世界知的所有権機関
国 際 事 務 局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C04B 35/591	A1	(11) 国際公開番号 WO96/20144
		(43) 国際公開日 1996年7月4日(04.07.96)

(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02679
(22) 国際出願日 1995年12月26日(26.12.95)

(30) 優先権データ
特願平6/327553 1994年12月28日(28.12.94) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP]
〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
中畑成二(NAKAHATA, Seiji)[JP/JP]
竹内久雄(TAKEUCHI, Hisao)[JP/JP]
山川 晃(YAMAKAWA, Akira)[JP/JP]
〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号
住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 和田 昭(WADA, Akira)
〒531 大阪府大阪市北区中津1丁目18番18号
若杉ビル Osaka, (JP)

(81) 指定国
CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

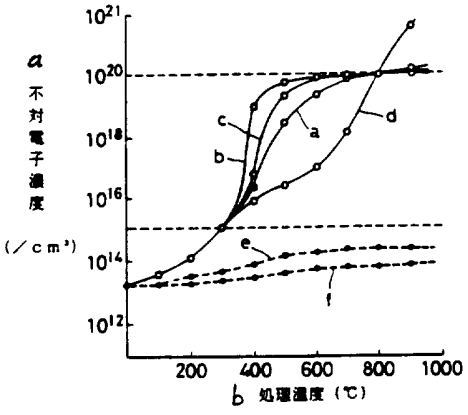
添付公開書類 国際調査報告書

(54) **Title** : SILICON NITRIDE SINTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 窒化ケイ素焼結体及びその製造方法

(57) Abstract

A dense, high-strength silicon nitride (Si_3N_4) sinter produced by reaction sintering with a shortened nitridation time and an improved productivity. The sinter has an unpaired electron concentration of 10^{15}-10^{21}/cm^3 and is obtained by the reaction sintering of a silicon powder having an unpaired electron concentration of 10^{15}-10^{20}/cm^3 and obtained by annealing a commercially available silicon powder in an atmosphere of other than nitrogen at a temperature of 300-800 °C for 3-5 hours. The production process comprises conducting the reaction sintering by mixing the starting powder with a sintering aid and a nitrogen pore forming agent comprising an element having a valency of, especially, +1, to +3 and satisfying the following relationship between RM (the radius of covalent bond of the element) and RSi (the radius of covalent bond of silicon): (RM-RSi)/RSi<0.5.



a ... Unpaired electron concn. (/cm³)
b ... Treatment temp. (°C)

（５７）要約

窒化ケイ素焼結体の反応焼結における窒化時間の短縮を図り、生産性を向上させると共に、反応焼結により得られる緻密で高強度の窒化ケイ素焼結体であり、不対電子濃度が10^{15}～10^{21}／cm^3のSi_3N_4焼結体であり、市販のＳｉ粉末を窒素以外の雰囲気中３００～８００℃で３～５時間焼鈍して得られる不対電子濃度が10^{15}～10^{20}／cm^3のＳｉ粉末を用いて反応焼結した窒化ケイ素焼結体であって、特に同粉末に焼結助剤と共に、窒素空孔形成剤として価数が特に＋１～＋３価の元素で、共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとが（ＲＭ－ＲＳｉ）ＲＳｉ＜０．５の関係にある元素又はその化合物を添加し、反応焼結する方法により製造する。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	英国	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャード
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MX	メキシコ	TR	トルコ
CG	コンゴー	JP	日本	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CN	中国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン			VN	ヴィェトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン				

明　細　書

窒化ケイ素焼結体及びその製造方法

技術分野

この発明は、反応焼結により製造される窒化ケイ素（Si_3N_4）焼結体、及びその製造方法に関するものである。

背景技術

窒化ケイ素焼結体の製造方法の一つに、シリコン（Ｓｉ）粉末の成形体を窒素雰囲気中で窒化すると同時に焼結する反応焼結法がある。しかし、純粋なＳｉ粉末からなる成形体を窒素と反応させて窒化ケイ素焼結体を得るには、例えばＪ．Ｍａｔｅｒ．Ｓｃｉ．２２（１９８７）Ｐ．３０４１～３０８６、特にそのＰ．３０７４～３０７５に記載されるように、１００時間以上にもおよぶ長時間の窒化時間を必要とするため、生産性に劣るという大きな欠点があった。

これに対して、特公昭６１－３８１４９号公報、特開平５－３３０９２１号公報、特許出願公表平５－５０８６１２号公報には、Ｓｉ粉末にＮｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ等の窒化促進剤を添加して、窒化を速める方法が提案されている。これらの方法によれば、Ｓｉ粉末表面のアモルファスSiO_2層が窒化促進剤と反応して液相化し、窒素の拡散速度が大きくなるため、窒化が促進されるものと考えられる。特に特開平５－３３０９２１号公報によれば、窒化時間を約８時間にまで短縮できるとしている。

しかしながら、これらの窒化促進剤を用いる方法においても、Ｓｉ粉末表面の液相の内側に生成したSi_3N_4内での窒素の拡散係数は小さく、更に内側への窒素の拡散とSi_3N_4の生成が阻害されるため、これ以上の窒化時間の短縮は達成できない。又、特開平５－３３０９２１号公報に記載のごとく、１２００～１４５０℃の高温において５０℃刻みで何段階にも窒化処理を行う複雑な温度制御を必要とするなど、生産性において優れているとはいえなかった。

更に、これらの窒化促進剤を用いる反応焼結法で得られたSi_3N_4焼結体は、気孔率が４～１１体積％と緻密化しておらず、３点曲げ強度も４６０ＭＰａと低強度であるため、構造用材料として使用するには不適切であった。

本発明は、かかる従来の事情に鑑み、窒化ケイ素焼結体の反応焼結における窒化時間の短縮を図り、生産性を向上させると共に、反応焼結により得られる緻密で高強度の窒化ケイ素焼結体を提供することを目的とする。

発明の開示

上記目的を達成するため、本発明が提供する窒化ケイ素焼結体は、Ｓｉ粉末の反応焼結により得られた窒化ケイ素焼結体であって、不対電子濃度が10^{15}／cm^3～10^{21}／cm^3であることを特徴とする。

