

(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  
2016年6月16日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/093360 A1

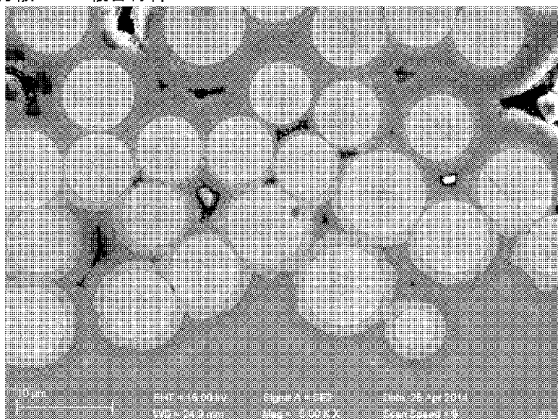
- (51) 国際特許分類:  
C04B 35/565 (2006.01) C04B 35/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084858
- (22) 国際出願日: 2015年12月11日(11.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-251734 2014年12月12日(12.12.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 檜木 達也(HINOKI, Tatsuya); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 下田 一哉(SHIMODA, Kazuya); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE FIBER REINFORCED SILICON CARBIDE COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料

AA  
粒子分散CVI-SiC複合材料



AA Particle dispersed CVI-SiC composite material

(57) Abstract: Provided is a novel silicon carbide fiber reinforced silicon carbide composite material which is a composite material of a SiC ceramic and SiC fibers such that the toughness of the SiC ceramic is improved and such that the composite material can be manufactured in a high yield with a relatively simple manufacturing process without having to form oxidation-resistant coating or employ complex manufacturing steps such as an advanced interface control process. The silicon carbide fiber reinforced silicon carbide composite material is characterized by comprising a matrix of multiphase structures that includes a silicon carbide phase and a phase including a substance having low reactivity with silicon carbide, and silicon carbide fibers arranged in the matrix. The silicon carbide fiber reinforced silicon carbide composite material is a composite material which can be obtained by a manufacturing method suitable for mass production and features greatly improved fracture toughness while maintaining the excellent properties of a SiC ceramic.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/093360 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

SiC セラミックスの靱性を改善した SiC 繊維との複合材料であって、耐酸化性被覆の形成や高度な界面制御プロセス等の煩雑な製造工程を要することなく、比較的簡単な製造プロセスにより、歩留まりよく製造することが可能な新規な炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料を提供する。炭化ケイ素相と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相を含む多相構造のマトリックスと、該マトリックス中に配置された炭化ケイ素繊維を含むことを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料は、量産化に適した製造方法によって得られる複合材料であって、SiC セラミックスの有する優れた物性を維持した上で、破壊靱性値が大きく向上した材料である。

## 明 細 書

発明の名称：炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料（SiC/SiC複合材料）及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] SiC（炭化ケイ素）からなるセラミックス材料は、軽量、耐熱性（高温強度）、耐摩耗性（高硬度）、化学的安定性（耐酸化，耐食性）、高熱伝導率、低熱膨張率、低誘導放射化、低崩壊熱等の優れた物性を有するものであり、その優れた基礎物性を利用して、耐熱性・耐環境性材料としての利用が図られている。

[0003] 更に、原子力分野においても、水蒸気爆発のリスクを下げることを目的として、燃料被覆管等へのSiCセラミックスの適用が検討されている。

[0004] しかしながら、SiCセラミックスを構造体として適用する場合に、セラミックス材料の特有の欠点である脆弱性の問題があり、衝撃等によって容易に亀裂が生じるために、この克服が大きな課題となっている。

[0005] SiCセラミックスの脆弱性を改善する方法としては、SiCセラミックスに高強度、高剛性を有する炭化ケイ素（SiC）長繊維を複合化させて、靱性を改善することが試みられている。

[0006] しかしながら、SiCセラミックスとSiC繊維は同一素材の材料であり、これらを単に複合化させるだけでは、SiCマトリックスとSiC長繊維が強い結合力を有するために、マトリックスに亀裂が発生した場合に、そのままSiC長繊維にも亀裂が進行して、脆性破壊が生じ易いという問題点がある。このため、SiCセラミックスとSiC繊維との間に界面相を形成して、亀裂の進行を制御することが試みられている（下記比特許文献1、2等参照）。

[0007] 図1は、SiCセラミックスとSiC繊維との間に界面相を形成した場合に、破壊靱性が向上するメカニズムを模式的に示す図面である。この方法によれば

、SiCセラミックスとSiC繊維との界面において亀裂を偏向させることができ、更に、界面に生じる摩擦力によって荷重を担うことができ、これによって破壊靱性値を向上させることが可能となる。

[0008] 界面相としては、例えば、SiC長繊維の成形品に熱分解カーボン等の炭素材料の被覆を形成することが試みられている。しかしながら、エネルギー産業分野や宇宙航空等の産業分野における使用環境はますます厳しさを増しており、1000℃を超えるような高温でも使用可能な材料が要求されている。炭素材料による界面相を形成した複合材料は、高温の酸化性雰囲気下で用いる場合に、炭素材料が酸化してCOやCO<sub>2</sub>等の気体となって界面の固相が消滅し、強度の低下を生じ、本来の特性を発揮することが困難となる。

[0009] このため、SiC複合材料の耐酸化性を向上させるために、SiC複合材料にSiC等による耐環境被覆を形成することが試みられている。

[0010] しかしながら、この方法では被覆が損傷すると、耐環境特性が保てないため、被覆の強度で全体の強度が決まってしまうことになる。また、被覆材と母材のSiC複合材料の間に、熱膨張係数差に起因する残量応力が生じてしまい、全体の強度特性を低下させる要因となる。

[0011] また、SiCセラミックスとSiC繊維との間に、炭素材料に代えて、窒化ホウ素(BN)による界面相を形成することが試みられている(下記特許文献1参照)。BNは炭素材料と比較すると耐酸化性に優れた材料であり、高温の酸化性雰囲気下で使用した場合に酸化による劣化を抑制することが期待される。

[0012] しかしながら、SiCセラミックスとSiC繊維との間に界面相を形成する方法では、複合材料の強度に対する界面相の厚さの影響が大きく、界面相の厚さの制御が重要な課題となる。

[0013] SiC繊維の表面に界面相を形成する場合には、主として厚さの制御が比較的容易な方法であるCVD法が採用されている。CVD法で界面相を形成する場合には、通常、SiC繊維の束を複合材料の最終形状に近い形に成形した後、原料ガスを流してSiC繊維の表面に界面相を形成する方法が採用されている。

[0014] この方法では、SiC繊維の成形品の形状が小さい場合には、界面相の厚さの

制御は比較的容易であるが、SiC繊維の成形品の形状が大きくなると、原料ガスの導入方法の影響を受けて、成形品における繊維の位置によって界面相の厚さにバラツキが生じやすい。このため、界面相の厚さの制御の困難性に起因して、生産プロセスが煩雑となり、更に、不良品発生比率が高く、製品の歩留まりが悪いために、高コストになるという問題点がある。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0015] 特許文献1：特開平3-115140号公報

