(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
2020年8月20日(20.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/166565 A1

(51) 国際特許分類:
F27D 3/12 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
C04B 41/89 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/005150

(22) 国際出願日： 2020年2月10日(10.02.2020)

(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 2019-024685 2019年2月14日(14.02.2019) JP

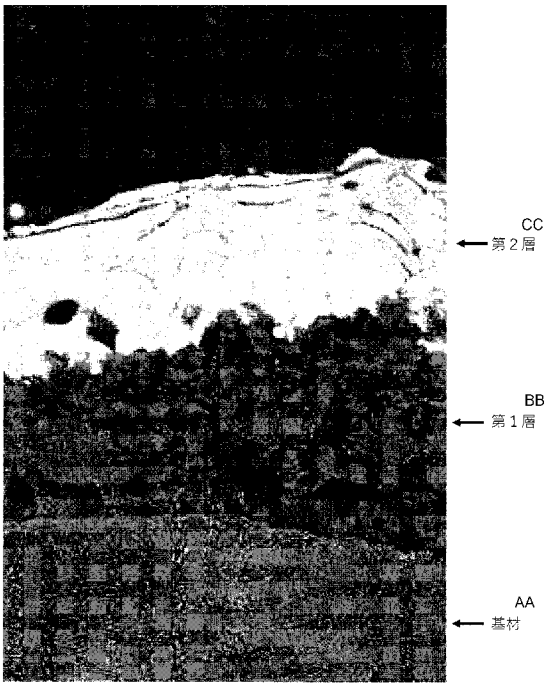
(71) 出願人: 日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP). エヌジーケイ・アドレック株式会社(**NGK ADREC CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5050112 岐阜県可児郡御嵩町美佐野３０４０ Gifu (JP).

(72) 発明者: 古宮山 常夫 (**KOMIYAMA Tsuneo**); 〒5050112 岐阜県可児郡御嵩町美佐野３０４０ エヌジーケイ・アドレック株式会社内 Gifu (JP). 松葉 浩臣 (**MATSUBA Hiroomi**); 〒5050112 岐阜県可児郡御嵩町美佐野３０４０ エヌジーケイ・アドレック株式会社内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所 (**KAI-U PATENT LAW FIRM**); 〒4516009 愛知県名古屋市西区牛島町６番１号 名古屋ルーセントタワー９階 Aichi (JP).

(54) **Title:** CALCINATION JIG

(54) 発明の名称： 焼成治具



(57) **Abstract:** A calcination jig comprises: a SiC-based or Si-SiC-based base material; and a coating layer that coats the surface of the base material. The coating layer comprises: a first layer that is arranged on the surface of the base material and contains an Al_2O_3-SiO_2-based material as a main component; and a second layer that is exposed on the surface layer of the coating layer. The second layer contains at least one component selected from Y_2O_3, HfO_2, CeO_2, NiO, WC, Ni and Mo as a main component when the calcination jig is intended to be used for

WO 2020/166565 A1

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

electronic components, and contains at least one component selected from Y_2O_3, HfO_2, CeO_2 and NiO as a main component when the calcination jig is intended to be used for lithium battery active materials.

(57) 要約: 焼成治具は、ＳｉＣ質又はＳｉ-ＳｉＣ質の基材と、基材の表面を被覆しているコーティング層を備えている。コーティング層は、基材表面に設けられている$Ａｌ_2Ｏ_3$－$ＳｉＯ_2$質を主成分とする第１層と、コーティング層の表層に露出している第２層を備えている。第２層は、電子部品材用においては$Ｙ_2Ｏ_3$，$ＨｆＯ_2$，$ＣｅＯ_2$，ＮｉＯ，ＷＣ，Ｎｉ，Ｍｏから選択される少なくとも１種を主成分とし、リチウム電池の活物質材用においては$Ｙ_2Ｏ_3$，$ＨｆＯ_2$，$ＣｅＯ_2$，ＮｉＯから選択される少なくとも１種を主成分とする。

明　細　書

発明の名称 ： 焼成治具

技術分野

[0001] 本明細書は、焼成治具に関する技術を開示する。特に、電子部品材の焼成、またはリチウム電池で用いられる活物質材の焼成で使用する焼成治具に関する技術を開示する。

背景技術

[0002] 特開２００３－３０６３９２号公報（以下、特許文献１と称する）に、電子部品用セラミックスの焼成治具として、ＳｉＣ質基板（第１層）の表面にAl_2O_3－SiO_2質の第２層を形成し、第２層の表面に８Ｙ－ZrO_2（８ｗｔ％Y_2O_3－ZrO_2）の第３層が形成された焼成治具が開示されている。第３層は、被焼成物（電子部品用セラミックス）が焼成治具と反応することを防止するために設けられている。また、第２層は、第３層がＳｉＣ質基板（第１層）から剥離することを防止するために設けられている。より具体的には、第２層は、第３層を通過した酸素がＳｉＣ質基板に達することを防止し、ＳｉＣ質基板の表面が酸化することを抑制している。なお、ＳｉＣ質基板の表面が酸化すると、第３層が焼成治具から剥離してしまう。また、特許文献１には、第２層で使用可能な材料として、Al_2O_3－SiO_2質の他、Al_2O_3、Al_2O_3－SiO_2－ＭｇＯ質、ＭｇＯ－Al_2O_3－ZrO_2質が挙げられている。また、第３層で使用可能な材料として、８Ｙ－ZrO_2質の他、Al_2O_3、ムライト、ZrO_2、Y_2Oが挙げられている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 一般に、ZrO_2は、反応性が低い材料（難反応性材料）として知られている。そのため、ZrO_2を焼成治具の最表層（トップコート層）に形成すれば、電子部品（または電子部品の原料）が焼成治具の構成材料と反応することを一定程度抑制することができる。特許文献１も、ZrO_2をはじめ、上記し