本発明の窒化ケイ素焼結体を製造するためには、不対電子濃度が10^{15}／cm^3～10^{20}／cm^3のＳｉ粉末を用いて反応焼結させる。不対電子濃度がこの範囲にあるＳｉ粉末は、市販のＳｉ粉末を窒素以外の雰囲気中において３００～８００℃の温度で１～５時間焼鈍する方法等により

得られる。この場合の雰囲気としては、空気、水素、アルゴン、それらの混合物又は１０ｔｏｒｒ以下の真空とするのが好ましい。

また、本発明の窒化ケイ素焼結体では、焼結助剤および窒素空孔形成剤の粉末を上記不対電子濃度を有するＳｉ粉末に加えて反応焼結させる。

更に具体的には、本発明の窒化ケイ素焼結体の製造方法では、前記不対電子濃度のＳｉ粉末に、焼結助剤として希土類元素、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａの少なくとも１種の元素の化合物を元素換算で０．１～１５モル％、好ましくは０．５～１０モル％、及び窒素空孔形成剤としてＡｌ、Ｍｇ、Ｃａ以外の価数＋１～＋４価、好ましくは＋１～＋３価の元素で、その共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとが（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉ＜０．５の関係にある元素又はその化合物を元素換算で０．５～１５モル％、好ましくは１～１０モル％添加し、反応焼結させる。

窒化空孔生成剤の具体例としては、Ｓｃ、Ｎｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅの少なくとも１種の元素、又はその化合物、好ましくはそのアルコキシド、ステアリン酸塩、ラウリン酸塩がある。

従来の窒化珪素の反応焼結において、窒化処理が長時間化するのは、Ｓｉ粉末表面に形成されているアモルファスSiO_2層と、窒化によりＳｉ粉末表面に生成したSi_3N_4層の、２つの窒素拡散阻害要因が存在するからである。

図面の簡単な説明

第１図は市販のＳｉ粉末の模式図であり、第２図は熱処理によりＳｉ（Ｏ）層を増大させたＳｉ粉末の模式図であり、第３図はＳｉ（Ｏ）層

に不純物元素Mが固溶した状態のＳｉM層を有するＳｉ粉末の模式図であり、第４図はＳｉ層に不純物元素Mが拡散した状態のＳｉＭＶ層を有するＳｉ粉末の模式図であり、第５図は不対電子濃度７×１０^{12}／ｃｍ^{3}の市販Ｓｉ粉末の処理温度と得られるＳｉ粉末の不対電子濃度の関係を示すグラフであり、第６図は不対電子濃度２×１０^{13}／ｃｍ^{3}のＳｉ粉末の処理温度と得られるＳｉ粉末の不対電子濃度の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明では、上記２つの窒素拡散阻害要因を克服するため２つの特徴ある工程を取り入れることにより、窒素の拡散速度を向上させ、窒化時間を大幅に短縮化することに成功した。この２つの特徴ある工程とは、後述するように、原料粉末として使用するＳｉ粉末にシリコン空孔を導入する工程と、Si_3N_4内で窒素空孔を生成させる工程である。

市販のＳｉ粉末は、第１図に示すように３層構造になっていると考えられる。即ち、表面層はＳｉが自然酸化されることで生成したアモルファスSiO_2層1_0、その内側にあるＳｉに酸素が固溶したＳｉ（Ｏ）層2_0、そして最も内側のＳｉ層３である。表面のアモルファスSiO_2層1_0は前記のごとく窒素の内部への拡散を抑制し、中間層であるＳｉ（Ｏ）層2_0では固溶した酸素は格子間に存在しており、格子間酸素はＳｉの格子定数を増加させる。

従って、本発明では、Ｓｉ（Ｏ）層2_0の格子定数の増加を抑制するため、シリコン空孔を生成させるのである。具体的には、市販のＳｉ粉末に適切な熱処理等を行い、第２図に示すように、表面のアモルファスSiO_2

層1_1の酸素を内部へ拡散させ、アモルファスSiO_2層1_1の厚さを低減すると共にシリコン空孔が多数存在するＳｉ（Ｏ）層2_1を増加させる。このシリコン空孔はＳｉ中に固溶した元素の拡散速度を増加させると考えられる。

次に、窒化により生成したSi_3N_4内での窒素の拡散速度を大きくするため、Si_3N_4格子内に生成させる窒素空孔について説明する。Si_3N_4格子はＳｉの＋４価とＮの－３価が電気的中性を保つように構成されている。そのSi_3N_4格子内に例えば＋１～＋３価の元素が固溶するとプラスの電荷を持った元素はＳｉの格子点を占有し、且つ電気的中性を保つため窒素の空孔が生成する。

例えば、＋３価のＭイオンがｘだけSi_3N_4結晶中に固溶した場合、以下の反応式で示すことができる：

【数１】

$$Si_3N_4 + xM \rightarrow Si_{(3-x)}N_{(4-x/3)}M_xVN_{(x/3)}$$

ここで、ＶＮは窒素空孔を表す。

このような窒素空孔を多数持つSi_3N_4は、空孔を介しての窒素の拡散が促進されるため、Si_3N_4層の内側のＳｉ層への窒素の供給量が多くなる、即ち窒化速度が劇的に増大するものと考えられる。なお、＋４価以上のイオンが固溶した場合はプラスの電荷が過剰となるため、窒素空孔ではなくシリコン空孔が生成され、窒化速度が劇的に増大することはなくなる。しかしながらSi^{4+}と同じ４価のＭイオンを添加した場合でも、例えばＲＭがＲＳｉより大きいものを用い、Ｓｉ粉末の不対電子濃度を10^{15}／cm^3～10^{20}／cm^3の範囲にしさえすれば、後述のようにＳｉの格子定数が大きくなるのを抑制する効果があるため、＋１価

～＋３価の範囲のものの添加ほどではないが、その結果、窒素の拡散が助長されて短時間で窒化させることが可能となる。

本発明では特に＋１～＋３価の元素を用いることが望ましいが、この場合窒化により生成したSi_3N_4にそれらの元素を固溶させるため、先に述べたＳｉ（Ｏ）層２を利用する。即ち、Ｓｉ（Ｏ）層２に多数存在するシリコン空孔に上記元素を固溶させるのである。かかる元素Ｍをｚだけシリコン空孔に固溶させたときの反応式は以下の通りである：

