

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-18409

(P2022-18409A)

(43)公開日 令和4年1月27日(2022.1.27)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/634 (2006.01)	C 0 4 B 35/634	4 J 0 0 2
C 0 4 B 35/626 (2006.01)	C 0 4 B 35/634 1 6 0	
C 0 4 B 35/505 (2006.01)	C 0 4 B 35/626 9 5 0	
C 0 8 L 29/04 (2006.01)	C 0 4 B 35/505	
C 0 8 L 29/14 (2006.01)	C 0 8 L 29/04 A	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全14頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2020-121496(P2020-121496)	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(22)出願日	令和2年7月15日(2020.7.15)	(74)代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一
		(74)代理人	100107319 弁理士 松島 鉄男
		(74)代理人	100125380 弁理士 中村 綾子
		(74)代理人	100142996 弁理士 森本 聡二
		(74)代理人	100166268 弁理士 田中 祐
		(74)代理人	100170379 弁理士 徳本 浩一
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 透明セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い透過率を持ちかつ面内全域で均一な挿入損失を持つ気泡欠陥のない透明セラミックスの製造方法。

【解決手段】 透明セラミックスの製造方法であって、
 バインダーと、任意選択的に分散剤と、可塑剤とを含む候補組成物を得る工程と、
 前記候補組成物を溶媒に溶解した後、含溶媒量を0.1質量%以下まで低下させ、ガラス転移点を測定する工程と、
 当該ガラス転移点が25以上であって60以下である候補組成物を有機添加剤組成物として選定する工程と、
 前記選定する工程において得られた組成にて、前記バインダーと、任意選択的に分散剤と、可塑剤とを含む有機添加剤組成物を調製する工程と、
 金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と、前記有機添加剤組成物とを粉碎して粉碎混合物を得る工程と、
 前記粉碎混合物を顆粒化する工程と、
 前記顆粒化された混合物を焼結して焼結体を得る工程と、
 前記焼結体を加圧する工程と
 を含む方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明セラミックスの製造方法であって、
 バインダーと、任意選択的に分散剤と、可塑剤とを含む候補組成物を得る工程と、
 前記候補組成物を溶媒に溶解した後、含溶媒量を 0.1 質量% 以下まで低下させ、ガラス
 転移点を測定する工程と、
 当該ガラス転移点が 25 以上であって 60 以下である候補組成物を有機添加剤組成物
 として選定する工程と、
 前記選定する工程において得られた組成にて、前記バインダーと、任意選択的に分散剤と
 、可塑剤とを含む有機添加剤組成物を調製する工程と、
 金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と、前記有機添加剤組成物とを粉砕して粉砕混
 合物を得る工程と、
 前記粉砕混合物を顆粒化する工程と、
 前記顆粒化された混合物を焼結して焼結体を得る工程と、
 前記焼結体を加圧する工程と
 を含む方法。

10

【請求項 2】

前記選定する工程において、ガラス転移点が 30 以上 55 以下である請求項 1 に記載
 の方法。

【請求項 3】

前記バインダーが、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルブチラールから選択される一
 種類以上の繰り返し単位を含む共重合体を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記分散剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤から選択される、請求項 1
 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記可塑剤が、グリセリン、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコールから選択
 される一 종류以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記透明セラミックスが、光学用途である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 7】

(i) 有機添加剤組成物と、
 (i i) 金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と
 を含む顆粒体であって、
 前記有機添加剤組成物が、バインダーと、任意選択的に、分散剤と、可塑剤とを含み、当
 該有機添加剤組成物を溶媒に溶解し、含溶媒量を 0.1 質量% 以下まで低下させて測定し
 た場合のガラス転移温度が 25 以上であって 60 以下である、顆粒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視および赤外域において透光性を有する透明セラミックス、特に光学用途に
 おいて蛍光体、光学レンズ、磁気光学素子に利用される透明セラミックスを製造するにあ
 たり、気泡系光学欠陥の存在しない透明セラミックス製造のための方法、並びに当該方法
 において中間体として製造され、透明セラミックスの原料として使用可能な顆粒体に関す
 る。

40

【背景技術】

【0002】

セラミックスは古くはタイルや陶磁器、近年では圧電素子や超電導素子、透明セラミック
 ス体といったファインセラミックスまで幅広く製造され、様々な産業、実生活において重
 要な材料である。

50

【 0 0 0 3 】

種々あるセラミックスの中で、透明セラミックスは1990年代にレーザー発振が報告されて以来、開発が加速されるようになった。透明セラミックスの主な用途は、レーザー材料、光学レンズ、蛍光体、光学磁気素子などである。透明セラミックスに求められる特性は、高い透過率を有すること、目に見える気泡などの光学欠陥が存在しないことである。特に後者の光学欠陥が存在すると、例えばレーザー品質を低下させる要因となりうるため、光学欠陥を皆無にすることが求められている。