た第３層（トップコート層）の材料を用いることによって電子部品と焼成治具の反応を抑制することができることを前提とし、第３層が焼成治具から剥離することに対策している。しかしながら、上記した材料をトップコート層として用いても、電子部品材（電子部品及びその原料）が焼成治具と反応することを完全に防止することはできない。そのため、電子部品材の製造歩留まりを上げるため、電子部品等との反応性をさらに低減させた焼成治具が求められている。本明細書は、電子部品等（電子部品材、リチウム電池の活物質材）との反応性がより低い新規な焼成治具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

[0004] 本明細書で開示する焼成治具の一形態は、電子部品材の焼成に用いられる。この焼成治具は、ＳｉＣ質又はＳｉ-ＳｉＣ質の基材と、基材の表面を被覆しているコーティング層を備えていてよい。また、コーティング層は、基材表面に設けられているAl_2O_3－SiO_2質を主成分とする第１層と、コーティング層の表層に露出しており、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯ，ＷＣ，Ｎｉ，Ｍｏから選択される少なくとも１種を主成分とする第２層を備えていてよい。

[0005] 本明細書で開示する焼成治具の他の一形態は、リチウム電池の活物質材の焼成に用いられる。この焼成治具は、ＳｉＣ質又はＳｉ-ＳｉＣ質の基材と、基材の表面を被覆しているコーティング層を備えていてよい。また、コーティング層は、基材表面に設けられているAl_2O_3－SiO_2質を主成分とする第１層と、コーティング層の表層に露出しており、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯから選択される少なくとも１種を主成分とする第２層を備えていてよい。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]$BaTiO_3$に対する多元系の熱力学的平衡状態における反応生成物の計算結果を示す。

[図2]実験例の結果を示す。

[図3]コーティング層のＳＥＭ写真を示す。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本明細書で開示される技術の特徴を整理する。なお、以下に記す事項は、各々単独で技術的な有用性を有している。

[0008] （焼成治具）

本明細書では、例えば、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）を主成分とするセラミックスコンデンサ、及び、そのセラミックスコンデンサの原料といった電子部品材を焼成するための焼成治具を開示する。また、本明細書では、例えば、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を主成分とするリチウム電池の活物質、及び、その活物質の原料といった活物質材を焼成するための焼成治具も開示する。双方の焼成治具は、ＳｉＣ質又はＳｉ-ＳｉＣ質の基材と、基材の表面を被覆しているコーティング層を備えているという共通した特徴を有していてよい。基材の厚みとしては、０．４～５ｍｍであってもよい。この範囲であると、基材の熱容量が制御され、効率よく電子部品材またはリチウム電池の活物質材を焼成することができる。また、双方の焼成治具において、コーティング層は、基材表面に設けられているAl_2O_3－SiO_2質を主成分とする第１層と、コーティング層の表層に露出している第２層を備えているという共通した特徴を有していてよい。電子部品材においては、第２層は、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯ，WC，Ｎｉ，Ｍｏから選択される少なくとも１種を主成分としてよい。また、活物質材においては、第２層は、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯから選択される少なくとも１種を主成分としてよい。

[0009] なお、「電子部品材」とは、例えば、セラミックスコンデンサ等の電子部品成形体のみでなく、その成形体を形成するための原料（中間体）も含む。同様に、「活物質材」とは、リチウム電池の活物質自体のみでなく、活物質を形成するための原料（中間体）も含む。また、第１層が「Al_2O_3－SiO_2質を主成分とする」とは、第１層を構成する原料（化合物）の５０質量％以上をAl_2O_3－SiO_2質が占めることを意味する。例えば、第１層は、Al_2O_3－SiO_2質の他、Al_2O_3質を５０質量％未満含むことがある。なお

、第１層は、Al_2O_3－SiO_2質を７０質量％以上含んでいてよく、８０質量％以上含んでいてよく、９０質量％以上含んでいてよく、Al_2O_3－SiO_2質のみ（不可避不純物が含まれることはある）で構成されていてもよい。

[0010] 同様に、第２層の「主成分」とは、第２層を構成する原料（化合物）の５０質量％以上を占める原料（成分）を意味する。例えば、第２層がY_2O_3を主成分とする場合、Y_2O_3の質量が、第２層の全質量の５０％以上である。また、第２層がY_2O_3とHfO_2を主成分とする場合、Y_2O_3とHfO_2の合計質量が、第２層の全質量の５０％以上である。なお、好ましくは、第２層は、電子部品材においてはY_2O_3，HfO_2，CeO_2，NiO，WC，Ni，Moのいずれかを主成分とし、活物質材においてはY_2O_3，HfO_2，CeO_2，NiOのいずれかを主成分とすることである。第２層は、上記原料（化合物）を、単独または組合せで、６０質量％以上含んでいてよく、７０質量％以上含んでいてよく、８０質量％以上含んでいてよく、９０質量％以上含んでいてよく、実質的に上記原料のみ（不可避不純物が含まれることはある）で構成されていてもよい。