【数２】

$$Si(O)_{(1-y)}Vsi_{(y)} + zM \rightarrow Si(O)_{(1-y)}M_zVsi_{(y-z)}$$

ここでＶｓｉはシリコン空孔を表す。

従って、本発明のこの状態におけるＳｉ粉末は、第３図に示すように、主に$Si(O)_{(1-y)}M_zVsi_{(y-z)}$層（以下ＳｉＭ層と略記する）$2_2$と、内部のＳｉ層３とからなる。更に拡散が進行すると、ＳｉＭ層2_2からＳｉ層３にＭがｕだけ拡散され、$Si_{(1-u)}M_u$層が生成される。この時、元素Ｍの共有結合半径がＳｉのそれよりも大きいと、第４図に示すように、Ｓｉの格子定数が大きくなるのを抑制するためシリコン空孔の生成が促進され、$Si_{(1-u-w)}M_uVsi_w$層（以下ＳｉＭＶ層と略記する）４が形成される。

そして、この粉末のＳｉＭ層2_2とＳｉＭＶ層４は、窒化処理によってそれぞれ下記の反応式のごとく反応する：

【数３】

$$3Si_{(1-y)}(O)M_zVsi_{(y-z)} + 2N_2 \rightarrow Si_{3(1-y)}(O)N_{(4-3y+9z/4)}M_{3z}Vsi_{3(y-z)}VN_{(4y-3z)}$$

【数４】

$$3Si_{(1-u-w)}M_uV_{Si_w}+2N_2$$

$$\rightarrow Si_{3(1-u-w)}N_{(4-u-4w)}M_{3u}V_{Si_{3w}}V_{N_{(u+4w)}}$$

ここでVNは窒素空孔を表す。尚、Mは＋３価とした。

上記の反応式から分かるように、いずれのSi_3N_4においても窒素空孔が生成しており、Si_3N_4内での窒素の拡散速度が大きくなることが期待できる。

以上の説明から分かるように、特公昭６１－３８１４９号公報、特開平５－３３０９２１号公報、特許出願公表平５－５０８６１２号公報に記載されている、Ｓｉ粉末に単に窒化促進剤を添加する従来の方法では、Ｓｉ（Ｏ）層が薄いために窒化促進剤の固溶量が少なく、Ｓｉ粉末内にＳｉＭ層並びにＳｉＭＶ層が生成しない。その結果、窒化により生成したSi_3N_4内で窒素空孔が生成しないので、窒素の拡散速度が小さく、窒化時間が長期化するのである。

次に、本発明の反応焼結によるSi_3N_4焼結体の製造を具体的に説明する。まず、市販のＳｉ粉末を３００～８００℃で１～５時間焼鈍することにより、粉末表面に生成しているアモルファスSiO_2層の酸素をＳｉ中に拡散させ、Ｓｉ空孔が多数存在するＳｉ（Ｏ）層を形成させる。ただし、処理雰囲気は空気、水素、アルゴン、１０ｔｏｒｒ以下の真空など、窒素雰囲気以外の雰囲気とする。窒素雰囲気で処理すると、Ｓｉ粉末表面にSi_3N_4膜が形成され、窒素空孔形成剤が固溶し難くなるためである。

尚、窒素空孔Ｓｉ（Ｏ）層の形成方法は上記の焼鈍だけでなく、他にもＳｉ粉末に酸素イオンをイオン注入する方法、バルクＳｉを作製する際に酸素を強制的に混入させる方法等を用いることもできる。

かくして得られたＳｉ粉末中のＳｉ（Ｏ）層中のＳｉ空孔量の定量的な計測は、Ｓｉ（Ｏ）層内のＳｉ空孔内にトラップされた不対電子数として、電子スピン共鳴法（ＥＳＲ法）を用いて測定することができる。その結果、市販のＳｉ粉末の不対電子濃度が10^{12}～10^{13}／cm^3であるのに対し、上記方法によりＳｉ粉末の不対電子濃度を10^{15}～10^{20}／cm^3の範囲に制御したとき、特に窒化反応が促進されることが判明した。

即ち、不対電子数、即ちＳｉ空孔量が10^{15}／cm^3より少ないと、Ｓｉ空孔量が不足して窒素空孔形成剤の固溶が促進されないからである。又、逆に不対電子数が10^{20}／cm^3を越えると、窒化は促進されるが、Ｓｉ結晶中の酸素量が多いためSi_3N_4結晶中に残存した酸素あるいは空孔が強度低下の原因となり、３点曲げ強度で８００ＭＰａ以下の低強度のSi_3N_4焼結体しか得られない。

次に、上記方法により得られた不対電子濃度の高いＳｉ粉末を、希土類元素、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａの少なくとも１種の元素の化合物からなる焼結助剤、及び窒素空孔形成剤と混合し、成形する。窒素空孔形成剤とは、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ以外の価数＋１～＋４価の元素、望ましくは＋１～＋３価の元素で、その共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとが（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉ＜０．５の関係にある元素、又はその化合物である。

上記範囲の元素はＳｉ結晶中に固溶しやすく、窒素空孔を生成させやすい。これらの元素として、具体的にはＳｃ、Ｎｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅを挙げることができる。尚、窒素空孔形成剤及び焼結助剤は粉末で添加しても良いが、特に大型のSi_3N_4

焼結体を作製する場合には、これらをＳｉ粉末表面に均一に分散させるため、アルコキシド、ステアリン酸塩、ラウリン酸塩の形で添加することが好ましい。

焼結助剤の添加量は元素換算で０．１～１５モル％の範囲、及び窒素空孔形成剤の添加量は元素換算で０．５～１５モル％の範囲が好ましい。焼結助剤が０．１モル％未満又は窒素空孔形成剤が０．５モル％未満では共にその効果が得られず、これらが１５モル％を越えると粒界に析出して破壊の起点となるため、３点曲げ強度で８００ＭＰａ以上の焼結体を得ることができないからである。