### 非特許文献

[0016] 非特許文献1：Journal of Nuclear Materials, 283-287(2000), pp.1077-1080

非特許文献2：Key Engineering Materials, Vol. 287 (2005), pp.471-476

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、SiCセラミックスの靱性を改善したSiC繊維との複合材料であって、耐酸化性被覆の形成工程や高度な界面制御プロセス等の煩雑な製造工程を要することなく、比較的簡単な製造プロセスにより、歩留まりよく製造することが可能な新規な炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料（以下「SiC/SiC複合材料」ということがある）を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0018] 本発明者は、上記した目的を達成すべく、鋭意研究を重ねてきた。その結果、SiC相に加えて、製造プロセス環境下においてSiCに対する反応性の低い物質からなる第二相を含む多相構造のセラミックス材料をマトリックスとして用い、該マトリックス中にSiC繊維を配置した構造の複合材料は、SiCセラミックスの有する優れた物性を維持した上で、破壊靱性値が大きく向上し、特に、第二相が窒化ホウ素（BN）等の耐高温酸化性の高い物質からなる相で

ある場合には、高温の酸化性雰囲気下で用いた場合にも、高い強度を維持することが可能となることを見出した。

[0019] 更に、上記した構造の複合材料を得る方法については、従来のSiC繊維の表面に界面相を形成する方法と比較すると、高度な界面制御プロセスが不要となり、歩留まり、生産性が著しく向上して、SiC/SiC複合材料の工業化に非常に有利となることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて、更に研究を重ねた結果、完成されたものである。

[0020] 即ち、本発明は、下記の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料、及びその製造方法を提供するものである。

[0021] 項1. 炭化ケイ素相と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相を含む多相構造のマトリックスと、該マトリックス中に配置された炭化ケイ素繊維を含むことを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。

[0022] 項2. マトリックスが、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相がマトリックス中に粒子状で分散した状態、又は炭化ケイ素相と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相とが不均一な形状の塊状としてマトリックス中にランダムに存在する状態の構造を有する、上記項1に記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。

[0023] 項3. 炭化ケイ素に対して反応性の低い物質が、カーボン、窒化物、酸化物、炭化物、ホウ化物、及び、ケイ酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種である、前記項1又は2に記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。

[0024] 項4. 炭化ケイ素に対して反応性の低い物質が、カーボン、窒化ホウ素 (BN)、窒化タンタル (TaN)、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、CaO、ZrC、NbC、HfC、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $CrB_2$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $Yb_2SiO_5$ 、及び、 $Yb_2Si_2O_7$ からなる群から選ばれた少なくとも一種である、上記項1～3のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。

[0025] 項5. マトリックス全体を基準として、炭化ケイ素相の割合が、20～

90体積%である、上記項1～4のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。

[0026] 項6. 炭化ケイ素繊維が炭化ケイ素の長繊維である、上記項1～5のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。

[0027] 項7. 炭化ケイ素繊維の含有率が、複合材料全体を基準として、20～90体積%である、上記項1～6のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。

[0028] 項8. 炭化ケイ素の粉末と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を分散媒中に分散させてスラリーとし、これを炭化ケイ素繊維の繊維構造物に塗布して混合体とした後、該混合体を加圧下で焼結させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[0029] 項9. 炭化ケイ素の粉末と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を分散媒中に分散させてスラリーとし、該スラリー中に束状の炭化ケイ素繊維を配置して混合体とした後、該混合体を加圧下で焼結させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[0030] 項10. 炭化ケイ素の粉末と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を含むスラリーを乾燥させてシート状に成形し、これを炭化ケイ素繊維からなる繊維構造物又は束状の炭化ケイ素繊維を配列させた層との積層体とした後、該積層体を加圧下で焼結させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[0031] 項11. 炭化ケイ素繊維の集合体を反応器内に配置し、炭化ケイ素相を形成するための炭化ケイ素前駆体ガスと、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相を形成するための第二相形成用前駆体ガスを含む蒸着用混合ガスを該反応器内に供給し、該蒸着用混合ガスを、炭化ケイ素相形成用前駆体ガスと第二相形成用前駆体ガスの両方が熱分解する温度に加熱して、炭化ケイ素繊維の表面に、炭化ケイ素と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質を蒸着させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[0032] 項 1 2. 炭素成分を含む粉末、Si粉末、及び炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を含むマトリックス形成用原料を分散媒中に分散させてスラリーとし、これをSiC繊維と混合して反応焼結に用いる混合体を得た後、シリコンの融点以上の温度に加熱することを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[0033] 項 1 3. マトリックス形成用原料が、更に、SiC粉末を含むものである、上記項 1 2 に記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

### 発明の効果

[0034] 以上の通り、本発明のSiC/SiC複合材料は、SiC繊維と複合化することによってSiCセラミックスの靱性を改善した材料であって、炭素材料、窒化ホウ素などによる繊維／マトリックス界面相を形成した材料に匹敵する高い強度を有する材料である。しかも、高温の酸化性雰囲気下においても第二相の酸化が抑制されるために、優れた耐久性を有するものである。

[0035] 更に、本発明のSiC/SiC複合材料では、SiC繊維とマトリックスの間に界面相が存在しないために、実用化や量産化の上で大きな課題となる高度な界面制御プロセスが不要となり、歩留まりや生産性が著しく向上する。

[0036] このため、本発明のSiC/SiC複合材料は、従来のSiCセラミックスの問題点を改善した材料であって、工業化に適した材料として非常に有用性の高い材料である。

### 図面の簡単な説明

[0037] [図1]従来技術における破壊靱性向上のメカニズムを模式的に示す図面。

[図2]実施例 1 で得られたSiC/SiC複合材料の走査型電子顕微鏡像。

[図3]実施例 1 で得られたSiC/SiC複合材料の引張試験結果を示すグラフ。

[図4]実施例 2 で得られたSiC/SiC複合材料の引張試験結果を示すグラフ。

[図5]実施例 2 で得られたSiC/SiC複合材料の引張試験後の破面の走査型電子顕微鏡像。

[図6]BN粒子分散SiC複合材料の1500℃、大気アニール後の微細組織と引張強度特性を示す図。

[図7]SiC複合材料の酸化挙動の比較を示す図。

### 発明を実施するための形態

[0038] 本発明の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料（SiC/SiC複合材料）は、炭化ケイ素（SiC）相と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相（以下、「第二相」ということがある）を含む多相構造のマトリックスと、該マトリックス中に配置された炭化ケイ素（SiC）繊維を含むものである。

[0039] 以下、本発明のSiC/SiC複合材料及びその製造方法について具体的に説明する。

#### [0040] (1) マトリックス

本発明のSiC/SiC複合材料は、SiC相と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相（第二相）を含む多相構造のセラミックスをマトリックス（母材）とするものである。

[0041] 該マトリックス中に存在するSiC相と第二相のそれぞれの形状については特に限定はなく、これらの相が共存すればよい。例えば、マトリックス中に粒子状の第二相が分散した状態であってもよく、或いは、SiC相と第二相が、不均一な形状の塊状としてマトリックス中にランダムに存在する状態であってもよい。

[0042] 例えば、後述する製造方法の中で、液相焼結法で製造する場合には、第二相が、マトリックス中に粒子状で存在する状態となり、CVI法（化学蒸着浸透法）で製造する場合には、SiC相と第二相が、不均一な形状の塊状としてランダムに存在する状態となる。これらのいずれの状態であっても、マトリックスとSiC繊維の結合強度が適度に低下して靱性が向上し、更に、第二相の酸化を抑制するという効果を発揮することができる。