【 0 0 0 4 】

さて、透明セラミックスに限らず、一般的なセラミックスの製造方法には乾式法と湿式法に大別される。乾式法は、原料粉にバインダーや各種添加剤を分散媒とともに混ぜてスラリー状にし、それをスプレードライなどの手法によって乾燥顆粒となったものを金型に充填し、外圧をかけることで成型する方法である。一方、湿式法は、原料粉にバインダーや各種添加剤を分散媒とともに混ぜてスラリー状にし、そのスラリーを石膏などの型に移して分散媒を取り除いて成型する方法である。一般的には湿式法は少量多品種の生産に優れ、乾式法は大量生産に優れている。工業的な生産性の観点から、一般的にセラミックスは乾式法で作られることが多い。

10

【 0 0 0 5 】

乾式法の問題点としては、顆粒を金型に充填して成型するため、顆粒と顆粒との間に隙間ができやすく、気泡欠陥が発生しやすいことである。成型において発生した気泡は、成型・焼結後も残存し、得られた透明セラミックスにおいて、目に見える光学欠陥として残ってしまう。そのため、如何にして成型の段階で気泡欠陥をなくすかが重要となる。

20

【 0 0 0 6 】

上記乾式法の問題を解決する一つの手段が、粉末をスラリー化する際に混ぜる有機添加剤を検討することである。例えば有機バインダーは、顆粒の潰れ性を向上させることで顆粒間の隙間を押しつぶすと同時に成型体の保形性を高める効果がある。また、分散剤はスラリーの安定性を高めることができる。これらの有機添加剤はセラミックスを安定に製造するためには必須のものとなるが、逆に選定を間違えると劣悪な製品となってしまう。つまりセラミックスの品質を決定する要因として有機添加剤は大きな割合を示しており、どの有機添加剤を用いるかは試行錯誤し、徐々に決めていくしかなかった。

【 0 0 0 7 】

顆粒に二種類のバインダーをある特定の比率の範囲で混合することにより、所定の物性を持つセラミックス顆粒を提供する技術が知られている（例えば、特許文献1を参照）。また、ポリビニルアルコール系重合体ブロックと、イオン性基を有するエチレン性不飽和モノマーに由来する重合体ブロックを有するブロック共重合体からなるセラミックス成形用バインダーを用いる技術が知られている（例えば、特許文献2を参照）。

30

【 0 0 0 8 】

顆粒の硬さによって透明セラミックスの透光性が変化することが知られている（例えば、特許文献3を参照）。具体的には、特許文献3は、顆粒の圧壊強度が0.3MPa以上6.0MPa以下であると、透明性に優れたセラミックスの製造に好ましいことを開示している。そして、圧壊強度が0.3MPa未満では顆粒内部の空壁が多く、気泡が残りやすいのに対し、圧壊強度が6.0MPaより大きいと圧壊できずに顆粒間空壁を潰せないためとしている。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 2 0 7 6 7 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 2 3 3 6 7 8 号 公 報

【 特許文献 3 】 国際公開 W O 2 0 1 6 / 0 2 1 3 4 6 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

【 0 0 1 0 】

特許文献 1 に記載された技術においては特定のバインダーを二種類用いることが必須であり、製造工程が煩雑になるおそれがある。特許文献 2 に記載された技術においては特定のブロック共重合体の使用が必須であるが、このようなブロック共重合体は製造コストが高くなることが予測される。このため、有機添加剤のコストを抑える観点からは好ましくなく、単純なポリマー構造で目的の物性を得ることが求められる。特許文献 3 ではボールミル混合の時間を変えて顆粒圧壊強度を制御しており、有機添加剤による影響を考慮していない。

【 0 0 1 1 】

本発明は上記を鑑み、有機添加剤の組成を選定する工程を備えた、高い透過率を持ちかつ面内全域で均一な挿入損失を持つ気泡欠陥のない透明セラミックスを製造するための方法を提供する。また、当該方法において中間体として製造され、透明セラミックスの原料として使用可能な顆粒体を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、一実施形態によれば、透明セラミックスの製造方法であって、バインダーと、任意選択的に分散剤と、可塑剤とを含む候補組成物を得る工程と、前記候補組成物を溶媒に溶解した後、含溶媒量を 0.1 質量% 以下まで低下させ、ガラス転移点を測定する工程と、当該ガラス転移点が 25 以上であって 60 以下である候補組成物を有機添加剤組成物として選定する工程と、前記選定する工程において得られた組成にて、前記バインダーと、任意選択的に分散剤と、可塑剤とを含む有機添加剤組成物を調製する工程と、金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と、前記有機添加剤組成物とを粉碎して粉碎混合物を得る工程と、前記粉碎混合物を顆粒化する工程と、前記顆粒化された混合物を焼結して焼結体を得る工程と、前記焼結体を加圧する工程とを含む方法に関する。

20

【 0 0 1 3 】

本発明は、別の局面によれば、顆粒体であって、
(i) 有機添加剤組成物と、
(i i) 金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と
を含み、前記有機添加剤組成物が、バインダーと、任意選択的に、分散剤と、可塑剤とを含み、当該有機添加剤組成物を溶媒に溶解し、含溶媒量を 0.1 質量% 以下まで低下させて測定した場合のガラス転移温度が 25 以上であって 60 以下である、顆粒体に関する。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施の形態によって限定されるものではない。