[0011] 上記した焼成治具は、第２層（トップコート層）の材料が従来用いられているものと異なる。電子部品材用の第２層として挙げた材料は、一般的な電子部品材で用いられるチタン酸バリウム（$BaTiO_3$）に対し、高温環境における多元系の熱力学的平衡状態を計算（シミュレート）し、反応性が低い結果が得られた材料である。なお、従来トップコート層として用いられているAl_2O_3，ZrO_2等は、$BaTiO_3$に対し、多元系の熱力学的平衡状態の計算において、高温環境下で反応生成物が生成されやすい結果が得られた。また、活物質材用の第２層として挙げた材料は、電子部品材用の第２層として挙げた材料（Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，NiO，WC，Ni，Mo）のうち、酸化物（Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，NiO）について実際に試料を作成して実験を行い、一般的な活物質材で用いられるコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）に対して良好な結果が得られた材料である。

[0012] 第２層として挙げた材料は、従来トップコート層として用いられていた材

料と比較して、その材料自体が$BaTiO_3$及び$LiCoO_2$に対して反応性が低い。上記したように、従来の焼成治具は、トップコート層としてAl_2O_3，ZrO_2等を用いれば、被焼成物と焼成治具の反応を抑制することができることを前提とし、コーティング層の耐久性の改善を進めていた。しかしながら、コーティング層の耐久性が改善されたとしても、被焼成物がコーティング層（トップコート層）と反応すると、被焼成物の製造歩留まりは向上しない。上記した焼成治具は、被焼成物（電子部品材）に対するトップコート層自体の反応性を低くすることに着目した点で、従来とは全く異なる技術思想にて実現されたものである。

[0013] 電子部品材用の焼成治具において、第２層が、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯから選択される少なくとも１種を主成分としていてよい。これらの材料は、酸化物であるために化学的に安定しており、取り扱いが容易である。また、上記したように、これらの材料は、実験において、$LiCoO_2$に対して良好な結果が得られる（反応性が低い）ことが確認された。電子部品材用の焼成治具を、そのまま電子部品用の焼成治具として兼用することができる。

[0014] 上記焼成治具において、第１層の熱膨張係数が基材の熱膨張係数以上であり、第２層の熱膨張係数が第１層の熱膨張係数以上となるように、基材、第１層及び第２層の材料が選択されていてよい。上記焼成治具で用いられる基材（ＳｉＣ質，Ｓｉ-ＳｉＣ質）は、熱膨張係数がおよそ４（ｐｐｍ／ｋ）である。それに対して、上記第２層として挙げた材料は、いずれも熱膨張係数が４（ｐｐｍ／ｋ）以上である。第１層の熱膨張係数を基材の熱膨張係数以上とし、第２層の熱膨張係数を第１層の熱膨張係数以上とすることにより、加熱による基材と第２層の熱膨張係数差が緩和され、コーティング層が基材から剥離することを抑制することができる。

[0015] 上記焼成治具において、第１層と第２層の間に、Al_2O_3質を主成分とする第３層が設けられていてよい。なお、「第３層がAl_2O_3質を主成分とする」とは、第３層がAl_2O_3質を５０質量％以上含んでいることを意味する

。第３層を設けることにより、第１層と第２層をより強固に接合することができ、第１層と第２層の剥離を抑制することができる。また、第１層（又は基材）の構成元素と第２層の構成元素が相互に拡散することを抑制することもできる。第３層の厚みは、１０～２００μｍであってよく、コーティング層全体の厚みの５０％以下であってよい。なお、第３層は、Al_2O_3質を６０質量％以上含んでいてよく、７０質量％以上含んでいてよく、８０質量％以上含んでいてよく、９０質量％以上含んでいてよく、実質的にAl_2O_3質のみで構成されていてもよい。また、第１層と第２層が直接接してる場合（すなわち、第３層が設けられていない場合）、第１層と第２層の間に、両者の組成が除々に変化する傾斜層が設けられていてよい。同様に、第１層と第２層の間に第３層が設けられている場合、第１層と第３層、及び／又は、第３層と第２層の間に傾斜層が設けられていてよい。また、第１層と第２層の間に、複数の層が設けられていてもよい。

[0016] 上記焼成治具において、第２層内に、第２層を構成する粒子が溶融凝固した偏平粒が複数存在していてよい。偏平粒は、第２層を構成する粒子が、第２層を焼成（焼結）する際に溶融凝固したものであってよい。偏平粒は、基材と第１層と第２層が積層している方向に積層していてよい。すなわち、偏平粒が、コーティング層の厚み方向に積層していてよい。なお、偏平粒の積層数は２以上であれば、特に制限はない。第２層内に偏平粒が存在することにより、基材と第２層の熱膨張差が緩和され、第２層の剥離を抑制することができる。上記したように、第２層を構成する材料の熱膨張係数は、基材（ＳｉＣ質，Ｓｉ-ＳｉＣ質）の熱膨張係数以上であることがある。その場合、焼成治具を加熱すると、基材が第２層に圧縮力を加え、あるいは、第２層が基材に引張力を加えることがある。第２層内で偏平粒が積層していれば、加熱の際に第２層に加わる（第２層が加える）力が緩和され、熱膨張係数差に起因するコーティング層の剥離がさらに抑制される。