[0043] 第二相を構成する、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質については、特に限定的ではなく、目的とする使用環境において安定であって、SiCと強固に反応しない物質であればよい。

[0044] 例えば、カーボン、窒化物、酸化物、炭化物、ホウ化物、ケイ酸塩などを用いることができる。

[0045] 第二相を構成する、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の具体例としては、カーボン（グラファイト）；窒化ホウ素（BN）、窒化タンタル（TaN）等の窒化物； $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 等の酸化物； $\text{ZrC}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{HfC}$ 等の炭化物； $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{CrB}_2$ 等のホウ化物等を挙げることができる。

[0046] 第二相を構成する物質としては、酸化物セラミック粒子を使用することができる。酸化物セラミックス粒子としては、耐熱、耐環境性に優れ、熱膨張係数が $3\sim 8[\times 10^{-6}/\text{K}]$ の範囲にあるものを用いることが好ましい。

[0047] 酸化物セラミックス粒子としては、ケイ酸塩（シリケート）が好ましい。

[0048] ケイ酸塩としては、イットリウムシリケート（ $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ）、エリビウムシリケート（ $\text{ErSiO}_5$ ）、ルテチウムシリケート（ $\text{LuSiO}_5$ ）、イッテルビウムシリケート（ $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 、及び、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ）、スカンジウムシリケート（ $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ）等の希土類シリケートが好ましい。

[0049] ケイ酸塩としては、アルミノシリケート（アルミノ珪酸塩）、マグネシウムシリケートなどの各種シリケート、バリウム－ストロンチウムアルミノ珪酸塩（BSAS：barium－strontium aluminosilicate）等を用いることができる。

[0050] 第二相を構成する物質は、一種単独で用いてもよく、或いは、二種以上の物質を同時に用いてもよい。

[0051] SiC相と第二相（炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相）の比率については特に限定的ではないが、マトリックス全体を基準として、SiC相の体積割合が、 $20\sim 90$ 体積％程度であることが好ましく、 $40\sim 70$ 体積％程度であることがより好ましい。このような範囲で用いることによって、繊維方向に沿って亀裂の進行を偏向させる効果と、SiC繊維を複合化したことによる強度の向上の効果が、バランスよく発揮される。

[0052] (2) SiC繊維

SiC繊維としては、Tyranno SA（宇部興産製）、Hi-Nicalon-S（日本カーボン製）等の商標名で市販されている高結晶性炭化ケイ素繊維や、より結晶性の低い繊維も用いることができる。特に、高結晶性炭化ケイ素繊維は、耐熱

温度が高い点で有利である。

[0053] SiC繊維の形状については特に限定はなく、例えば、SiC繊維の続線繊維である長繊維や、これを切断した短繊維などを用いることができる。特に、本発明の目的とする破壊靱性を向上させるためには、SiC繊維の長繊維を用いることが好ましい。ここで、長繊維とは連続した繊維であればよく、繊維長については特に限定はない。

[0054] 例えば、最終的に目的とする複合材料の長さと同程度の長さの繊維を用いればよいが、十分な強度を付与できるのであれば、目的とする複合材料より短い長繊維であっても使用することができる。短繊維とは、長繊維を切断したものであり、例えば、1～10mm程度の長さの繊維である。

[0055] SiC繊維の直径については特に限定はないが、例えば、直径5～200 $\mu$ m程度の繊維を用いることができる。

[0056] SiC繊維は、通常は、500～2000本程度の繊維の束（バンドル）、又はこれを用いた編物、織物などの繊維構造物として供給される。本発明では、目的とする複合体の形状などに応じて、このような束状のSiC繊維、SiC繊維の繊維構造物等を用いることができる。

[0057] 特に、製造工程の効率を考慮すれば、織物などの繊維構造物の状態のSiC繊維を用いることが好ましい。

### [0058] (3) SiC/SiC複合材料の製造方法

本発明のSiC/SiC複合材料の製造方法については、特に限定的ではないが、例えば、下記の液相焼結法、化学蒸着浸透法（CVI法）、反応焼結法等によって製造することができる。

#### [0059] (i) 液相焼結法

液相焼結法では、粉末状の原料を分散媒中に分散させてスラリーとし、これを所定の形状に配置したSiC繊維と混合して焼結に用いる混合体を得た後、この混合体を焼結させることによって、SiC/SiC複合材料を得ることができる。

[0060] 液相焼結法に用いる原料の中で、SiC相形成用の原料としては、SiCの粉末

を用いればよい。SiC粉末の粒径は特に限定的ではなく、均一なスラリーが形成される範囲の微粒子であればよい。

[0061] 例えば、平均粒径が0.02~20 $\mu$ m程度の微粉末を用いることができる。SiCの種類についても特に限定はなく、例えば、立方晶の結晶粉末である $\beta$ -SiC粉末、六方晶系の結晶粉末である $\alpha$ -SiC粉末などを用いることができる。

[0062] 第二相を形成する原料についても特に限定はなく、窒化ホウ素、炭素材料等の炭化ケイ素に対して反応性が低く、使用環境において安定な物質の粉末を用いればよい。これらの内で、炭素材料としては、例えば、グラファイト等の粉末を用いることができる。これらの原料の粒径についても特に限定はなく、例えば、SiC原料と同程度の粒径の粉末を用いればよい。

[0063] 粉末状の原料を含むスラリーは、分散媒として、水や、アルコール（エタノール、イソプロパノールなど）等の有機溶媒を用いて、該分散媒中にSiCの粉末と、第二相を形成する原料であるBN及び／又は炭素材料の粉末を均一に分散させることによって得ることができる。スラリー中の粉末状原料の濃度については特に限定はなく、処理が容易な濃度とすればよい。

[0064] 例えば、固形分量として、5~50重量%程度とすることが好ましく、10~30重量%程度とすることがより好ましい。SiC粉末と第二相を形成する原料粉末との比率は、目的とするSiC/SiC複合材料におけるSiC相と第二相との比率と同様とすればよい。

[0065] 次いで、上記した方法で調製されたスラリーとSiC繊維とを混合して焼結に用いる混合体を作製する。

[0066] 焼結に用いるための粉末状原料とSiC繊維との混合体を作製するための具体的な方法としては、例えば、SiC繊維を編物、織物などの繊維構造物として用い、上記スラリーをSiC繊維の繊維構造物に塗布して、含浸させればよい。

[0067] また、束状のセラミックス繊維を用いる場合には、粉末状の原料を分散させたスラリーを型に入れ、その中に束状のSiC繊維を任意の形状に配置すればよい。この場合、束状のSiC繊維は一方向に配置することに限定されず、交差

する二方向に配置してもよく、それ以外の任意の方向に配置してもよい。

[0068] また、粉末状原料を含むスラリーを乾燥させてシート状に成形し、これをSiC繊維からなる繊維構造物との積層体として、焼結に用いる混合体としてもよい。また、束状のセラミックス繊維を用いる場合には、目的とする複合材料中のSiC繊維の存在状態に対応するように束状のSiC繊維を配列させ、配列させた状態の束状のSiC繊維の層と、シート状に成形したスラリー層とを積層して、焼結に用いる混合体としてもよい。

[0069] 尚、目的とする複合材料の厚さに応じて、シート状に成形したスラリー層とSiC繊維からなる層をそれぞれ2層以上積層してもよい。この場合には、SiC繊維の配向する方向は、層毎に異なる方向としてもよく、これにより、強度をより向上させることも可能である。