40

【 0 0 1 5 】

[第 1 実施形態：透明セラミックスの製造方法]

本発明は第 1 実施形態によれば、透明セラミックスの製造方法であって、以下の工程 (1) ~ (8) を含む。

(1) バインダーと、任意選択的に、分散剤と、可塑剤とを含む有機添加剤組成物の候補組成物を得る工程

(2) 前記候補組成物を溶媒に溶解した後、含溶媒量を 0.1 質量% 以下まで低下させ、ガラス転移点を測定する工程

(3) 当該ガラス転移点が 25 以上であって 60 以下である候補組成物を有機添加剤

50

組成物として選定する工程

(4) 前記選定する工程において得られた組成にて、前記バインダーと、任意選択的に分散剤と、可塑剤とを含む有機添加剤組成物を調製する工程

(5) 金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と、前記有機添加剤組成物とを粉碎して粉碎混合物を得る工程

(6) 前記粉碎混合物を顆粒化する工程

(7) 前記顆粒化された混合物を焼結して焼結体を得る工程

(8) 前記焼結体を加圧する工程

任意選択的に、工程(8)に次いで、工程(9)光学研磨工程を実施することができる。

【0016】

本発明の第1実施形態に係る製造方法により製造される透明セラミックスとは、可視及び赤外域において透光性を有するセラミックスをいい、可視及び赤外域において、好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上の透過性を有するセラミックスをいう。これらの透明セラミックスは、好ましくは光学用途に用いられるものであって、蛍光体、光学レンズ、磁気光学素子などとして用いられるものであってよいが、それらには限定されない。光学用途に用いられる透明セラミックスは、30 μ mから1000 μ m程度の気泡欠陥がなく、光学面の平面度が $\lambda/8$ 以下であり、好ましくは $\lambda/10$ 以下といった特性を備えるものであることが好ましい。また、本実施形態に係る製造方法の工程(1)~(3)により選定され、工程(4)により調製される有機添加剤組成物は、透明セラミックスの製造において使用される、1または2種以上の有機添加剤を含む組成物である。1または2種以上の有機添加剤には、バインダー、可塑剤、分散剤が含まれうる。有機添加剤組成物が透明セラミックスの製造において使用されるとは、詳細には、乾式法による透明セラミックスの製造において、原料となる金属酸化物粉に添加して、スラリーを形成する際に用いられることをいう。

【0017】

(1) 有機添加剤組成物の候補組成物を得る工程

はじめに、有機添加剤組成物の候補組成物を得る工程では、有機添加剤組成物の候補組成物を決定する。有機添加剤組成物は、バインダーを必須の成分とし、任意選択的に、分散剤と、可塑剤とを含んでもよい。

【0018】

バインダーは、高分子化合物であってよく、主鎖が、芳香環や、炭素-炭素二重結合を含まない単結合の炭素鎖を有する構造であることが好ましい。不飽和度の高いポリマー構造だと、脱脂時に有機物が燃焼しきらずに残存し、結果としてセラミックスの透明性に影響を与えるおそれがあるためである。また、高分子化合物を構成する元素は、炭素、水素、酸素、窒素を主成分とし、好ましくは炭素、水素、酸素、窒素からなる。硫黄などの難燃性物質は含まれないことが望ましい。高分子化合物の重合度は特に限定されないが、取り扱いの容易さという観点から、200以上10000以下が好ましく、200以上2000以下がさらに好ましい。このようなバインダーとしては、一般的にバインダーとして市販されている高分子化合物を用いることができる。

【0019】

好ましいバインダーの例としては、ビニル系樹脂、セルロース誘導体、アクリル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂が挙げられる。ビニル系樹脂としては、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルブチラールから選択される一種以上を繰り返す単位を含む共重合体が好ましい。さらに具体的には、好ましいバインダーは、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルブチラールを主成分とするビニルブチラール-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体であってよいが、これらには限定されない。

【0020】

有機添加剤組成物に含まれるバインダーは、場合により、1種であってもよく、2種以上であってもよい。簡便性の観点からは、バインダーは1種のみからなることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

可塑剤は、バインダーを構成する高分子化合物のガラス転移点を下げることができる添加剤である。可塑剤もまた、主鎖が、芳香環や、炭素 - 炭素二重結合を含まない単結合の炭素鎖を有する構造を備える高分子化合物であることが好ましい。また、高分子化合物を構成する元素は、炭素、水素、酸素、窒素を主成分とし、好ましくは炭素、水素、酸素、窒素からなる。硫黄などの難燃焼性物質は含まれないことが望ましい。このような可塑剤としては、一般的に可塑剤として市販されている高分子化合物を用いることができる。可塑剤は、ポリオキシエチレン系化合物であってよく、例えば、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系化合物であってよい。また、フタル酸エステル結合、リン酸エステル結合、クエン酸エステル結合を有する高分子であってよく、分子内にC - O - Cの結合を有する高分子であってよい。有機添加剤組成物に含まれる可塑剤は、場合により、1種であってよく、2種以上であってよい。