[0017] なお、偏平粒の偏平率（（短手方向長さ／長手方向長さ）×１００）は９５％以下であってよい。また、偏平粒の偏平率が９５％以下であれば、偏平

粒自体の強度が確保され、結果として第２層の強度が確保される。なお、偏平粒は、平坦な形状であってよく、湾曲した形状であってもよい。特に、偏平粒が湾曲した形状である場合、基材と第２層の熱膨張差を緩和する効果が得られやすい。偏平粒は、第２層の全面に存在していてよいし、部分的に存在してもよい。偏平粒が第２層内に部分的に存在している場合でも、上記した熱膨張差の緩和効果を得ることができる。なお、偏平粒の偏平率は、コーティング層の断面のＳＥＭ画像（例えば１０００倍）より粒子の縦（長手方向）横（短手方向）の長さを測定し、上記計算式により算出することができる。

[0018] 上記焼成治具において、コーティング層の厚みは２０～６００μｍであってよい。また、第１層の厚みは、第２層の厚みより厚くてよい。具体的には、第１層の厚みは５０～５００μｍであってよく、第２層の厚みは５～５００μｍであってよい。第１層の厚みが５０μｍ以上であれば、被焼成物との反応を抑制することができるとともに、コーティング層の強度が維持され、コーティング層の剥離をより抑制することができる。第１層の厚みが５００μｍ以下であれば、被焼成物との反応を抑制することができるとともに、コーティング層の強度がより安定し、コーティング層の剥離をさらに抑制することができる。第２層の厚みが５μｍ以上であれば、基板の全面に確実に第２層が形成され、被焼成物が焼成治具と反応することを十分に抑制することができる。第２層の厚みが５００μｍ以下であれば、第２層自体が層間剥離することが抑制され、結果として第２層が基材（第１層）から剥離することを抑制することができる。なお、第２層の厚みは、１０μｍ以上であってよく、５０μｍ以上であってもよい。また、第２層の厚みは、２００μｍ以下であってよく、１５０μｍ以下であってよく、１００μｍ以下であってもよい。なお、第２層は、コーティング層の表層に露出する層であり、トップコート層ということもできる。

[0019] 上記焼成治具において、コーティング層（第１層，第２層）の空隙率（気孔率）は、１０～６０体積％であってよい。空隙率が１０体積％以上であれ

ば、被焼成物との反応を抑制することができるとともに、コーティング層の強度がより安定し、コーティング層の剥離をさらに抑制することができる。空隙率が６０体積%以下であれば、被焼成物との反応を抑制することができるとともに、コーティング層の強度が維持され、コーティング層の剥離をより抑制することができる。また、コーティング層の熱伝導率は、２～２５０W/（ｍ・ｋ）であってよい。コーティング層の熱伝導率が２～２５０W/（ｍ・ｋ）であれば、被焼成物を焼成する際に、被焼成物の面内温度を均一にすることができる。より好ましくは、コーティング層の熱伝導率は、３～３０W/（ｍ・ｋ）である。なお、空隙率（気孔率）は、コーティング層の断面のＳＥＭ画像（例えば１０００倍）をトリミングして各層（第１層、第２層等）のみの画像を作成し、画像処理ソフト（ImageNos version 1.04：フリーソフト）を用いて空隙とそれ以外の部分を二値化により区別し、全体に対する空隙の面積比を計算することによって算出することができる。

[0020]（電子部品材用の焼成治具）

上記したように、電子部品材を焼成するための焼成治具において、第２層は、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯ，WC，Ｎｉ，Ｍｏから選択される少なくとも１種を主成分としてよい。図１に示すように、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯ，WC，Ｎｉ，Ｍｏは、熱力学平衡計算ソフト（FactSage：GTT-Technologies，Thermfact Ltd.製）による$BaTiO_3$に対する熱力学的平衡状態の計算において、$BaTiO_3$と反応しない（反応生成物が形成されない）ことが確認された。それに対し、従来第２層（トップコート層）として有用であると認識されているZrO_2，Al_2O_3，TiO_2は、$BaTiO_3$と反応し、反応生成物（Ｂａ化合物）が生成されることが確認された。なお、図１に示すように、HfO_2は$BaTiO_3$と反応しないが、Ｈｆは$BaTiO_3$と反応して反応生成物（$BaHfO_3$）が生成されることが確認された。すなわち、単にＹ，Ｈｆ，Ｃｅ，Ｎｉといった元素を含む化合物（あるいは単体）が$BaTiO_3$と反応しないのではなく、上記した酸化物の形態（HfO_2，Y_2O_3，CeO_2，ＮｉＯ）であるからこそ$BaTiO_3$と反応しない