[0070] 更に、上記した焼結前の混合体には、必要に応じて、焼結助剤として、酸化アルミニウム粉末 ( $Al_2O_3$ ) や酸化イットリウム粉末等を添加してもよい。焼結助剤は、例えば、粉末状原料を含むスラリーに添加すればよい。

[0071] 焼結助剤の添加量は、例えば、スラリーに含まれるSiC粉末と第二相を形成する原料粉末の合計100重量部に対して、0.1~25重量部程度とすればよい。焼結助剤を添加することによって、焼結温度が低い場合であっても、十分な破壊強度を付与することが可能となる。

[0072] 上記した方法でマトリックス相用原料とSiC繊維との混合体を作製した後、この混合体を加圧下で焼結させることによって、目的とするSiC/SiC複合材料を得ることができる。

[0073] 焼結温度は、通常、1400℃程度以上とすればよいが、十分な破壊強度を付与するためには、1700℃程度以上とすることが好ましい。焼結助剤を添加した場合には、例えば、1600℃程度の焼結温度であっても、十分な破壊強度を付与することができる。

[0074] 焼結温度の上限については、強化するSiC繊維の耐熱温度とすればよく、高結晶性炭化ケイ素繊維を用いる場合は、2000℃程度までとすることが好ましい。

- [0075] 焼結時の圧力については、特に限定的ではなく、圧力が高い程、短時間で十分な強度を付与できる。通常、5MPa程度以上の圧力とすればよく、特に、10~30MPa程度の圧力とすることが好ましい。
- [0076] 焼結時の雰囲気については、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。特に、マトリックス相形成用原料に炭素材料が含まれる場合には、焼結時に炭素材料が酸化することを防止するために、不活性ガス雰囲気又は還元性雰囲気下で焼結させることが好ましい。
- [0077] (ii) 化学蒸着浸透法 (CVI法)
- 化学蒸着浸透法は、SiC繊維の集合体中に、マトリックスを形成するための気体状の前駆体を流入させ、これを熱分解させることによって、得られた生成物をSiC繊維の表面に析出させる方法である。
- [0078] 具体的には、SiC繊維の集合体を反応器内に配置し、SiC相を形成するためのSiC前駆体ガスと、第二相を形成するための前駆体ガスとを混合した蒸着用混合ガスを該反応器内に供給し、該蒸着用混合ガスを、SiC前駆体ガスと第二相を形成するための前駆体ガスの両方が熱分解する温度に加熱して、SiC繊維の表面にSiC前駆体ガスが熱分解して生じたSiCと、第二相を形成するための前駆体ガスが分解して生じた、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質を蒸着させる。
- [0079] SiC繊維の集合体については、特に限定的ではないが、SiC繊維の束、SiC繊維の編物、織物などに繊維構造物を用いることができる。
- [0080] 気体状のSiC前駆体としては、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、これらの混合物などを用いることができる。
- [0081] 第二相を形成する物質の前駆体の内で、例えば、カーボンの前駆体としては、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、これらの混合物などを用いることができる。BNの前駆体としては、ホウ素と窒素とを含む混合ガス、例えば、三塩化ホウ素 (BCl<sub>3</sub>) とアンモニア (NH<sub>3</sub>) の混合ガスを用いることができる。
- [0082] これらの前駆体ガスは、通常、各種のキャリアガスと共に反応器に導入さ

れる。キャリアガスとしては、例えば、 $H_2$ ガス、Arガス、 $N_2$ ガス等を用いることができる。

[0083] マトリックス相の組成については、上記したSiC前駆体ガスと、第二相の前駆体ガスの比率を変更することによって調整することができる。

[0084] この方法によれば、SiC相と第二相が混在した状態のマトリックスが形成され、SiC繊維がマトリックス中に埋め込まれた状態となる。

[0085] (iii) 反応焼結法

反応焼結法では、炭素成分を含む粉末、Si粉末、及び第二相を形成する物質の粉末を含むマトリックス形成用原料をスラリーとし、これを所定の形状に配置したSiC繊維と混合して焼結に用いる混合体を得た後、シリコンの融点以上の温度に加熱して、炭素とSiを反応させることによって、SiC相と第二相が混在した状態のマトリックスが形成される。これにより、SiC繊維がマトリックス中に埋め込まれた状態となり、目的とするSiC/SiC複合材料を得ることができる。

[0086] スラリーを作製するための原料の中で、炭素成分を含む粉末としては、通常、炭素粉末を用いればよいが、シリコンの融点以下で炭化する、フェノール樹脂等の樹脂を用いることもできる。炭素成分を含む粉末として樹脂粉末を用いる場合には、シリコンの融点以上の温度に加熱する工程において、シリコンの融点である $1414^\circ C$ に達する前に樹脂が炭化し、次いで、シリコンの融点に達した段階で樹脂の炭化した成分と熔融シリコンとが反応してSiCが形成される。

[0087] 第二相を形成する物質の粉末としては、前述した炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を用いればよいが、反応焼結法では、原料として炭素成分を含む粉末とSi粉末を用いるので、Si及び炭素に対しても反応性の低い物質を用いることが必要である。このような物質としては、ZrC、NbC、HfC等の炭化物を例示できる。

[0088] 尚、原料として用いる炭素成分を含む粉末に含まれる炭素成分の量が、Siと反応してSiCを形成するために必要な量を上回る場合には、過剰な炭素成分

によって第二相としてのカーボン相が形成される。

[0089] マトリックス相形成用原料を含むスラリーには、更に、SiC粉末を添加してもよい。SiC粉末を添加することによって、SiC粉末が核となり、その周囲に反応によって生じたSiCが成長して、SiC相と第二相を含む多相構造のマトリックスが形成される。これにより、マトリックス相の形成効率を高めることができる。

[0090] SiC粉末の添加量は、例えば、スラリーに含まれる、炭素成分を含む粉末、Si粉末、及び第二相を形成する原料粉末の合計100重量部に対して、0.1～50重量部程度とすればよい。

[0091] 炭素成分を含む粉末、Si粉末、及び第二相を形成する物質の粉末のそれぞれの粒径やスラリーを形成する方法などについては、液相焼結法と同様とすればよい。各成分の混合比率については、目的とするマトリックス相における各相の比率と同様とすればよいが、炭素成分に対してSiを過剰に加えることによって、緻密な構造のマトリックス相を形成することも可能である。

[0092] 反応焼結に用いるためのマトリックス相形成用原料とSiC繊維との混合体を作製する方法についても液相焼結法と同様とすればよい。

[0093] 上記した方法でマトリックス相形成用原料とSiC繊維との混合体を作製した後、この混合体をシリコンの融点以上の温度に加熱して、炭素とSiとを反応させることによって、SiCが形成され、SiC相と第二相を含む多相構造のマトリックスが形成される。

[0094] 加熱温度は、シリコンの融点である1414℃程度以上とすればよいが、十分な破壊強度を付与するためには、1500℃程度以上とすることが好ましい。加熱温度の上限については、強化するSiC繊維の耐熱温度とすればよく、高結晶性炭化ケイ素繊維を用いる場合は、2000℃程度までとすることが好ましい。