最後に、上記成形体を窒化及び焼結する。窒化及び焼結の温度パターンは、例えば１３００～１４００℃で２～４時間保持した後、１５００～１８００℃で１～３時間保持するという、極めて簡単な制御で良い。この処理により、相対密度が９９％以上のSi_3N_4焼結体を得ることができる。特に、得られたSi_3N_4焼結体の不対電子濃度が10^{15}～10^{21}／cm^3の範囲にある場合、３点曲げ強度で８００ＭＰａ以上の高い強度が達成される。

実施例１

出発原料として、不対電子濃度7×10^{12}／cm^3の市販Ｓｉ粉末（Ａ）と、不対電子濃度2×10^{13}／cm^3の市販Ｓｉ粉末（Ｂ）とを使用し、粉末の加熱処理条件と不対電子濃度との関係を調べた。

即ち、上記市販Ｓｉ粉末（Ａ）と市販Ｓｉ粉末（Ｂ）を、それぞれ空気中（ａ）、水素雰囲気中（ｂ）、アルゴン雰囲気中（ｃ）、及び１０ｔｏｒｒの真空中（ｄ）において、１００℃から９００℃まで１００℃間隔で、Ｓｉ粉末（Ａ）についてはそれぞれ５時間及びＳｉ粉末（Ｂ）について

はそれぞれ２時間保持した後、ＥＳＲ法により不対電子濃度を測定した。

比較例として、同じ市販Ｓｉ粉末（Ａ）と市販Ｓｉ粉末（Ｂ）を、それぞれ窒素雰囲気中（ｅ）及び１００ｔｏｒｒの真空中（ｆ）において、１００℃から９００℃まで１００℃間隔で共にそれぞれ５時間保持した後、ＥＳＲ法により不対電子濃度を測定した。

その結果を、市販Ｓｉ粉末（Ａ）については第５図に、及び市販Ｓｉ粉末（Ｂ）については第６図に示した。これらの結果から分かるように、市販Ｓｉ粉末を空気、水素、アルゴン、１０ｔｏｒｒ以下の真空等の窒素以外の雰囲気中で、３００～８００℃で熱処理することで、Ｓｉ粉末の不対電子濃度を10^{15}～10^{20}／cm^3の範囲に制御できることが分かる。

実施例２

上記市販Ｓｉ粉末（Ａ）を、下記第１表に示す各雰囲気と条件で熱処理した。得られた各Ｓｉ粉末の不対電子濃度を第１表に併せて示した。

尚、Ｓｉ粉末（Ａ）、（Ｂ）を各々第１表のNo. ２～No. ５と同じ温度と雰囲気中で１時間に満たない時間でバッチ処理したものについては、不対電子濃度が（Ａ）（Ｂ）ともにバッチ全体では10^{15}／cm^3以上となったものの、バッチ塊の中心では10^{15}／cm^3に満たない部分も生じた。以上の結果から、市販Ｓｉ粉末バッチ全体にわたり不対電子濃度を10^{15}～10^{20}／cm^3の範囲に収めるように確実にコントロールするためには３００～８００℃の温度で最低１時間の処理をする必要のあることがわかる。

第　1　表

試料	熱処理条件		不対電子濃度
	雰囲気	℃×hr	(／cm^3)
1	Ａｒ	300×5	1×10^{15}
2	空気	500×1	1×10^{16}
3	真空	500×5	4×10^{16}
4	水素	600×4	8×10^{19}
5	Ａｒ	800×5	1×10^{20}
6	Ａｒ	600×1	9×10^{19}
7＊	未　処　理		7×10^{12}
8＊	Ａｒ	200×3	1×10^{14}
9＊	空気	900×3	2×10^{20}
10＊	窒素	600×3	2×10^{14}

(注) 表中の＊を付した資料は比較例である。又、試料3の真空は10torrである。

得られた各Ｓｉ粉末に、焼結助剤として３モル％のY_2O_3粉末と５モル％のAl_2O_3粉末を添加し、更に窒素空孔形成剤としてＣｕ粉末を２モル％添加した。これに熱可塑性樹脂バインダーを４モル％加えて混合した後、乾式プレスにより成形し、６００℃の窒素気流中において２時間脱バインダー処理を行った。尚、Ｃｕは、その共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとが（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉ＝０．５である。

次に、各成形体を窒素気流中において１３５０℃で２時間窒化処理した後、下記第２表に示す１７００～１８００℃で１～３時間の焼結を行った。得られた各Si_3N_4焼結体の不対電子濃度、相対密度、及び３点曲げ強度を第２表に示した。

第 2 表

試料	焼結条件 (℃×hr)	不対電子濃度 (／cm^3)	相対密度 (%)	3点曲げ強度 (MPa)
1	1700×3	2×10^{15}	99	1390
2	1800×3	7×10^{16}	99	1300
3	1800×3	2×10^{16}	99	1426
4	1700×3	9×10^{19}	99	1230
5	1800×3	8×10^{20}	99	1230
6	1700×1	8×10^{20}	99	1090
7＊	1700×3	2×10^{14}	92	560
8＊	1700×3	7×10^{14}	91	680
9＊	1700×3	4×10^{21}	99	780
10＊	1700×3	9×10^{14}	89	430

(注) 表中の＊を付した試料は比較例である。

上記のごとく、市販のＳｉ粉末を窒素以外の雰囲気中で３００～８００℃で１～５時間保持することにより、Ｓｉ粉末中の不対電子濃度を10^{15}～10^{20}／cm^3の範囲に処理粉末中に同濃度のムラのない状態で制御することができ、このＳｉ粉末を焼結助剤及び窒素空孔形成剤と共に用いて反応焼結することにより、相対密度９９%以上で３点曲げ強度１０００ＭＰａ以上のSi_3N_4焼結体が得られることが分かる。

実施例３

前記市販Ｓｉ粉末（Ａ）を空気中５００℃で２時間熱処理し、不対電子濃度8×10^{15}／cm^3のＳｉ粉末を得た。又、市販Ｓｉ粉末（Ｂ）をアルゴン雰囲気中５００℃で４時間熱処理し、不対電子濃度2×10^{19}／cm^3のＳｉ粉末を得た。

又、さらに、市販Ｓｉ粉末（Ａ）を空気中５００℃で３時間熱処理し、不対電子濃度1×10^{16}／cm^3のＳｉ粉末を得た。又、市販Ｓｉ粉末（Ｂ）をアルゴン雰囲気中５００℃で４時間熱処理し、不対電子濃度2×10^{19}／cm^3のＳｉ粉末を得た。