10

【0022】

分散剤は、スラリー中の粒子の分散性を保持し、凝集を防ぐために用いられる添加剤である。分散剤は、分散性保持、凝集防止機能がある化合物であれば、高分子化合物であっても低分子化合物であってもよい。高分子化合物からなる分散剤としては、主鎖が、芳香環や、炭素 - 炭素二重結合を含まない単結合の炭素鎖を有する構造を備える高分子化合物であることが好ましい。また、高分子化合物を構成する元素は、炭素、水素、酸素、窒素を主成分とし、好ましくは炭素、水素、酸素、窒素からなる。硫黄などの難燃焼性物質は含まれないことが望ましい。このような分散剤としては、一般的に分散剤として市販されている高分子化合物を用いることができる。高分子化合物の好ましい分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系化合物が挙げられ、OH基、スルホ基、リン酸基が含まれている高分子材料であってもよいが、これらには限定されない。低分子化合物の好ましい分散剤としては、例えば、スルホン酸塩系分散剤、リン酸塩系分散剤であってよく、さらに具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。有機添加剤組成物に含まれる分散剤は、場合により、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

20

【0023】

本実施形態においては、本工程にて有機添加剤組成物の候補組成を決定した後、後続の工程において、特定の範囲のガラス転移点をもつ組成を選定する。したがって、候補組成物を選定するにあたって、有機添加剤組成物が特定のガラス転移点をもつように、バインダーに対し、可塑剤及び/または分散剤の種類及び量を決定する。バインダーのガラス転移点は、バインダーの主鎖構造と側鎖の官能基間の相互作用によって決定される。例えば、エチレン骨格の主鎖構造を持つバインダー分子は、炭素 - 炭素結合での回転運動が阻害されないため、ガラス転移点は低くなる。一方、ベンゼンやシクロヘキサン骨格を有するバインダー分子は、主鎖の動きが制限されてしまうため、ガラス転移点は高くなる。またバインダー分子の側鎖の官能基に、例えば水酸基が存在すると、他の水酸基とポリマー内あるいはポリマー間で水素結合を形成し、ポリマーの動きを制限するのでガラス転移点は高くなる。つまりガラス転移点はバインダー自体の分子構造によって決まる。有機添加剤組成物が、バインダー以外の成分を含む場合、有機添加剤組成物のガラス転移点は他の成分によっても影響される。例えばポリビニルアルコールからなるバインダーに、可塑剤であるグリセリンを添加することで、ガラス転移点は低くなる。可塑剤は、ポリマー側鎖の相互採用を分断する働きがあり、側鎖の自由度が解除されるため、組成物のガラス転移点を低下させる。なお、有機添加剤組成物に含まれる各有機添加剤の効果は、一つの添加剤に対して一つの効果というわけではなく、複数の効果を持つ場合がある。例えばポリオキシエチレン系の添加剤は、スラリーの安定性を保つ分散剤としての効果とバインダーを柔軟化する可塑剤としての効果がある。

30

40

【0024】

本工程では、バインダーを必須とし、任意選択的に分散剤、可塑剤を含む有機添加剤組成

50

物の候補組成を適宜決定した後、各成分を混合して候補組成物を調製する。なお、有機添加剤組成物には、溶媒を含めることもでき、この溶媒は、次工程(2)で用いられる溶媒と同様であってよい。

【0025】

(2) ガラス転移点を測定する工程

本工程では、候補組成物を溶媒に溶解した後、含溶媒量を低下させ、ガラス転移点を測定する。溶媒は、バインダー、及び存在する場合には可塑剤及び分散剤を溶解することができ、加熱除去可能な溶媒であれば特に限定されない。例えば、エタノール、メタノール、プロピルアルコール、アセトン、純水、およびこれらの混合溶媒を用いることができるが、特定の溶媒には限定されない。有機添加剤組成物に含まれる溶媒は、場合により、1

10

【0026】

含溶媒量の低下は、溶媒に溶解した候補組成物を加熱・乾燥することにより実施する。加熱条件は、使用する溶媒の揮発温度により適宜決定することができる。また、必要に応じて、防爆型乾燥機を用いることができるが、加熱・乾燥の条件及び装置は特に限定されない。例えば、溶媒に溶解した候補組成物を、約70程度の乾燥機に約24時間程度入れることにより、加熱乾燥することができるが、特定の条件には限定されない。本工程により、フィルム状物質または糊状物質を得ることができる。特に、乾燥後のフィルム状物質または糊状物質全体における含溶媒量が、0.1質量%以下となるまで乾燥することが好ましい。残留溶媒は、ガラス転移点の測定に影響を及ぼすためである。含溶媒量は、溶解時の溶媒質量と、フィルム状物質または糊状物質を加熱、乾燥した後の質量測定、例えば、70の乾燥機に24時間入れた後の質量測定により得ることができる。

20

【0027】

次いで、含溶媒量が上記所定量以下まで低下した候補組成物のガラス転移点を測定する。ガラス転移点の測定は、市販のTG/DTA装置あるいはDSC装置を用いて実施することができる。DTAあるいはDSC曲線で見られる吸熱反応の最大傾斜温度をガラス転移点とする。