[0095] 加熱時の雰囲気については、真空雰囲気とすることが好ましい。

[0096] (4) SiC/SiC複合材料

上記した方法によって、本発明の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料

(SiC/SiC複合材料)を得ることができる。該複合材料は、炭化ケイ素 (SiC) 相と、炭化ケイ素との反応性の低い物質からなる相 (第二相) を含む多相構造のマトリックスと、該マトリックス中に配置された炭化ケイ素 (SiC) 繊維を含むものである。

[0097] このマトリックスは、SiC相と第二相が混在するものであり、その製造方法に応じて、粒子状の第二相が分散した状態や、不均一な形状の塊状のSiC相と第二相が混在した状態となる。

[0098] 該複合材料の構造は、マトリックスの原料として、粉末状の原料を分散媒中に分散させたスラリーを用い、SiC繊維の原料として編物、織物などの繊維構造物を用いた場合には、マトリックスからなる層と繊維構造物が積層した状態となり、マトリックスの一部が、SiC繊維間に浸透した状態となる。

[0099] また、SiC繊維として、束状のSiC繊維を用いた場合には、マトリックス中にSiC繊維の束が埋め込まれた状態となる。

[0100] また、CVI法で製造した場合には、塊状のSiC相と第二相が混在したマトリックス中にSiC繊維が埋め込まれた状態となる。

[0101] 尚、本発明の複合材料は、SiC繊維の配置状態に応じて、マトリックス中にSiC繊維が配置された強度を強化した部分の他に、SiC繊維が配置されていない非強化部分が存在してもよい。

[0102] SiC繊維の含有量は、特に限定的ではないが、目的とする十分な破壊強度を付与でき、且つ、SiC相と第二相を含む多相構造セラミックスをマトリックスの特性を阻害しない範囲とすればよく、複合材料全体を基準として、SiC繊維の体積割合を20~90%程度とすることが好ましく、30~80%程度とすることがより好ましい。

[0103] 上記した構造を有するSiC/SiC複合材料によれば、マトリックス中に、SiC相に加えて、炭化ケイ素との反応性の低い物質からなる第二相が存在することによって、マトリックスがSiCのみからなる場合と比較すると、マトリックスとSiC繊維との結合強度を適度に低下させることができる。

[0104] その結果、マトリックスに亀裂が発生した場合に、亀裂がそのままSiC繊維

に進行することが抑制され、繊維方向に沿って亀裂の進行を偏向させることができ、更に、SiC繊維との界面の滑りやSiC繊維の引き抜け等によって、擬延性と称される延性に類似した挙動を示し、高い破壊靱性を示す。特に、第二相としてBN相等の耐酸化性に優れた相を形成する場合には、高温の酸化性雰囲気下においても第二相の酸化が抑制され、非常に優れた強度特性を維持することができる。

[0105] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0106] 実施例 1

SiC繊維として、繊維径が約7.5 $\mu$ mの炭化ケイ素連続繊維（商標名：Tyranno SA繊維、宇部興産製）、バンドル数1600本を縦糸と横糸とを交互に浮き沈みさせて織り平織状にしたシートを14枚積層して約3mm厚にした積層体を用い、これを化学気相含浸（CVI）処理用の加熱炉に入れた。この炉中に、SiC前駆体ガスとしてのメチルトリクロロシランと炭素前駆体としてのメタンガスの1：1（モル比）混合ガスを反応ガスとして流し、キャリアガスとしてH<sub>2</sub>とArの混合ガスを流し、900～1100℃に加熱した。

[0107] これにより、メチルトリクロロシランが熱分解して生じたSiCとメタンガスが熱分解して生じた炭素を炭化ケイ素連続繊維のシート積層体の外周囲に蒸着させた。これにより、SiC相と炭素相を含む多相構造のマトリックス中に炭化ケイ素連続繊維シートの積層体が配置されたSiC/SiC複合材料が得られた。

[0108] 得られた複合材料の断面の走査型電子顕微鏡像を図2に示す。

[0109] 図2において、丸い形状のものが炭化ケイ素繊維であり、その周りにSiCとCが混合したマトリックスが形成されている。繊維とマトリックスの間にC界面相が存在する場合は、繊維の周りに濃いコントラストの層がみられるが、図2では、C相ほど濃くなくSiCよりも濃いコントラストの像がマトリックス全体にみられる。

[0110] 組成分析結果から、この部分では、SiCとCの混合層が形成されていることが確認できた。

[0111] 得られたSiC/SiC複合材料について、引張試験により破断に至るまでの伸び

及び引っ張り強度を測定した。試験片としては、長さ40mm、幅4mm、厚さ2mmの直方体形状の試料を用い、ゲージ長さ20mmの直線形状面負荷型試験片を用いて、クロスヘッド速度0.5mm/minで室温において引張試験を行った。

[0112] 伸び(%)は、 $L_0$ を試験前の試験片の長さ、 $L_1$ を荷重をかけられた時の試験片の長さとして、次式で表されるものである。

$$\text{伸び}(\%) = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

[0113] また、引張強度は、 $F$ を引張試験荷重、 $A$ を試験前の試験片の断面積として、次式で表されるものである。

$$\text{引張強度 (MPa)} = F/A$$

[0114] 図3は、SiC/SiC複合材料の試験片をSiC繊維の繊維方向と同じ方向に荷重/除荷繰り返し引張試験を行った結果を示すグラフである。このグラフにおいて、X軸は伸び(Tensile Strain:%)を示し、Y軸は引張強度(Tensile Stress:MPa)を示す。

[0115] 図3から明らかなように、上記した方法で得られたSiC/SiC複合材料は、見かけ上の弾性変形領域と非弾性変形領域を持ち、比例限度応力で約150MPa、引張強度で約280MPa近い高い強度を示し、比例限度応力後でも応力を保ったまま伸びるといった脆性破壊とは全く異なる擬延性破壊挙動を示すことが確認できた。

[0116] 実施例2

立方晶の結晶粉末である $\beta$ -SiC粉末(平均粒径0.03 $\mu$ m、Nanomakers製(仏国))65.8重量部、酸化アルミニウム粉末(平均粒径0.3 $\mu$ m、高純度化学製)2.52重量部、酸化イットリウム粉末(平均粒径0.4 $\mu$ m、高純度化学製)1.68重量部、及びBN粉末(平均粒径0.05 $\mu$ m、MARUKA製)30重量部からなる原料粉末を、イソプロパノール中に分散させてスラリーを形成した。