得られた各Ｓｉ粉末に、焼結助剤として３モル％のY_2O_3粉末と５モル％のAl_2O_3粉末を添加し、更に下記第３表に示す窒素空孔形成剤を添加した。使用したＳｉ粉末とその不対電子濃度、並びに窒素空孔形成剤の種類（全て粉末）、価数、及びその共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとの（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉの値、並びにその添加量を下記第３表に併せて示した。

第 3 表

		不対電子濃度	窒素空孔形成剤			添加量
試料	Si粉末	(/cm^3)	種類	価数	(RM-RSi)/RSi	(モル%)
11	A	8×10^{15}	Sc_2O_3	+3	0.46	2
12	A	8×10^{15}	NiO	+2	0.12	2
13	A	8×10^{15}	$V_2(OC)$	+3	0.21	2
14	A	8×10^{15}	CrN	+3	0.14	2
15	A	8×10^{15}	MnO	+2	0.14	2
16	A	8×10^{15}	Fe_2O_3	+3	0.14	2
17	A	8×10^{15}	Cuo	+2	0.12	2
18	A	8×10^{15}	CoO	+2	0.13	2
19	B	2×10^{19}	$Ti_4O_3N_2$	+3	0.15	2
20	B	2×10^{19}	ZnO	+2	0.24	2
21	B	2×10^{19}	ZnO	+2	0.24	2
22	B	2×10^{19}	Ga_2O	+1	0.27	2
23	B	2×10^{19}	GeO	+2	0.23	2
24	A	1×10^{16}	無添加	-	-	-
25	A	1×10^{16}	MoC	+4	0.25	5
26	A	1×10^{16}	ZrO_2	+4	0.44	5
27	A	1×10^{16}	In_2O	+1	0.50	5
28	B	2×10^{19}	PbO	+2	0.58	5
29	B	2×10^{19}	PbO	+2	0.58	5

上記のＳｉ粉末に焼結助剤及び窒素空孔形成剤を添加した各粉末を、実施例２と同様に混合し、成形した。次に、各成形体を窒素気流中において下記第４表に示す１３００～１３５０℃で２～４時間の窒化処理を行った後、下記第４表に示す１６００～１８００℃で１～３時間の条件にて焼結を行った。得られた各Si_3N_4焼結体の不対電子濃度、相対密

度、及び３点曲げ強度を第４表に示した。

第　４　表

	窒化処理	焼結条件	不対電子濃度	相対密度	３点曲げ強度
試料	(℃×hr)	(℃×hr)	(／cm^3)	(%)	(MPa)
11	1350×2	1800×3	7×10^{16}	99	1340
12	1350×2	1800×3	2×10^{19}	99	1280
13	1350×2	1800×3	2×10^{15}	99	1420
14	1350×2	1800×3	7×10^{16}	99	1300
15	1350×2	1800×3	2×10^{19}	99	1420
16	1350×2	1700×3	9×10^{19}	99	1250
17	1350×2	1800×3	2×10^{15}	99	1310
18	1350×2	1800×3	7×10^{16}	99	1410
19	1350×2	1800×3	2×10^{19}	99	1270
20	1350×2	1800×3	9×10^{19}	99	1250
21	1350×2	1600×1	9×10^{19}	99	1040
22	1350×2	1800×3	2×10^{15}	99	1410
23	1350×2	1800×3	7×10^{16}	99	1300
24	1350×2	1800×3	3×10^{15}	99	810
25	1300×4	1800×3	6×10^{15}	99	870
26	1300×4	1800×3	2×10^{15}	99	840
27	1300×4	1800×3	2×10^{15}	99	820
28	1350×2	1500×3	9×10^{15}	99	870
29	1350×2	1700×3	9×10^{15}	99	840

上記のごとく、不対電子濃度が10^{15}～10^{20}／cm^3の範囲にあるＳｉ粉末を使用することによって、生成するSi_3N_4焼結体の不対電子濃度を10^{15}～10^{21}／cm^3の範囲に制御でき、緻密且つ高強度のSi_3N_4焼結体を得ることができる。特に窒素空孔形成剤として＋１～＋３価の

価数を有し且つその共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとの比率（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉが０．５未満である元素を添加して焼結することにより、さらに高強度の焼結体を得ることができる。

実施例４

前記市販Ｓｉ粉末（Ａ）を空気中５００℃で３時間熱処理し、不対電子濃度1×10^{16}／cm^3のＳｉ粉末を得た。又、市販Ｓｉ粉末（Ｂ）をアルゴン雰囲気中５００℃で４時間熱処理し、不対電子濃度2×10^{19}／cm^3のＳｉ粉末を得た。

得られた各Ｓｉ粉末に、下記第５表に示す焼結助剤と窒素空孔形成剤（共に全て粉末）を添加し、実施例１と同様の方法で混合、成形、脱バインダー処理を行った。尚、使用した窒素空孔形成剤は、いずれも価数が＋１～＋３価の元素であって、その共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとの比率（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉが０．５未満の元素又はその化合物である。

第 5 表

		焼結助剤		窒素空孔形成剤	
試料	Si粉末	種類	合計量(モル%)	種類	添加量(モル%)
30	B	Y_2O_3	0.5	Cu	1
31	B	Y_2O_3/MgO	5	Cr_2C	1
32	B	Pr_2O_3/Al_2O_3	10	TiN	1
33	B	Y_2O_3	0.5	CuO	5
34	B	Y_2O_3	0.5	TiO_2	10
35	A	Y_2O_3	2.5	CuO	2.5
36	A	Y_2O_3/Al_2O_3	7.5	Cr_2C	2.5
37	A	Y_2O_3/MgO	5	TiO_2	5
38	A	Sm_2O_3/Nd_2O_3	10	Cr_2C	5
39	A	Yb_2O_3	2.5	TiO_2	7.5
40	A	Yb_2O_3/Al_2O_3	7.5	TiN	7.5
41	A	Y_2O_3/MgO	5	V_2C	10
42	A	Sm_2O_3/Nd_2O_3	10	Cr_2N	10
43	B	Y_2O_3/Al_2O_3	0.4	Cu	5
44	B	Sm_2O_3/Nd_2O_3	11	Cu	5
45	A	Y_2O_3	0.05	Cu	5
46	A	Y_2O_3/Al_2O_3	16	Cu	5
47	B	Y_2O_3/Al_2O_3	5	Cu	0.4
48	A	Y_2O_3/Al_2O_3	5	Cu	16

