。

[請求項6] 前記条件（Ａ－１）又は（Ａ－２）を満たし、ジルコニアに固溶していないイットリアの割合が、１～２５％である、請求項４又は５に記載のジルコニア仮焼体。

[請求項7] 前記条件（Ａ－３）又は（Ａ－４）を満たし、かつ前記イットリアの一部がジルコニアに固溶していないイットリアであり、前記ジルコニアに固溶していないイットリアの割合が、１～１５％である、請求項４又は５に記載のジルコニア仮焼体。

[請求項8] 前記安定化剤の含有率が、ジルコニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対して、２～９ｍｏｌ％である、請求項１～７のいずれか１項に記載のジルコニア仮焼体。

[請求項9] 密度が、３．６ｇ／ｃｍ^{3}以下である、請求項１～８のいずれか１項に記載のジルコニア仮焼体。

[請求項10] 平均一次粒子径が、４０～１１０ｎｍである、請求項１～９のいずれか１項に記載のジルコニア仮焼体。

[請求項11] ジルコニア及びジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含有するジルコニア組成物であって、

前記ジルコニア組成物を１５５０℃で１２０分焼結して作製された第１の焼結体に係るΔL_1＊（Ｗ－Ｂ）と、１５５０℃で１０分焼結して作製された第２の焼結体に係るΔL_2＊（Ｗ－Ｂ）とを比較したとき、下記式（１）を満たすジルコニア組成物。

$$\Delta L_2 * (W-B) / \Delta L_1 * (W-B) \geqq 0.85 \quad (1)$$

[請求項12] 以下の条件(i)、又は(ii)のいずれかを満たす、請求項１１に記載のジルコニア組成物。

(i)前記ジルコニアが正方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）を含み、前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤粉末である；又は

(ii)前記ジルコニアが単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）と、立方晶系であるジルコニア粉末（Ｃ）とを含む。

[請求項13] 前記条件(i)を満たし、さらに単斜晶系であるジルコニア粉末（Ｍ）を含む、請求項１２に記載のジルコニア組成物。

[請求項14] 前記ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｍ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８５．０質量％：１５．０質量％～９９．８質量％：０．２質量％である、請求項１３に記載のジルコニア組成物。

[請求項15] 前記ジルコニア粉末（Ｍ）が、ジルコニア粉末（Ｔ）とジルコニア粉末（Ｍ）の合計質量において、０～８５質量％である、請求項１３又は１４に記載のジルコニア組成物。

[請求項16] 前記ジルコニア粉末（Ｔ）が、固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含み、前記固溶した安定化剤の含有率が、ジルコニアと安定化剤の合計ｍｏｌに対して、２～４ｍｏｌ％である、請求項１２～１５のいずれか一項に記載のジルコニア組成物。

[請求項17] 前記条件(ii)を満たし、さらに前記安定化剤の一部がジルコニアに固溶していない安定化剤である、請求項１２に記載のジルコニア組成物。

[請求項18] 前記ジルコニア粉末（Ｍ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８５．０質量％：１５．０質量％～１００質量％：０質量％である、請求項１２又は１７に記載のジルコニア組成物。

[請求項19] 前記ジルコニア粉末（Ｃ）が、前記ジルコニア粉末（Ｍ）と前記ジ

ルコニア粉末（Ｃ）の合計質量において、１５．０～９５．０質量％である、請求項１２、１７又は１８に記載のジルコニア組成物。

[請求項20] 前記ジルコニア粉末（Ｍ）における安定化剤の含有率が、ジルコニア粉末（Ｍ）と安定化剤の合計ｍｏｌに対して、０～１ｍｏｌ％である、請求項１２、１７～１９のいずれか一項に記載のジルコニア組成物。

[請求項21] 前記ジルコニア粉末（Ｃ）が、固溶したジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含み、前記固溶した安定化剤の含有率が、前記ジルコニア粉末（Ｃ）と安定化剤の合計ｍｏｌに対して、５ｍｏｌ％以上１５ｍｏｌ％以下である、請求項１２、１７～２０のいずれか一項に記載のジルコニア組成物。

[請求項22] 前記条件(i)を満たし、さらに立方晶系であるジルコニア粉末（Ｔ）を含み、ジルコニア粉末（Ｔ）及び前記ジルコニア粉末（Ｃ）の合計質量と、安定化剤粉末の質量との割合が、８８．０質量％：１２．０質量％～９９．９９９質量％：０．００１質量％である、請求項１２に記載のジルコニア組成物。