[0117] イソプロパノールの量は、原料粉末100重量部に対して、900重量部とした。

- [0118] 得られたスラリーを、実施例1と同様の繊維径が約 $7.5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素連続繊維（商標名：Tyranno SA繊維、宇部興産製）バンドル数1600本を一方方向に束ねてシート状に配置したものに塗布し、乾燥させた。乾燥後のシート状物を積層させ繊維方向が一方方向となるように17枚積層した。
- [0119] 得られた積層体に30MPaの圧力を付与し、放電プラズマ焼結装置を用いて、高純度アルゴン雰囲気下で焼結温度 $1600^{\circ}\text{C}$ で焼結させた。これにより、SiC相とBN相を含む多相構造のマトリックス中に炭化ケイ素連続繊維シートの積層体が配置されたSiC/SiC複合材料が得られた。このSiC/SiC複合材料の繊維体積率は約55%であった。
- [0120] この複合材料について、実施例1と同様の引張試験片サイズと引張試験条件で引張試験を行った。
- [0121] 図4はSiC繊維の繊維方向と同じ方向に引っ張ったときの引張試験の結果を示すグラフである。
- [0122] 図4から明らかなように、上記方法で得られたSiC/SiC複合材料は、比例限度応力で約250MPa、引張強度で約300MPa近い高い強度を示し、実施例1と同様に、比例限度応力後でも応力を保ったまま伸びるといった脆性破壊とは全く異なる擬延性破壊挙動を示すことが確認できた。
- [0123] 図5は、引張試験後の試験片を走査型電子顕微鏡で撮影した破面写真である。図5から、この複合材料がSiC繊維束層とマトリックス層が積層した構造を有するものであり、繊維強化複合材料として典型的な繊維の引き抜けが確認できた。
- [0124] 同様に作製したBN粒子を分散させたSiC/SiC複合材料を、大気下 $1500^{\circ}\text{C}$ で暴露試験後、引張試験を行った結果、図6の右の図で示すように強度の低下は見られなかった。図6の左の図で示す通り、高温暴露後の試料表面付近の組織観察結果から、繊維が含まれていない領域では、酸化により表面からなだらかな酸素の濃度勾配が観察された。また、繊維束の領域においては、表面から $10\sim 20\mu\text{m}$ の領域までしか酸化が進展しなかった。
- [0125] 図7に示す通り、従来の繊維とマトリックスの間に界面相がある材料は界

面に沿って、酸化が進展する。本発明の粒子分散SiC/SiC複合材料は、酸化が表面付近で抑制されるため、大気暴露後も強度が維持されたものと考えられる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 炭化ケイ素相と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相を含む多相構造のマトリックスと、該マトリックス中に配置された炭化ケイ素繊維を含むことを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。
- [請求項2] マトリックスが、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相がマトリックス中に粒子状で分散した状態、又は炭化ケイ素相と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相とが不均一な形状の塊状としてマトリックス中にランダムに存在する状態の構造を有する、請求項1に記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。
- [請求項3] 炭化ケイ素に対して反応性の低い物質が、カーボン、窒化物、酸化物、炭化物、ホウ化物、及び、ケイ酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種である、請求項1又は2に記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。
- [請求項4] 炭化ケイ素に対して反応性の低い物質が、カーボン、BN、TaN、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、CaO、ZrC、NbC、HfC、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $CrB_2$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $Yb_2SiO_5$ 、及び、 $Yb_2Si_2O_7$ からなる群から選ばれた少なくとも一種である、請求項1～3のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。
- [請求項5] マトリックス全体を基準として、炭化ケイ素相の割合が、20～90体積%である、請求項1～4のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。
- [請求項6] 炭化ケイ素繊維が炭化ケイ素の長繊維である、請求項1～5のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。
- [請求項7] 炭化ケイ素繊維の含有率が、複合材料全体を基準として、20～90体積%である、請求項1～6のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料。
- [請求項8] 炭化ケイ素の粉末と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を

分散媒中に分散させてスラリーとし、これを炭化ケイ素繊維の繊維構造物に塗布して混合体とした後、該混合体を加圧下で焼結させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[請求項9]

炭化ケイ素の粉末と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を分散媒中に分散させてスラリーとし、該スラリー中に束状の炭化ケイ素繊維を配置して混合体とした後、該混合体を加圧下で焼結させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[請求項10]

炭化ケイ素の粉末と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を含むスラリーを乾燥させてシート状に成形し、これを炭化ケイ素繊維からなる繊維構造物又は束状の炭化ケイ素繊維を配列させた層との積層体とした後、該積層体を加圧下で焼結させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[請求項11]

炭化ケイ素繊維の集合体を反応器内に配置し、炭化ケイ素相を形成するための炭化ケイ素前駆体ガスと、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質からなる相を形成するための第二相形成用前駆体ガスを含む蒸着用混合ガスを該反応器内に供給し、該蒸着用混合ガスを、炭化ケイ素相形成用前駆体ガスと第二相形成用前駆体ガスの両方が熱分解する温度に加熱して、炭化ケイ素繊維の表面に、炭化ケイ素と、炭化ケイ素に対して反応性の低い物質を蒸着させることを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

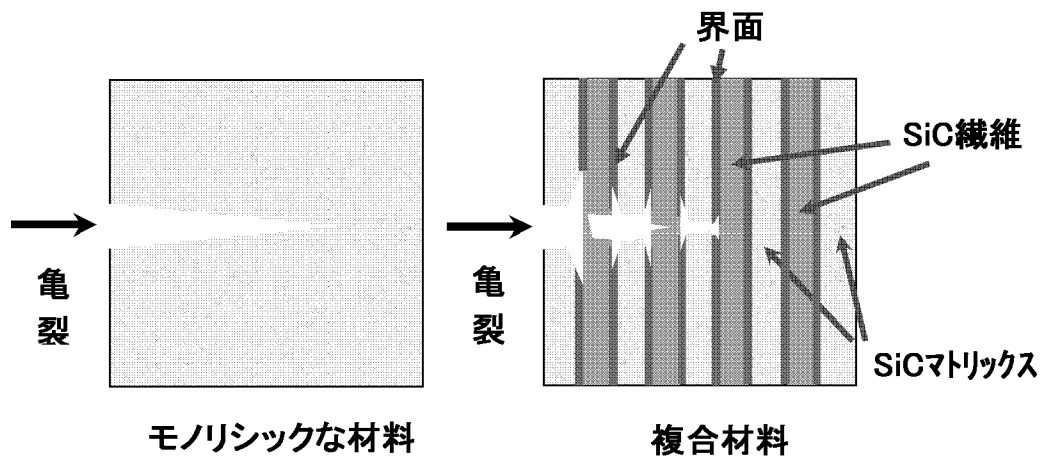
[請求項12]

炭素成分を含む粉末、Si粉末、及び炭化ケイ素に対して反応性の低い物質の粉末を含むマトリックス形成用原料を分散媒中に分散させてスラリーとし、これをSiC繊維と混合して反応焼結に用いる混合体を得た後、シリコンの融点以上の温度に加熱することを特徴とする、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

[請求項13]

マトリックス形成用原料が、更に、SiC粉末を含むものである、請求項12に記載の炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

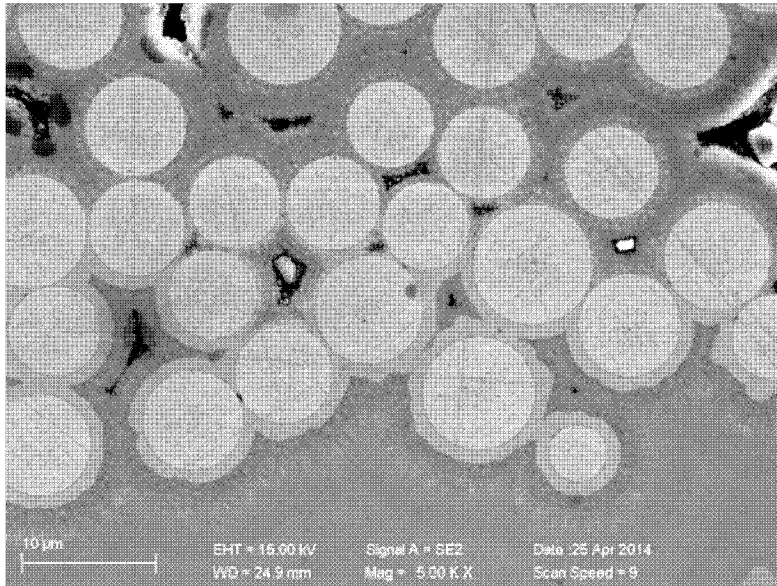
[図1]