次に、上記の各成形体を窒素気流中において下記第6表に示す１３００～１３５０℃で２～４時間の窒化処理を行った後、１６００～１８００℃で３時間の焼結を行った。得られた各Si_3N_4焼結体の不対電子濃度、相対密度、及び３点曲げ強度を第６表に示した。

第 6 表

	窒化処理	焼結条件	不対電子濃度	相対密度	3点曲げ強度
試料	(℃×hr)	(℃×hr)	(/cm^3)	(%)	(MPa)
30	1300×4	1800×3	7×10^{16}	99	1120
31	1300×4	1600×3	2×10^{19}	99	1050
32	1300×4	1800×3	9×10^{15}	99	1210
33	1350×2	1700×3	2×10^{15}	99	1100
34	1350×2	1600×3	7×10^{16}	99	1100
35	1350×2	1800×3	2×10^{19}	99	1250
36	1350×2	1800×3	9×10^{19}	99	1200
37	1350×2	1700×3	2×10^{15}	99	1100
38	1300×3	1800×3	7×10^{16}	99	970
39	1350×2	1800×3	2×10^{15}	99	1010
40	1350×2	1800×3	7×10^{16}	99	890
41	1350×2	1600×3	2×10^{19}	99	1160
42	1350×2	1800×3	9×10^{19}	99	920
43	1350×2	1600×3	8×10^{15}	99	900
44	1350×2	1800×3	2×10^{15}	99	900
45	1350×4	1800×3	8×10^{16}	99	820
46	1350×4	1700×3	9×10^{15}	99	810
47	1350×4	1800×3	3×10^{16}	99	815
48	1350×2	1800×3	3×10^{19}	99	810

上記の結果から、焼結助剤が合計で0．1～15モル%及び窒素空孔形成剤が0．5～15モル%の範囲にあれば、緻密且つより高強度のSi_3N_4焼結体が得られる。

実施例5

前記市販Si粉末（A）を空気中500℃で3時間熱処理し、不対電

子濃度１×１０^{16}／ｃｍ^{3}のＳｉ粉末を得た。又、市販Ｓｉ粉末（Ｂ）をアルゴン雰囲気中５００℃で４時間熱処理し、不対電子濃度２×１０^{19}／ｃｍ^{3}のＳｉ粉末を得た。

得られた各Ｓｉ粉末に、下記第７表に示す形態の各焼結助剤と窒素空孔形成剤を添加し、実施例１と同様の方法で混合、成形、脱バインダー処理を行った。尚、使用した窒素空孔形成剤は、いずれも価数が＋１～＋３価の元素であって、その共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとの比率（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉが０．５未満の元素又はその化合物である。

第　７　表

		焼結助剤		窒素空孔形成剤	
試料	Si粉末	種　類	合計量(ﾓﾙ%)	種　類	添加量(ﾓﾙ%)
45	A	Y(ｽﾃｱﾘﾝ酸塩)	0.5	Cu(粉末)	5
46	A	Y(ｱﾙｺｷｼﾄﾞ)	0.5	Cr(粉末)	5
47	A	Y/Al(ﾗｳﾘﾝ酸塩)	0.5	Cu(粉末)	5
48	A	Y_2O_3/Al_2O_3(粉末)	5	Cu(ｽﾃｱﾘﾝ酸塩)	1
49	B	Sm_2O_3/Nd_2O_3(粉末)	5	Cu(ｱﾙｺｷｼﾄﾞ)	1
50	B	Y_2O_3(粉末)	5	Cu(ﾗｳﾘﾝ酸塩)	1
51	B	Y_2O_3(粉末)	0.5	Cu(ｱﾙｺｷｼﾄﾞ)	1
52	B	Y_2O_3(粉末)	0.5	Cu(ｱﾙｺｷｼﾄﾞ)	1
53	B	Y_2O_3/Al_2O_3(粉末)	8	Cu(粉末)	0.8
54	B	Y_2O_3/Al_2O_3(粉末)	8	Cu(粉末)	0.8
55	B	Y_2O_3/Al_2O_3(粉末)	8	Cu(粉末)	11

次に、上記の各成形体を窒素気流中において１３５０℃で２時間窒化処理した後、下記第８表に示す１６００～１８００℃で３時間の条件で

焼結を行った。得られた各Si_3N_4焼結体の不対電子濃度、相対密度、及び3点曲げ強度を第8表に示した。

第 8 表

	焼結条件	不対電子濃度	相対密度	3点曲げ強度
試料	(℃×hr)	(/cm^3)	(%)	(MPa)
45	1800×3	2×10^{19}	99	1200
46	1800×3	9×10^{19}	99	1210
47	1800×3	2×10^{15}	99	1210
48	1800×3	2×10^{16}	99	1190
49	1800×3	7×10^{16}	99	1220
50	1800×3	2×10^{19}	99	1150
51	1800×3	9×10^{19}	99	1200
52	1700×3	9×10^{19}	99	880
53	1600×3	8×10^{14}	99	860
54	1800×3	8×10^{14}	99	820
55	1800×3	2×10^{14}	99	820

上記の結果から、焼結助剤及び窒素空孔形成剤を粉末で添加するよりも、ステアリン酸、ラウリン酸、アルコキシドとして添加した方が、少量の添加量でより高強度のSi_3N_4焼結体が得られることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、原料粉末として高価なSi_3N_4粉末の代わりに約1／10の価格のシリコン粉末を使用して、従来よりも遥かに短時間の反応焼結により、低価格でしかも緻密且つ高強度の窒化ケイ素焼結体を提供することができる。

請　求　の　範　囲

1．Ｓｉ粉末の反応焼結により得られた窒化ケイ素焼結体であって、不対電子濃度が10^{15}／ｃｍ^3～10^{21}／ｃｍ^{3}であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