【0028】

(3) 有機添加剤組成物として選定する工程

本工程では、当該ガラス転移点が25以上であって60以下である候補組成物を、透明セラミックスの製造工程において用いる有機添加剤組成物として選定する。一方、ガラス転移点が25未満の場合や、60を超える場合には、当該候補組成物は本発明の観点からは有機添加剤組成物に適さないと判断することができる。ガラス転移点が35以上55以下である候補組成物を選定することがより好ましい。当該範囲のガラス転移点をもつ有機添加剤組成物を用いることにより、面内均一性が高い透明セラミックスを得ることができる。

30

【0029】

理論に拘束される意図はないが、この理由は以下のように推測される。すなわち、一般的に乾式加圧成型に有利な顆粒体は、プレス時に簡単には潰れないくらいの硬さはあるが、最終的に成型段階では潰れる状態が好ましい。プレス初期では圧力をかけることにより、粉が細密充填構造に近く配列する方が顆粒体間の空間が小さくなるため、ある程度の硬さが必要となる。一方、細密充填構造でも顆粒体間の隙間は存在しているが、最終的に潰れない限りその隙間は埋まらない。つまり硬すぎず柔らかすぎずの顆粒体が好ましいが、この顆粒体の好ましい硬さを達成する方法として、上記範囲のガラス転移点を有する有機添加剤の組成が必要であると考えられる。

40

【0030】

(4) 有機添加物組成物を調製する工程

本工程では、工程(3)において選定された組成にて、バインダーと、任意選択的に分散剤と、可塑剤と含む有機添加物組成物を調製する。有機添加物組成物の調製は、選定された成分を混合することにより実施することができる。

50

【0031】

工程(1)～(4)を経て得られた有機添加剤組成物は、溶媒に溶解させた後、含溶媒量を所定量まで低下させた際のガラス転移点が所定の範囲にあり、このような有機添加剤を用いることで、気泡や欠陥のなく、面内均一性の高い透明セラミックスを製造することができる。

【0032】

以上の工程(1)～(4)は、透明セラミックスの製造方法の一部であるが、有機添加剤組成物の製造方法ともいうことができる。同様に、工程(1)～(3)は有機添加剤組成物の組成を選定するための方法ともいうことができる。したがって、本発明はまた、有機添加剤組成物の製造方法並びに有機添加剤組成物の組成を選定する方法をも提供する。

10

【0033】

得られた有機添加剤組成物は、透明セラミックスの製造において使用される有機添加剤組成物であって、バインダーと、任意選択的に、分散剤と、可塑剤とを含み、含溶媒量を0.1質量%以下まで低下させて測定した場合に25以上であって60以下のガラス転移点を有する。

【0034】

(5) 粉碎混合物を得る工程

本工程では、金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と、前記有機添加剤組成物とを粉碎する。金属酸化物粉末は、焼結により立方晶の金属酸化物(立方晶組成酸化物)となるものが好ましい。例えば、例えば1種又は複数種類の希土類酸化物を含む粉末、希土類酸化物とその他の金属酸化物とを含む粉末などが例示されるがそれらには限定されない。立方晶構造を取り透明性を示す代表的な金属酸化物としては、ガーネット型酸化物、C型酸化物、パイロクロア型酸化物などが挙げられる。正方晶系である酸化アルミニウム等も条件によっては透明化することが可能であるが、正方晶では結晶方位による屈折率差により、光散乱が発生してしまうため、光学用途に使用することができない。

20

【0035】

ガーネット型酸化物は、 $A_3B_5O_{12}$ (Aは、Y、Tb、Lu、Gd、La、Ce、Yb、Tm、Eu、Pr、Dy、Ho及びNdからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bは、Al、Ga及びScからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である)で表わされる複合酸化物であって、例えば $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)が挙げられる。C型(ピックスバイト型)酸化物は、Y、Tb、Lu、Yb、Tm、Ho、Dy、Ce、Gd、Eu、Pr及びNdからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素からなる酸化物であって、例えば Y_2O_3 が挙げられる。パイロクロア型酸化物は、 $A'_2B'_2O_7-z$ (A'は、Y、Tb、Lu、Gd、La、Ce、Yb、Tm、Eu、Pr、Dy、Ho及びNdからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、B'は、Zr、Hf、Ti、Sn、Ge及びSiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Zは0以上1以下の数である)で表わされる複合酸化物であって、例えば $La_2Z_2O_7$ が挙げられる。

30

【0036】

用いる金属酸化物粉末の仕様は、特に限定されないが、透明化が容易である100nm以下の一次粒子径が得られるものを用いることが好ましい。100nm以下の一次粒子径を得る方法としては、イオンの状態から徐々に結晶を成長させるボトムアップ方式と、1μm以上の大きな粒子から粉碎処理を行うトップダウン方式とあるが、どちらの手法を用いてもよい。