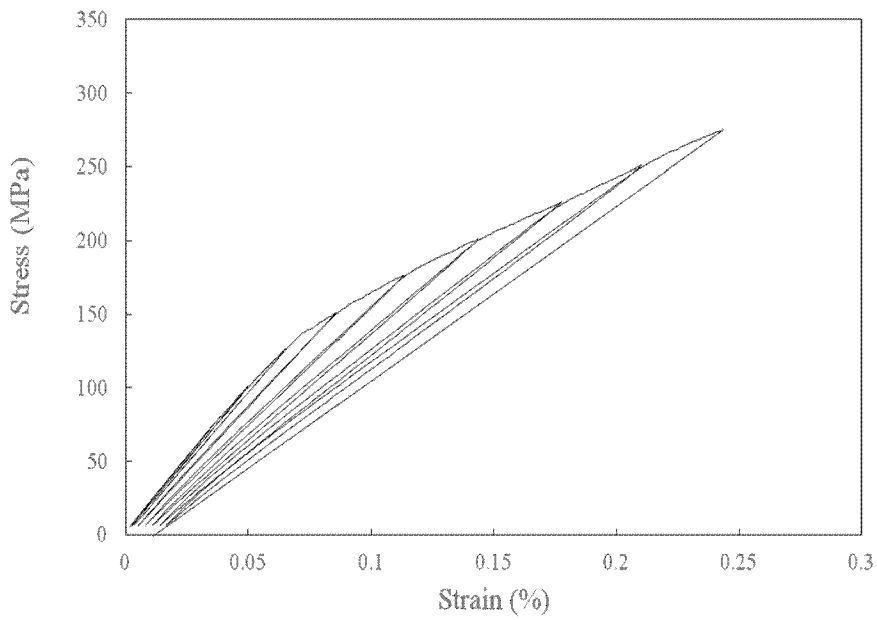
### 破壊靱性向上のメカニズム

[図2]

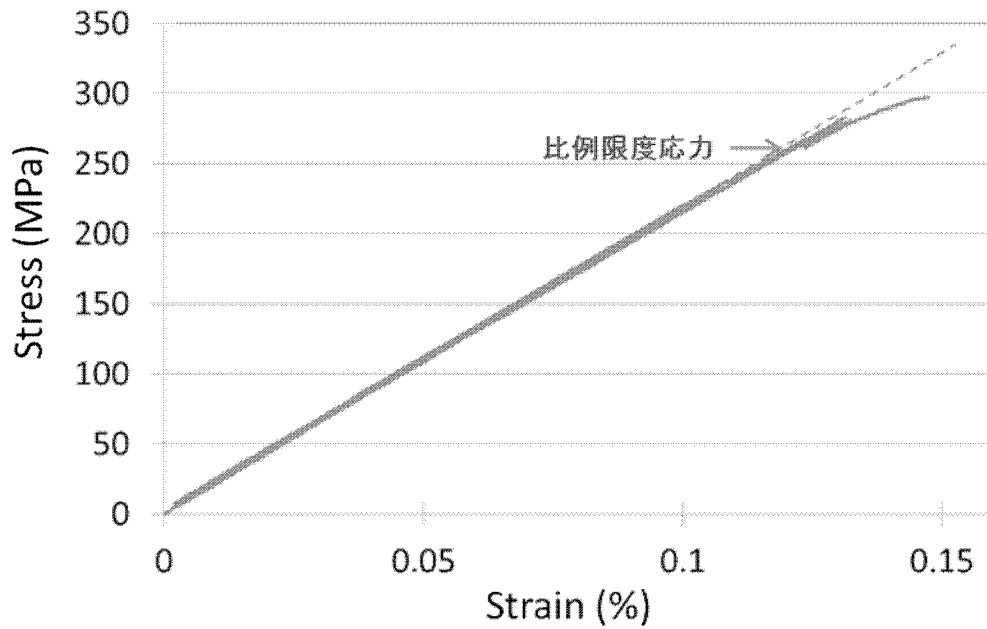
粒子分散CVI-SiC複合材料



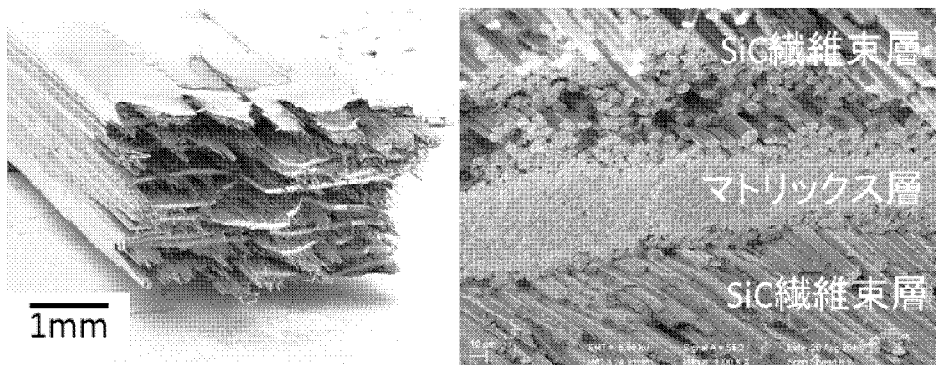
[図3]



[図4]