2．相対密度が９９％以上且つ３点曲げ強度が８００ＭＰａ以上であることを特徴とする、請求項１に記載の窒化ケイ素焼結体。

3．希土類元素、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａの少なくとも１種の元素、及びＡｌ、Ｍｇ、Ｃａ以外の価数＋１～＋３価の元素で、その共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとが（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉ＜０．５の関係にある元素を含むことを特徴とする、請求の範囲第１項又は第２項に記載の窒化ケイ素焼結体。

4．前記Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ以外の価数＋１～＋３価の元素が、Ｓｃ、Ｎｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅの少なくとも１種であることを特徴とする、請求の範囲第３項に記載の窒化ケイ素焼結体。

5．前記希土類元素、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａの少なくとも１種の元素を元素換算で０．１～１５モル％、及び前記Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ以外の価数＋１～＋３価の元素を元素換算で０．５～１５モル％含むことを特徴とする、請求の範囲第３項又は第４項に記載の窒化ケイ素焼結体。

6．前記希土類元素、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａの少なくとも１種の元素を元素換算で０．５～１０モル％、及び前記Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ以外の価数＋１～＋３価の元素を元素換算で１～１０モル％含むことを特徴とする、請求の範囲第３項又は第４項に記載の窒化ケイ素焼結体。

7．Ｓｉ粉末の反応焼結による窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、

不対電子濃度が10^{15}／cm^3～10^{20}／cm^3のＳｉ粉末を用いて反応焼結することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

８．前記Ｓｉ粉末は、市販のＳｉ粉末を窒素以外の雰囲気中において３００～８００℃の温度で１～５時間焼鈍して得られることを特徴とする、請求の範囲第７項に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

９．前記雰囲気が、空気、水素、アルゴン、又は１０ｔｏｒｒ以下の真空であることを特徴とする、請求の範囲第８項に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

１０．前記Ｓｉ粉末に、焼結助剤として希土類元素、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａの少なくとも１種の元素の化合物を元素換算で０．１～１５モル％、及び窒素空孔形成剤としてＡｌ、Ｍｇ、Ｃａ以外の価数＋１～＋３価の元素で、その共有結合半径ＲＭとＳｉの共有結合半径ＲＳｉとが（ＲＭ－ＲＳｉ）／ＲＳｉ＜０．５の関係にある元素又はその化合物を元素換算で０．５～１５モル％添加して、反応焼結することを特徴とする、請求の範囲第７～９項のいずれかに記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

１１．前記窒素空孔形成剤が、Ｓｃ、Ｎｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅの少なくとも１種の元素又はその化合物であることを特徴とする、請求の範囲第９項に記載の窒化ケイ素焼結体。

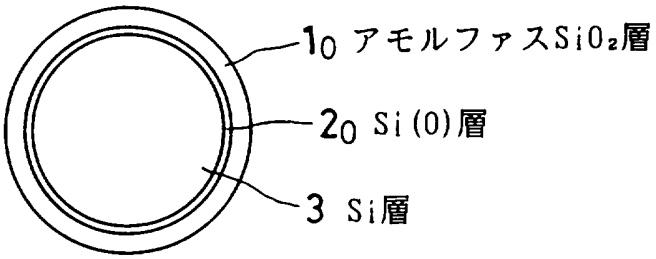
１２．前記窒素空孔形成剤が、Ｓｃ、Ｎｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅの少なくとも１種の元素又はその化合物であることを特徴とする、請求の範囲第１０項又は第１１項に記載の窒化ケイ素焼結体。

１３．前記焼結助剤及び／又は窒素空孔形成剤が、前記各元素の酸化物、窒化物、炭化物、アルコキシド、ステアリン酸塩、若しくはラウリン酸

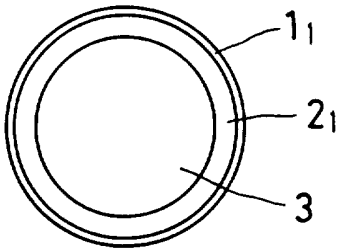
塩であることを特徴とする、請求の範囲第１０～１２項のいずれかに記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

１４．前記Ｓｉ粉末に前記焼結助剤と窒素空孔形成剤を添加して得た成形体を、窒素雰囲気中において１３００～１４００℃に保持して窒化処理した後、１５００～１８００℃で焼結することを特徴とする、請求の範囲第１０～１３項のいずれかに記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