40

【0037】

粉碎混合物は、金属酸化物粉末と、工程(1)～(4)で選定・調製した有機添加剤組成物と、任意選択的に溶媒とを、一般的な方法で混合し、粉碎することで得ることができる。溶媒は後続の工程(6)、(7)にて、加熱及び/または燃焼除去可能な溶媒であればよく、工程(2)において使用した溶媒と同様であってよい。金属酸化物粉末に対する有機添加剤組成物の混合量は、金属酸化物粉末の質量を100質量部としたときに、有機添加剤組成物中のバインダーの質量が、0.5～2質量部であってよい。また、溶媒を混合

50

する場合、溶媒の混合量は、金属酸化物粉末の質量を100質量部としたときに、0～0.5質量部であってよい。バインダーの混合・粉碎は、湿式ボールミルや湿式ビーズミルのような湿式で行うことが好ましい。混合・粉碎は、孔径約20 μm のナイロンフィルターをスラリーが容易に通過するまで行うことが好ましい。これにより、スラリー状の粉碎混合物を得ることができる。

【0038】

(6) 顆粒化する工程

本工程では、工程(5)において得られた粉碎混合物に対し、スプレードライ処理を行って所定の大きさに顆粒化し、顆粒体を調製する。スプレードライ処理は従来公知の方法でよく、粉碎混合物をアトマイザー方式などのスプレードライヤにより溶媒(水または有機溶剤)の沸点以上に加熱させながら一定の処理速度で噴霧乾燥して顆粒体を得ることができる。顆粒体の平均粒子径は、100～500 μm 程度であってよいが、特に限定されない。顆粒体の平均粒子径とは、100個以上の顆粒体の最長直径と最短直径の平均値を光学顕微鏡にて計測する方法により測定された平均粒子径をいう。顆粒体は、金属酸化物粉末と、有機添加剤組成物とを含んでいる。溶媒は噴霧乾燥により加熱除去されており、顆粒体には実質的に含まれないが、一部残存していてもよい。

10

【0039】

(7) 焼結体を得る工程

本工程では、工程(6)において得られた顆粒体を成型し、脱脂し、焼結して、焼結体を得る。顆粒体の成型は、顆粒体を型に充填して一定方向から加圧するプレス工程や変形可能な防水容器に密閉収納して静水圧で加圧するCIP(Cold Isostatic Pressing)により実施することができる。成型後に得られる成型体の相対密度が50%以上60%以下となるように成型することが好ましい。

20

【0040】

成型体の脱脂は、有機添加剤組成物を構成する各有機添加剤を除去することが可能な条件で実施することができる。例えば、大気下で、有機添加剤組成物の構成成分を燃焼除去可能な400以上の温度で、15～30時間にわたって加熱することにより、成型体の脱脂を行うことができる。次いで、脱脂された成型体を焼結する。焼結は、真空、酸素または水素雰囲気下で、1200以上であって、1800以下程度の温度で、1～3時間にわたって行うことが好ましい。焼結のより詳細な温度、時間条件は、焼結後に得られる焼結体の相対密度が95%以上となるように決定することができる。

30

【0041】

(8) 焼結体を加圧する工程

本工程では、工程(7)において得られた焼結体を加圧し、透明セラミックスを得る。焼結体の加圧は、熱間等方圧プレス(HIP(Hot Isostatic Pressing))処理により実施することができる。加圧ガス媒体としては、アルゴン、窒素等の不活性ガス、又はAr-O₂、Ar-CO₂を用いることができる。加圧する圧力は、50～300MPaとすることができ、100～300MPaとすることが好ましい。印加圧力は市販のHIP装置で処理できる196MPa以下であると簡便であり、より好ましい。本工程により、透明セラミックス(透明立方晶組成酸化物焼結体)を得ることができる。

40

【0042】

(9) 光学研磨工程

焼結体を加圧する工程に次いで、任意選択的に、光学研磨を行う工程を含んでもよい。本工程では、工程(8)で得られた透明セラミックスについて、その光学的に利用する軸上にある両端面を光学研磨することが好ましい。このときの光学面の平面度は $\lambda/8$ 以下とすることが好ましく、 $\lambda/10$ 以下とすることが特に好ましい($\lambda = 633\text{nm}$ である)。なお、光学研磨された面に適宜反射防止膜を成膜することで光学損失を更に低減させることも可能である。光学平面度が $\lambda/8$ 以上だとビーム品質等が悪化し、光学用途に使用できない。光学平面度は透過波面や反射波面で測定することができる。

50

【0043】

工程(1)から(8)により、あるいは工程(1)から(9)により得られた透明セラミックスの品質は、気泡などの欠陥の有無により評価することができる。透明セラミックス内部の気泡等の欠陥の有無は、偏光顕微鏡で確認することが好ましい。具体的には、倍率5倍の対物レンズを用い、透明セラミックス全領域の内部を光学面より観察することができる。本発明に関連して問題となる顆粒間空壁に由来する気泡は、透明セラミックス内部では大きさが小さくても30 μ m以上となる。そのため、倍率の低い対物レンズでも十分に観測することができる。本実施形態により製造された透明セラミックスは、30 μ m以上であって1000 μ mの気泡が存在せず、透明セラミックスの全体にわたって透明性を確保しており、光学用途の部材として有用である。

10

【0044】

[第2実施形態：顆粒体]