[請求項23] 前記ジルコニア粉末（Ｔ）、ジルコニア粉末（Ｃ）及びジルコニア粉末（Ｍ）の平均一次粒子径（ｒ１）が、４０～１１０ｎｍである、請求項１１～２２のいずれか一項に記載のジルコニア組成物。

[請求項24] 請求項１１～２３に記載のジルコニア組成物をジルコニア粒子同士が焼結に至らない程度に焼成する、ジルコニア仮焼体の製造方法。

[請求項25] 請求項１～１０に記載のジルコニア仮焼体を焼結する、ジルコニア焼結体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/039628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/486(2006.01)i; ***A61C 13/083***(2006.01)i; ***A61K 6/818***(2020.01)i; ***A61K 6/824***(2020.01)i; ***A61L 27/10***(2006.01)i; ***C01G 25/00***(2006.01)i; ***C01G 25/02***(2006.01)i
FI: C04B35/486; C01G25/02; A61L27/10; A61K6/818; C01G25/00; A61C13/083; A61K6/824

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)

C04B35/486; A61C13/083; A61K6/818; A61K6/824; A61L27/10; C01G25/00; C01G25/02

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2022-162005 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 21 October 2022 (2022-10-21) paragraphs [0011], [0012], [0136]-[0153]	1-16, 18-19, 22-25
A		17, 20-21
A	WO 2020/179876 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 10 September 2020 (2020-09-10) entire text	1-25
A	WO 2020/179877 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 10 September 2020 (2020-09-10) entire text	1-25
P, X	WO 2023/120674 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 29 June 2023 (2023-06-29) paragraphs [0147]-[0185]	1-8, 10-11, 24-25
P, A		9, 12-23

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 December 2023	**09 January 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/039628

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-162005 A	21 October 2022	US 2020/0317581 A1 paragraphs [0011]-[0013], [0086], [0087], [0163]-[0176] WO 2018/056330 A1 EP 3517518 A1 CN 109689593 A KR 10-2019-0047701 A	
WO 2020/179876 A1	10 September 2020	US 2022/0153649 A1 entire text EP 3936490 A1 CN 113490653 A KR 10-2021-0129198 A	
WO 2020/179877 A1	10 September 2020	US 2022/0135486 A1 entire text EP 3936081 A1 CN 113490468 A KR 10-2021-0133275 A	
WO 2023/120674 A1	29 June 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/039628

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/486(2006.01)i; A61C 13/083(2006.01)i; A61K 6/818(2020.01)i; A61K 6/824(2020.01)i; A61L 27/10(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; C01G 25/02(2006.01)i
FI: C04B35/486; C01G25/02; A61L27/10; A61K6/818; C01G25/00; A61C13/083; A61K6/824

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））

C04B35/486; A61C13/083; A61K6/818; A61K6/824; A61L27/10; C01G25/00; C01G25/02

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　１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２３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	JP 2022-162005 A (クラレノリタケデンタル株式会社) 21.10.2022 (2022-10-21) 段落[0011]-[0012],[0136]-[0153]	1-16,18-19,22-25
A		17,20-21
A	WO 2020/179876 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 10.09.2020 (2020-09-10) 全文	1-25
A	WO 2020/179877 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 10.09.2020 (2020-09-10) 全文	1-25
P, X	WO 2023/120674 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 29.06.2023 (2023-06-29) [0147]-[0185]	1-8,10-11,24-25
P, A		9,12-23

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
20.12.2023	09.01.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
田中　永一　4T 9539
電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/039628

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-162005 A	21.10.2022	US 2020/0317581 A1 [0011]-[0013],[0086]-[0087],[0163]-[0176] WO 2018/056330 A1 EP 3517518 A1 CN 109689593 A KR 10-2019-0047701 A	
WO 2020/179876 A1	10.09.2020	US 2022/0153649 A1 whole document EP 3936490 A1 CN 113490653 A KR 10-2021-0129198 A	
WO 2020/179877 A1	10.09.2020	US 2022/0135486 A1 whole document EP 3936081 A1 CN 113490468 A KR 10-2021-0133275 A	
WO 2023/120674 A1	29.06.2023	（ファミリーなし）	