ことが確認された。

[0021] 図１には、基板材料の一例であるＳｉＣ、第１層の材料の一例であるAl_2O_3・SiO_2についても、$BaTiO_3$に対する熱力学的平衡状態の計算結果を併せて示している。ＳｉＣ，Al_2O_3・SiO_2は、$BaTiO_3$と反応して反応生成物が形成されることが確認された。なお、図１には、上記した第２層の各材料、ＳｉＣ、Al_2O_3・SiO_2の熱膨張係数も併せて示している。基材からコーティング層の表面に向かうに従って各層の熱膨張係数が小さくならないように、すなわち、第１層の熱膨張係数が基材の熱膨張係数以上であり、第２層の熱膨張係数が第１層の熱膨張係数以上となるように、基材、第１層及び第２層の材料を選択することによって、コーティング層の剥離をさらに抑制することができる。

実施例

[0022] 上記したように、電子部品材用の焼成治具においては、第２層としてY_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯ，ＷＣ，Ｎｉ，Ｍｏを用いると、電子部品材が焼成治具（第２層）と反応することを抑制することができる。以下、上記材料のうち、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯを用いて第２層（トップコート層）を形成した試料を作成し、$BaTiO_3$及び$LiCoO_2$に対する各試料の特性を評価した（試料１～２０）。また、比較のため、ZrO_2を用いて第２層を形成した試料も作成し（試料２１～２４）、併せて特性を評価した。評価結果を図２に示す。

[0023] まず、試料の作成方法を説明する。縦横１５０×１５０ｍｍ，厚さ２ｍｍのＳｉ-ＳｉＣ板及びＳｉＣ焼結体板（基板）を用意し、スプレー法を用いて基板表面にムライト（Al_2O_3－SiO_2質）の第１層を形成した。試料３，６，１３，２２，２４では基板としてＳｉＣ焼結体板を用い、他の試料は基板としてＳｉ-ＳｉＣ板を用いた。また、第１層の厚みは、試料２，３，１０，２１，２２は５０μｍとし、他の試料は１００μｍとした。次に、各試料を大気雰囲気で１３５０℃，２時間焼成した。その後、溶射法を用いて、第１層の表面に、図２に示す材料及び厚みで第２層を形成した。得られた試料

１～２４について、反応試験と剥離試験を行った。なお、反応試験と剥離試験は、別の試料を用いた。また、試料５について、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡：日本電子（株）製ＪＳＭ－５６００）を用いてコーティング層を３００倍で観察した。図３にＳＥＭ写真を示す。

[0024]（ＳＥＭ観察）

図３に示すように、第２層は複数の偏平粒で構成されており、各偏平粒は厚み方向に積層している確認された。各偏平粒は、平板状ではなく、不規則に湾曲した形状であり、偏平粒間に隙間が設けられていることも確認された。この隙間が、第２層（第２層を構成する偏平粒）の熱膨張を緩和するものと推察される。

[0025]（反応試験）

各試料について反応試験を行った。反応試験は、試料の表面の中央部分に被焼成物（$BaTiO_3$，$LiCoO_2$）１０ｇを載置し、$BaTiO_3$を載置した試料については、大気雰囲気で１２００℃，１時間焼成した後に室温まで冷却する処理を１サイクルとする試験を、３５サイクル行った。また、$LiCoO_2$を載置した試料については、大気雰囲気で１０００℃，１時間焼成した後に室温まで冷却する処理を１サイクルとする試験を、３５サイクル行った。なお、各サイクルを開始するにあたり、被焼成物（$BaTiO_3$，$LiCoO_2$）は、新しいものと交換した。そのため、反応試験においては、合計３５０ｇの被焼成物を焼成した。

[0026] 反応試験後の各試料について、被焼成物の構成元素（Ｂａ，Ｔｉ，Ｌｉ，Ｃｏ）の試料への浸透性、コーティング層の密着性について評価した。浸透性は、ＳＥＭに取り付けられているＥＤＳ（エネルギー分散型Ｘ線分光器）を用いてＢａ，Ｔｉ，Ｌｉ，Ｃｏ元素をマッピングし、被焼成物の構成元素がコーティング層の表層から浸透している深さを測定して評価した。表層からの浸透深さが深い程、被焼成物が試料（焼成治具に相当）と反応していることを示す。上記構成元素の浸透深さが表層から１０μｍ以下の試料を「Ａ」、浸透深さが表層から１０μｍ超２０μｍ以下の試料を「Ｂ」、浸透深さ

が表層から２０μｍ超３０μｍ以下の試料を「Ｃ」、浸透深さが表層から３０μｍ超の試料を「Ｄ」とした。評価「Ａ」及び「Ｂ」は被焼成物と試料との反応抑制効果が高いことを示し（特に「Ａ」が良好）、評価「Ｃ」は反応抑制効果がやや劣ることを示し、評価「Ｄ」は反応抑制効果が低いことを示す。評価結果を図２に示す。

[0027] 密着性については、被焼成物の交換時（１サイクル終了後）に、コーティング層の剥離の有無を目視で確認して評価した。３０サイクル終了後に剥離が確認されなかった試料を「Ａ」、２１～３０サイクルの間に剥離が確認された試料を「Ｂ」、１１～２０サイクルの間に剥離が確認された試料を「Ｃ」、１～１０サイクルの間に剥離が確認された試料を「Ｄ」とした。評価結果を図２に示す。