本発明は第2実施形態によれば、顆粒体であって、

(i)有機添加剤組成物と、

(ii)金属酸化物粉末から形成された焼結用原料と

を含み、

前記有機添加剤組成物が、バインダーと、任意選択的に、分散剤と、可塑剤とを含み、当該有機添加剤組成物を溶媒に溶解し、含溶媒量を0.1質量%以下まで低下させて測定した場合のガラス転移温度が25以上であって60以下である、顆粒体に関する。

20

【0045】

本実施形態による顆粒体は、透明セラミックスの製造において中間体として製造され、加圧、焼結を経て透明セラミックスとなる。したがって、当該顆粒体は、透明セラミックスの材料ということもできる。本実施形態による顆粒体は、先の透明セラミックスの製造方法における工程(1)~(6)を実施することにより得ることができる。

【実施例】

【0046】

以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】

<実施例1~6、比較例1~6>

30

<ガラス転移点測定>

バインダーとして、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体(JMR-10L、日本酢ビ・ポバール株式会社製)をエタノールに溶かし、10質量%の濃度とした。得られたポリマー溶液に、可塑剤であるポリエチレングリコール(PEG200、関東化学株式会社製)またはグリセリン(関東化学社製)を、バインダーに対して0質量%から200質量%の範囲で添加した。十分に攪拌混合した後、80の防爆型乾燥機を用いてエタノール溶媒を除去した。得られたフィルム状ポリマー、あるいは糊状物質を、直径4mm、深さ2mmの白金パンに20.0mg充填し、TG/DTA分析装置を用いてガラス転移点を測定した。この時、参照物質として酸化アルミニウムを20.0mg用い、また測定温度は室温から500、昇温速度は15/分とし、大気雰囲気中で測定した。DTA曲線で確認できる吸熱反応のうち、ピークを持たず一段階DTA数値が下がる部分があり、その部分の最大傾斜温度をガラス転移点とした。なお、明確なガラス転移点が不明の場合は室温以下(25以下)とした。

40

【0048】

<透明セラミックスの製造>

C型希土類構造であるY₂O₃粉末(粒径1 μ m、純度99.9%、信越化学工業株式会社製)50gとエタノール(関東化学社製)120g、2mmジルコニアビーズ(株式会社ニッカトー製)600gを500mLポット中に秤量し、20時間ボールミル粉碎処理を行った。100nm程度の一次粒子径まで粉碎できたことを確認したら、粉末100質量部に対して1質量部のバインダー及びバインダーに対して指定量の可塑剤を入れ、さら

50

に4時間ボールミル混合した。得られたスラリーをアトマイザー方式のスプレードライ装置を用いて顆粒化し、平均顆粒径200 μm の顆粒体を得た。得られた顆粒体を一軸プレス成形により、6mm \times L15mmの円筒形に成型した。成型体は大気雰囲気下400 \pm 20時間の熱処理により脱脂し、その後1600 $^\circ\text{C}$ で2時間(昇温速度100 $^\circ\text{C}/\text{h}$)の真空焼結処理を行い、相対密度96%まで緻密化した。得られた焼結体はAr圧媒、198MPa、1720 $^\circ\text{C}$ 、2時間のHIP処理を施し、透明焼結体を得た。その後4mm \times L11mmとなるように研削加工を施し、両端面は $\lambda/8$ の光学研磨処理を施した。

【0049】

<気泡の確認方法>

得られた透明プラスチックの気泡の確認には偏光顕微鏡を用いた。倍率5倍の対物レンズを用い、透明セラミックス4mmの全範囲の内部に観測される気泡の数をカウントした。なお、ここで表現する気泡とは大きくて1000 μm 、小さくても30 μm 程度のものであった。透明セラミックスを構成する結晶粒の間に存在する1 μm 以下の小さな気泡は対象外とした。つまり、倍率5倍の対物レンズで観測可能な気泡のみをカウントした。なお、気泡量は、気泡の個数を透明焼結体の体積で除した値で表した。

【0050】

【表1】

	可塑剤種類	バインダー 可塑剤比率	ガラス転移 点	気泡量 個/ mm^3
実施例1	なし	100:0	49 $^\circ\text{C}$	0
実施例2	PEG200	100:0.1	46 $^\circ\text{C}$	0
実施例3	PEG200	100:1	41 $^\circ\text{C}$	0
比較例1	PEG200	100:50	室温以下	0.09
比較例2	PEG200	100:100	室温以下	0.13
比較例3	PEG200	100:200	室温以下	0.21
実施例4	グリセリン	100:0.1	47 $^\circ\text{C}$	0
実施例5	グリセリン	100:1	44 $^\circ\text{C}$	0
実施例6	グリセリン	100:10	34 $^\circ\text{C}$	0
比較例4	グリセリン	100:50	室温以下	0.06
比較例5	グリセリン	100:100	室温以下	0.14
比較例6	グリセリン	100:200	室温以下	0.24