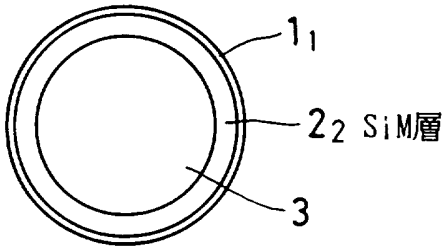
第 1 図



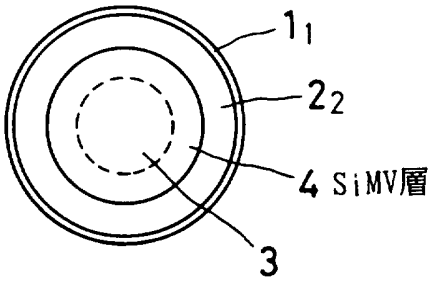
第 2 図



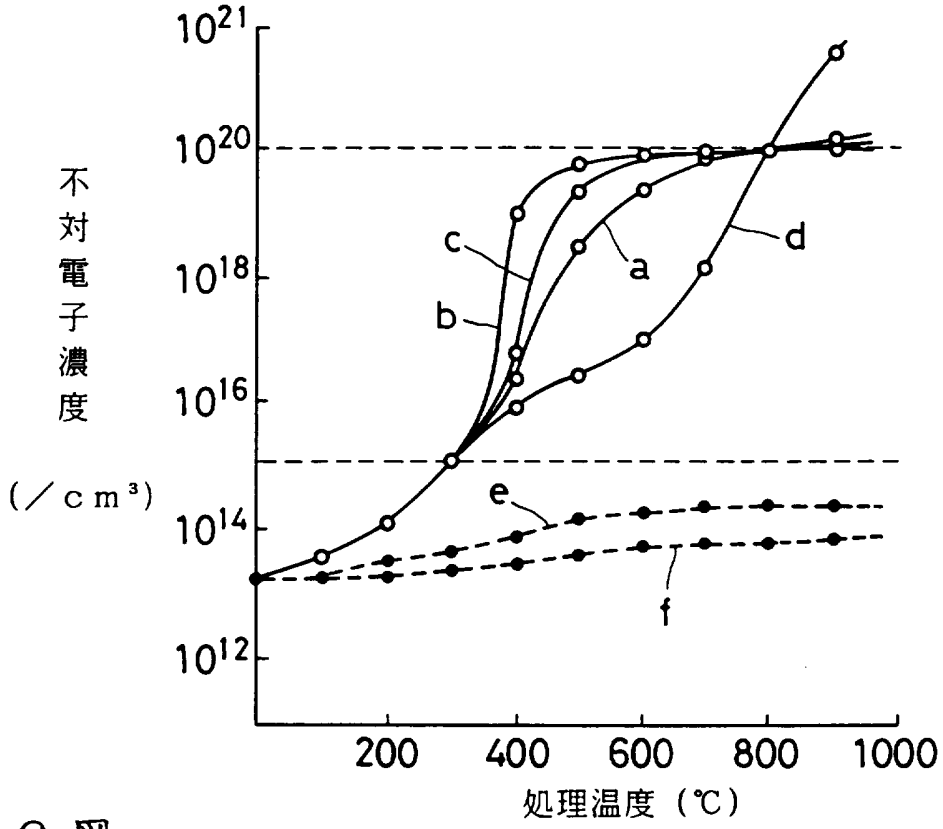
第 3 図



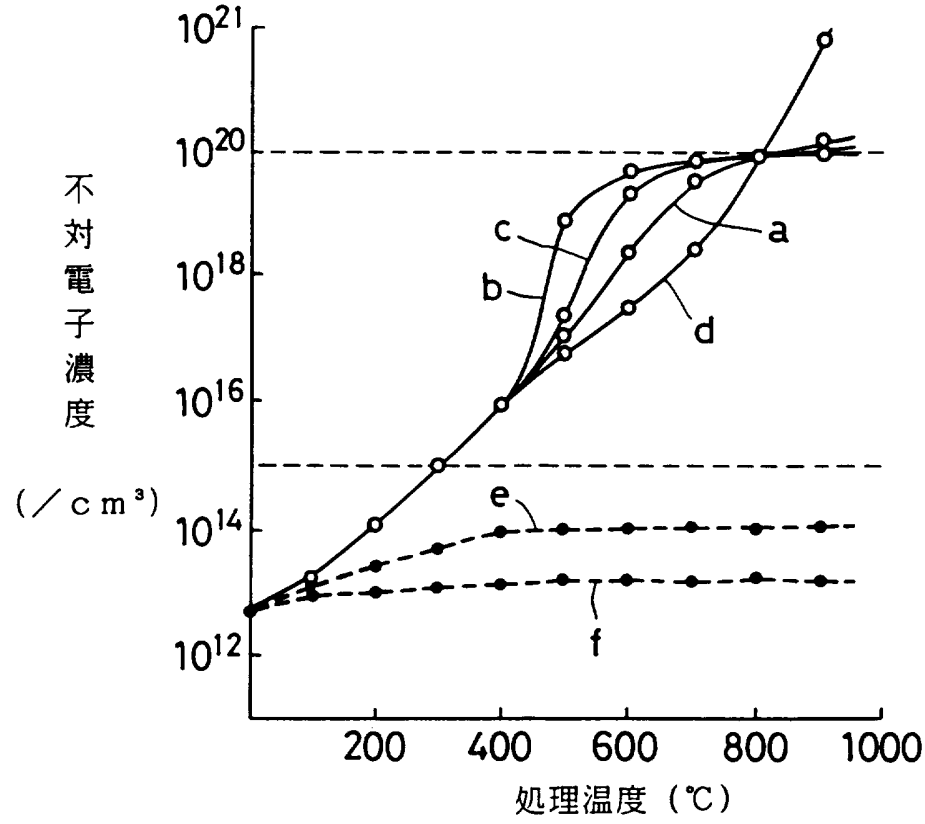
第 4 図



第 5 図


10^{21}
10^{20}
10^{18}
10^{16}
10^{14}
10^{12}
不対電子濃度
(／cm³)
a
b
c
d
e
f
200
400
600
800
1000
処理温度（℃）

第 6 図


10^{21}
10^{20}
10^{18}
10^{16}
10^{14}
10^{12}
不対電子濃度
(／cm³)
a
b
c
d
e
f
200
400
600
800
1000
処理温度（℃）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP95/02679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C04B35/591

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)

Int. Cl^6 C04B35/584, C04B35/591-35/596, C04B35/626-35/628

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

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, 61-242960, A (Elektroschmelzwerk Kempten GmbH.), October 29, 1986 (29. 10. 86), Claim 3 & DE, 3514286, A & EP, 199297, A	3-6, 10-13
A	JP, 5-9074, W (Eaton Corp.), December 16, 1993 (16. 12. 93), Claims 2, 6, 10 & WO, 9201653, A & EP, 540683, A	3-6, 10-13
A	JP, 58-88168, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), May 26, 1983 (26. 05. 83)(Family: none)	8, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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
January 21, 1996 (21. 01. 96)	February 13, 1996 (13. 02. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/02679

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁶ C04B35/591

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））

Int. Cl⁶ C04B35/584, C04B35/591-35/596, C04B35/626-35/628

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

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP, 61-242960, A（エレクトロシュメルツヴェルク・ケンプテン・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング）, 29. 10月. 1986（29. 10. 86）, 請求項3 & DE, 3514286, A & EP, 199297, A	3-6, 10-13
A	JP, 5-9074, W（イートン・コーポレーション）, 16. 12月. 1993（16. 12. 93）, 請求項2, 6, 10 & WO, 9201653, A	3-6, 10-13

☑ 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」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
21. 01. 96

国際調査報告の発送日
13.02.96

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

特許庁審査官（権限のある職員）
柳 和子 印 4G 7508

電話番号 03-3581-1101 内線 3417

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	&EP, 540683, A JP, 58-88168, A（住友電気工業株式会社）， 26. 5月. 1983（26. 05. 83）（ファミリーなし）	8, 9