[0028] （剥離試験）

各試料について剥離試験を行った。剥離試験は、反応試験とは別の試料を作成して行った。剥離試験は、各試料について、大気雰囲気で１３５０℃，２時間焼成した後に室温まで冷却する処理を１サイクルとする試験を、６サイクル行った。各サイクル終了後、各試料の表面に１０ｍｍ×１５ｍｍのガムテープ（菊水テープ（株）製、布テープ　Ｎｏ，２１２　５０ミリ　２５Ｍ）を貼り付けた後、そのガムテープを剥がし、コーティング層の剥離の有無を目視で確認して評価した。なお、ガムテープは、試料の中央部分に貼り付けた。また、ガムテープを試料（コーティング層）に密着させるため、ガムテープを試料に貼り付けた後、ガムテープ上に２ｋｇの重りを１０秒間載せた。６サイクル終了後に剥離が確認されなかった試料を「Ａ」、４または５サイクル終了後に剥離が確認された試料を「Ｂ」、２または３サイクル終了後に剥離が確認された試料を「Ｃ」、１サイクル終了後に剥離が確認された試料を「Ｄ」とした。評価結果を図２に示す。

[0029] （有用性の判定）

上記反応試験及び剥離試験の結果、評価「Ａ」が３個以上の試料を判定「Ａ」、評価「Ａ」が１又は２個で評価「Ｃ」及び評価「Ｄ」がない試料を判

定「Ｂ」、評価「Ａ」が１個もない試料を判定「Ｃ」とした。判定「Ａ」及び「Ｂ」の試料（焼成治具）は、電子部品材及びリチウム電池で用いられる活物質材との反応性が低く、焼成治具として有用であることを示している。特に、判定「Ａ」の試料（焼成治具）は、電子部品材及びリチウム電池で用いられる活物質材用の焼成治具として優れた特性を有しているといえる。

[0030] 図２に示すように、Y_2O_3，ＨｆＯ$_2$，ＣｅＯ$_2$，ＮｉＯ，ＷＣ，Ｎｉ，Ｍｏを用いて第２層を形成した試料（試料１～２０）は、ＺｒＯ$_2$を用いて第２層を形成した試料（試料２１～２４）と比較して、優れた特性を示していることが確認された（例えば、試料５，１２，１８，１９，２０，２３を比較）。また、Ｓｉ-ＳｉＣ板とＳｉＣ焼結体板の双方において、同様の効果が得られることも確認された（試料２，３、試料５，６、試料１２，１３、試料２１，２２、試料２３，２４を比較）。また、Y_2O_3，ＨｆＯ$_2$を用いて第２層を形成した試料（試料１～１５）において、第２層の厚みを１０μｍ～２００μｍまで変化させた結果、いずれも良好な結果が得られることが確認された。特に、厚み５０～１５０μｍの試料（試料２～７、試料１０～１４）が良好な結果を示した。なお、ＣｅＯ$_2$，ＮｉＯ，ＷＣ，Ｎｉ，Ｍｏを用いて第２層を形成した試料（試料１６－２１）は、Y_2O_3，ＨｆＯ$_2$を用いて第２層を形成した試料（試料５，１２）と同様に、優れた特性を示すことが確認された。

[0031] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示に過ぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組合せによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組合せに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成し得るものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

請求の範囲

[請求項1] 電子部品材の焼成に用いられる焼成治具であり、

ＳｉＣ質又はＳｉ-ＳｉＣ質の基材と、基材の表面を被覆しているコーティング層を備えており、

コーティング層は、

基材表面に設けられているAl_2O_3－SiO_2質を主成分とする第１層と、

コーティング層の表層に露出しており、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯ，ＷＣ，Ｎｉ，Ｍｏから選択される少なくとも１種を主成分とする第２層と、

を備える焼成治具。

[請求項2] リチウム電池の活物質材の焼成に用いられる焼成治具であり、

ＳｉＣ質又はＳｉ-ＳｉＣ質の基材と、基材の表面を被覆しているコーティング層を備えており、

コーティング層は、

基材表面に設けられているAl_2O_3－SiO_2質を主成分とする第１層と、

コーティング層の表層に露出しており、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯから選択される少なくとも１種を主成分とする第２層と、

を備える焼成治具。

[請求項3] 第２層が、Y_2O_3，HfO_2，CeO_2，ＮｉＯから選択される少なくとも１種を主成分とする請求項１に記載の焼成治具。

[請求項4] 第１層の熱膨張係数が基材の熱膨張係数以上であり、第２層の熱膨張係数が第１層の熱膨張係数以上となるように、基材、第１層及び第２層の材料が選択されている請求項１から３のいずれか一項に記載の焼成治具。