【0051】

表1に、各種有機添加剤組成物のガラス転移点と、透明セラミックス内部の気泡量を示す。実施例1と比較して、可塑剤を添加した全有機添加剤組成物において、そのガラス転移点が低下していることが確認できる。しかし、バインダーと可塑剤との比率が100:50を超えると、ガラス転移点は室温以下となり、バインダーとしての機能が失われたことが分かる。一方、気泡量に関しては、ガラス転移点が室温以下の有機添加剤組成物を用いた場合には、透明セラミックス内部には気泡が発生したが、30 μm 以上のガラス転移点を有する有機添加剤組成物を用いた場合には、透明セラミックス内部に気泡は観測されなかった。

【0052】

<実施例7~9、比較例7~9>

バインダーを、ポリビニルブチラールを主成分とするビニルブチラール-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体(エスレックBL-5、積水化学株式会社製)、可塑剤をトリエチレングリコール(TEG、東京化成工業株式会社製)とした以外は、実施例1~6と同様に有機添加剤組成物のガラス転移点を測定し、それを用いて透明セラミックスを製造した。バインダーの添加量は実施例1と同じ、粉末に対して1質量%とした。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	可塑剤種類	バインダー 可塑剤比率	ガラス転移 点	気泡量 個/mm ³
実施例7	TEG	100:1	54℃	0
実施例8	TEG	100:5	50℃	0
実施例9	TEG	100:10	43℃	0
比較例7	なし	100:0	64℃	不透明
比較例8	TEG	100:0.1	61℃	0.03
比較例9	TEG	100:100	室温以下	0.10

10

【 0 0 5 4 】

表 2 に結果を示す。実施例 7 ~ 9 では、ガラス転移点が 60 以下の時に、気泡が観測されなかった。一方、可塑剤なしあるいは極少量、つまりガラス転移点が 60 を超えると、気泡が散見される結果となった。比較例 7 の不透明とは、部分的には透明だが顆粒と顆粒の隙間が不透明であり、全体的に透光性が得られなかったことを意味する。つまり顆粒が硬いために、細密充填後に顆粒が潰れず、そのまま残ってしまったと考えられる。一方比較例 9 では、可塑剤の量が多すぎて、ガラス転移点が下がりすぎてしまい、気泡が散見される結果となった。

20

【 0 0 5 5 】

< 実施例 10 ~ 12、比較例 10 ~ 11 >

分散剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤 (POE) (N1204、日本乳化剤株式会社製) を添加した以外は、実施例 1 と同様にガラス転移点を測定し、また透明セラミックスを製造した。なお、分散剤は、分散性を維持するために可塑剤よりも多く仕込む必要がある。

【 0 0 5 6 】

【表 3】

	分散剤種類	バインダー 分散剤比率	ガラス転移点	気泡量 個/mm ³
実施例10	POE	100:20	44℃	0
実施例11	POE	100:50	41℃	0
実施例12	POE	100:100	35℃	0
比較例10	POE	100:200	室温以下	0.14
比較例11	POE	100:300	室温以下	0.21

30

【 0 0 5 7 】

表 3 に結果を示す。実施例 10 ~ 12 では、分散剤の量は可塑剤と比較して多いものの、ガラス転移点は 30 以上となったため気泡は観測されなかった。一方、分散剤の量が多い組成物は、ガラス転移点が室温以下となり、バインダーとしての機能が失われ、気泡が観測される結果となった。

40

【 0 0 5 8 】

< 実施例 13 ~ 15、比較例 12 ~ 14 >

分散剤として POE、可塑剤として PEG 200 を両方加えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、ガラス転移点を測定し、透明セラミックスを製造した。

【 0 0 5 9 】

50

【表 4】

	分散剤種類	可塑剤種類	バインダー 分散剤 可塑剤比率	ガラス転移点	気泡量 個/mm ³
実施例13	POE	PEG200	100:20:0.1	44℃	0
実施例14	POE	PEG200	100:20:1	36℃	0
実施例15	POE	PEG200	100:50:0.1	38℃	0
比較例12	POE	PEG200	100:50:10	室温以下	0.09
比較例13	POE	PEG200	100:100:0.1	室温以下	0.13
比較例14	POE	PEG200	100:20:50	室温以下	0.18

10

【0060】

表4に結果を示す。実施例13～15から、バインダーに可塑剤と分散剤を両方添加した場合も、ガラス転移点が室温以上となれば、気泡は全く観測されなかった。一方、比較例12～14より、分散剤、あるいは可塑剤のどちらか一方でも多量に入れすぎて、ガラス転移点が室温以下となった場合は、気泡が散見される結果となった。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
<i>C 0 8 L 31/04 (2006.01)</i>	C 0 8 L 29/14	
<i>C 0 8 L 71/02 (2006.01)</i>	C 0 8 L 31/04	A
<i>C 0 8 K 5/053(2006.01)</i>	C 0 8 L 71/02	
<i>C 0 8 K 5/06 (2006.01)</i>	C 0 8 K 5/053	
	C 0 8 K 5/06	

(74)代理人 100096769
弁理士 有原 幸一

(72)発明者 田中 恵多
群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

Fターム (参考) 4J002 BE021 BE061 BF021 CH022 DE097 EC056 ED036 FD025 FD202 GJ00