[請求項5] 第１層と第２層の間に、Al_2O_3質を主成分とする第３層が設けられている請求項１から４のいずれか一項に記載の焼成治具。

[請求項6] 第２層内に、第２層を構成する粒子が溶融凝固した偏平粒が複数存在し、

偏平粒が、基材と第１層と第２層が積層している方向に積層している請求項１から５のいずれか一項に記載の焼成治具。

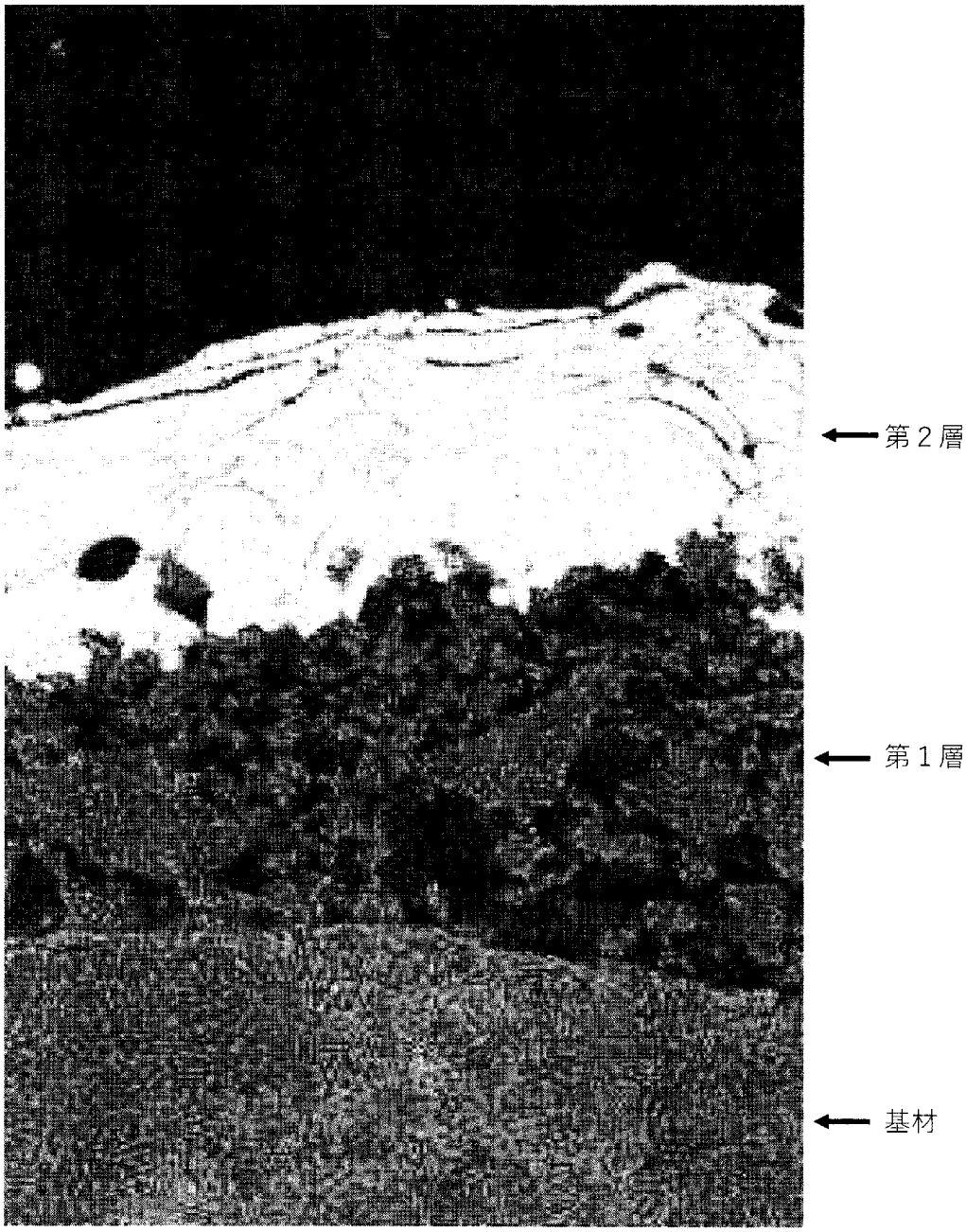
[図1]

	$BaTiO_3$との反応生成物				低反応性	熱膨張係数 (ppm/k)
Y_2O_3	$BaTiO_3$	Y_2O_3			○	7
HfO_2	$BaTiO_3$	HfO_2			○	4
CeO_2	$BaTiO_3$	CeO_2			○	12
NiO	$BaTiO_3$	NiO			○	14
WC	$BaTiO_3$	WC			○	4
Ni	$BaTiO_3$	Ni			○	13
Mo	$BaTiO_3$	Mo			○	5
ZrO_2	$BaTiO_3$	$BaZrO_3$			×	10
Al_2O_3	$BaTiO_3$	$Ba_{11}Al_{100}O_{161}$			×	7
TiO_2	$BaTiO_3$	TiO_2	BaO_2	Ti_2O_3	×	4
Hf	$BaHfO_3$	Hf	Ti		×	6
Al_2O_3・SiO_2	$BaAl_2SiO_6$	TiO_2	SiO_2	$BaAl_2O_4$	×	6
SiC	$BaSiO_3$	TiC	BaO		×	4

[図2]

	基材種類	第1層	第2層		反応試験				剥離試験	判定
					浸透性		密着性			
	Si-SiC / SiC	厚み(μm)	種類	厚み(μm)	$TiBaO_3$	$LiCoO_2$	$TiBaO_3$	$LiCoO_2$		
試料1	Si-SiC	100	Y_2O_3	10	B	B	B	B	B	B
試料2	Si-SiC	50	Y_2O_3	50	A	A	A	A	A	A
試料3	SiC	50	Y_2O_3	50	A	A	A	A	A	A
試料4	Si-SiC	100	Y_2O_3	50	A	A	A	A	A	A
試料5	Si-SiC	100	Y_2O_3	100	A	A	A	A	A	A
試料6	SiC	100	Y_2O_3	100	A	A	A	A	A	A
試料7	Si-SiC	100	Y_2O_3	150	A	A	B	B	A	A
試料8	Si-SiC	100	Y_2O_3	200	A	A	B	B	B	B
試料9	Si-SiC	100	HfO_2	10	B	B	B	B	B	B
試料10	Si-SiC	50	HfO_2	50	A	A	A	A	A	A
試料11	Si-SiC	100	HfO_2	50	A	A	A	A	A	A
試料12	Si-SiC	100	HfO_2	100	A	A	A	A	A	A
試料13	SiC	100	HfO_2	100	A	A	A	A	A	A
試料14	Si-SiC	100	HfO_2	150	A	A	B	B	B	A
試料15	Si-SiC	100	HfO_2	200	A	A	B	B	B	B
試料16	Si-SiC	100	CeO_2	100	A	A	A	A	B	A
試料17	Si-SiC	100	NiO	100	A	A	A	A	B	A
試料18	Si-SiC	100	WC	100	A	-	A	-	B	A
試料19	Si-SiC	100	Ni	100	A	-	A	-	B	A
試料20	Si-SiC	100	Mo	100	A	-	A	-	B	A
試料21	Si-SiC	50	ZrO_2	50	C	D	C	C	B	C
試料22	SiC	50	ZrO_2	50	C	D	C	C	B	C
試料23	Si-SiC	100	ZrO_2	50	C	D	C	C	B	C
試料24	SiC	100	ZrO_2	50	C	D	C	C	B	C

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/005150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
F27D 3/12(2006.01)i; C04B 41/89(2006.01)i; C04B 35/64(2006.01)i
FI: C04B35/64; C04B41/89 K; F27D3/12 S
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)
F27D3/12; C04B41/89; C04B35/64

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
A	JP 2014-172767 A (TOKAI KONETSU KOGYO CO., LTD.) 22.09.2014 (2014-09-22) entire text	1-6
A	JP 2007-76935 A (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.) 29.03.2007 (2007-03-29) entire text	1-6
A	JP 11-314984 A (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.) 16.11.1999 (1999-11-16) entire text	1-6
A	JP 2015-54812 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 23.03.2015 (2015-03-23) entire text	1-6
A	WO 2009/116596 A1 (IHI CORPORATION) 24.09.2009 (2009-09-24) entire text	1-6
P, A	JP 2019-163877 A (NGK INSULATORS, LTD.) 26.09.2019 (2019-09-26) entire text	1-6

☐ 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
06 March 2020 (06.03.2020)	24 March 2020 (24.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/005150

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-172767 A	22 Sep. 2014	(Family: none)	
JP 2007-76935 A	29 Mar. 2007	(Family: none)	
JP 11-314984 A	16 Nov. 1999	(Family: none)	
JP 2015-54812 A	23 Mar. 2015	(Family: none)	
WO 2009/116596 A1	24 Sep. 2009	US 2011/0020655 A1 whole document EP 2264208 A1 CN 102137950 A	
JP 2019-163877 A	26 Sep. 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/005150

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

F27D 3/12(2006.01)i; C04B 41/89(2006.01)i; C04B 35/64(2006.01)i
FI: C04B35/64; C04B41/89 K; F27D3/12 S

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））

F27D3/12; C04B41/89; C04B35/64

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
A	JP 2014-172767 A (東海高熱工業株式会社) 22.09.2014 (2014-09-22) 全文	1-6
A	JP 2007-76935 A (東芝セラミックス株式会社) 29.03.2007 (2007-03-29) 全文	1-6
A	JP 11-314984 A (東芝セラミックス株式会社) 16.11.1999 (1999-11-16) 全文	1-6
A	JP 2015-54812 A (三井金属鉱業株式会社) 23.03.2015 (2015-03-23) 全文	1-6
A	WO 2009/116596 A1 (株式会社ＩＨＩ) 24.09.2009 (2009-09-24) 全文	1-6
P, A	JP 2019-163877 A (日本碍子株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 全文	1-6

☐ 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
06.03.2020	24.03.2020

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）

谷本　怜美 4T 7876

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2020/005150

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-172767 A	22.09.2014	（ファミリーなし）	
JP 2007-76935 A	29.03.2007	（ファミリーなし）	
JP 11-314984 A	16.11.1999	（ファミリーなし）	
JP 2015-54812 A	23.03.2015	（ファミリーなし）	
WO 2009/116596 A1	24.09.2009	US 2011/0020655 A1 Whole Document EP 2264208 A1 CN 102137950 A	
JP 2019-163877 A	26.09.2019	（ファミリーなし）	