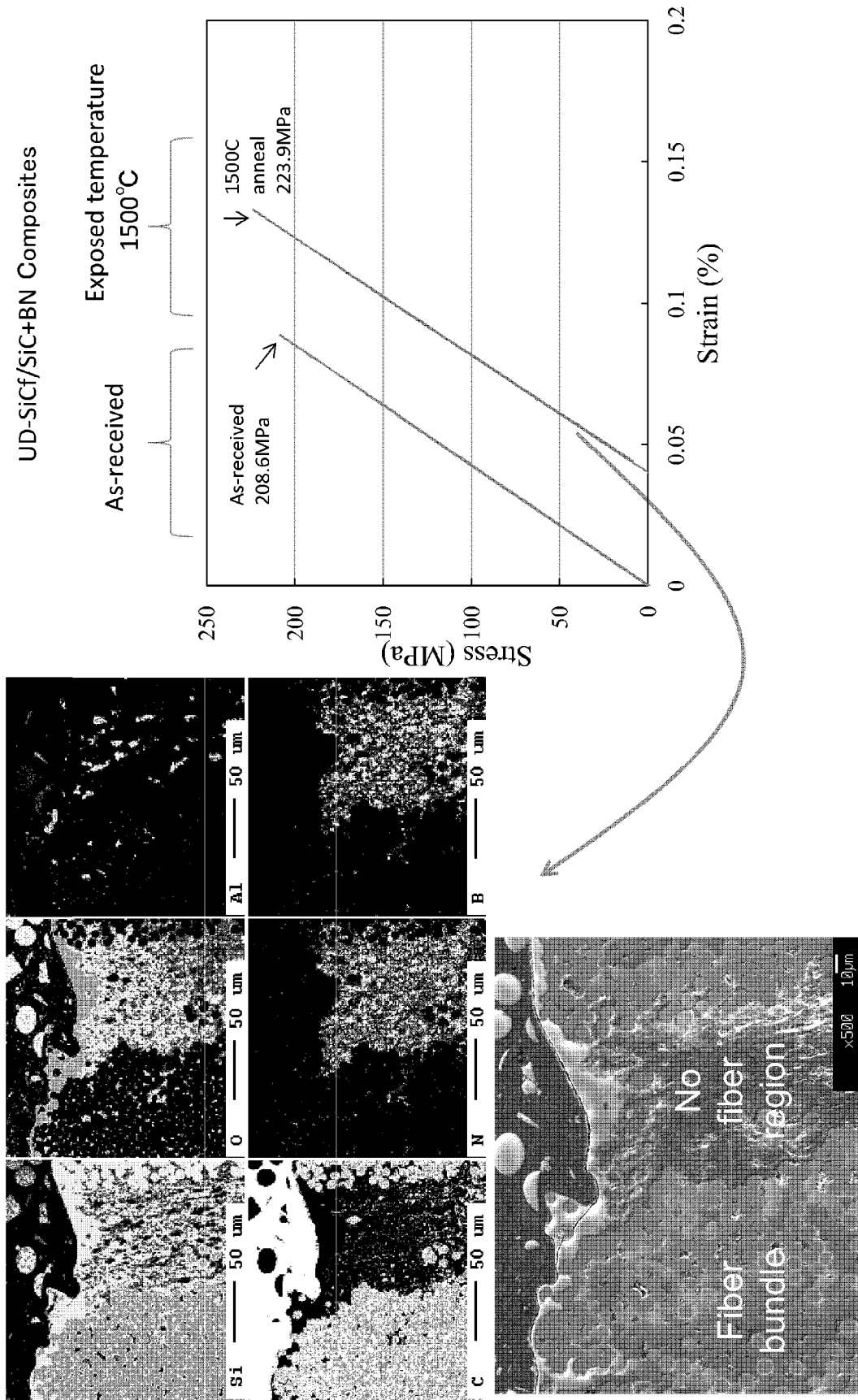


[図5]



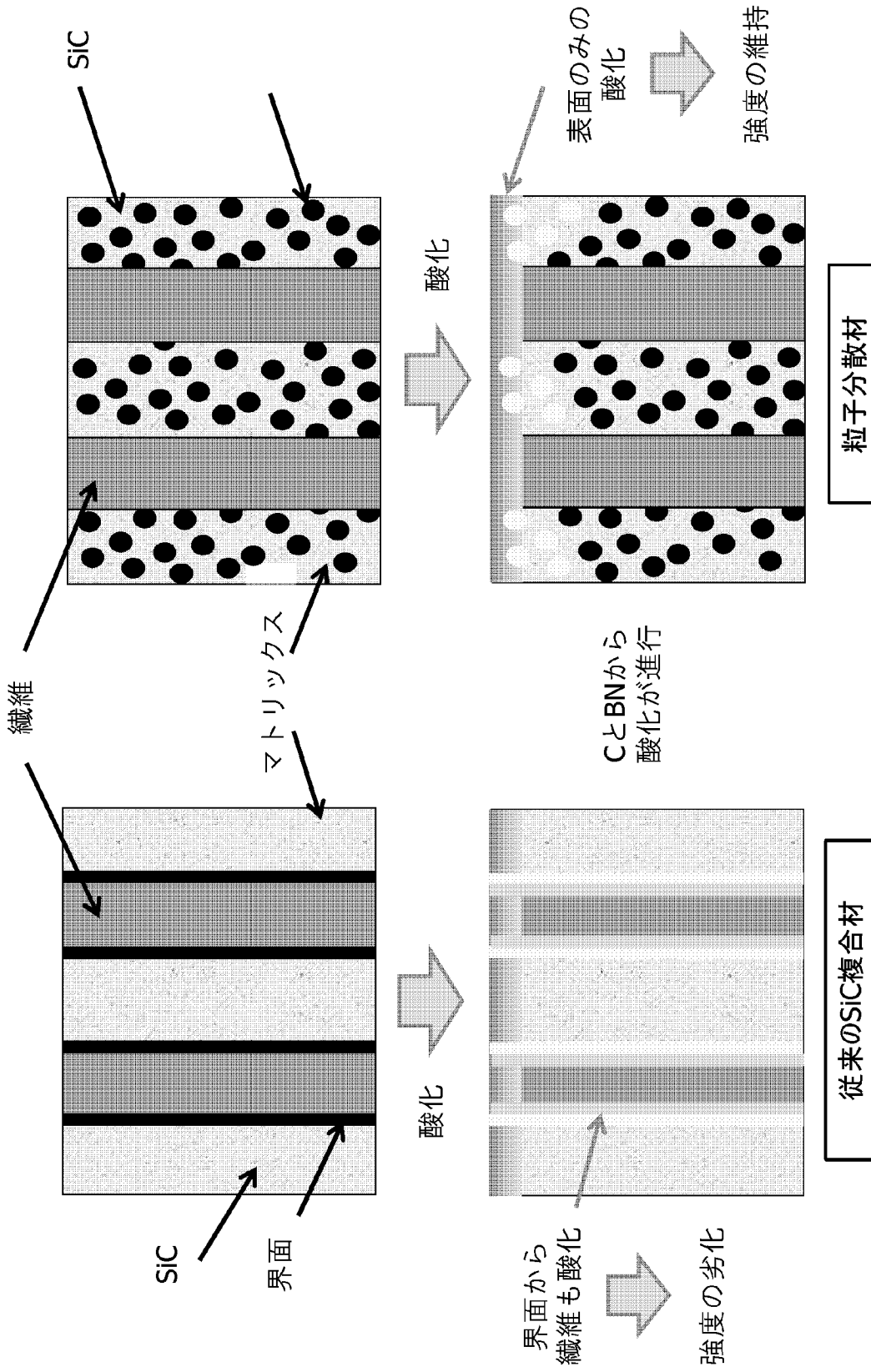
[図6]

BN粒子分散SiC複合材料の1500°C  
大気アール後の微細組織と引張強度特性



[図7]

SiC複合材料の酸化挙動の比較



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/084858

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C04B35/565(2006.01)i, C04B35/80(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C04B35/565, C04B35/80

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 64-87581 A (Kyocera Corp.), 31 March 1989 (31.03.1989), claims; page 1, lower right column, line 14 to page 3, lower left column, line 12 (Family: none)	1-7, 11
X Y	JP 9-87029 A (Toshiba Corp.), 31 March 1997 (31.03.1997), claims; paragraphs [0010] to [0037]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-7 8-10, 12-13
X Y	JP 9-67165 A (Hitachi, Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997), claims; paragraphs [0006] to [0025], [0047] to [0049]; fig. 1 (Family: none)	1-7 8-10, 12-13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 January 2016 (28.01.16)	Date of mailing of the international search report 09 February 2016 (09.02.16)
---	---

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-255650 A (Japan Science and Technology Corp.), 11 September 2002 (11.09.2002), claims; paragraphs [0008], [0017] to [0019] & US 2003/0137084 A1 paragraphs [0022], [0036] to [0058] & WO 2002/068362 A1 & EP 1364929 A1	8
Y	JP 2010-70421 A (Kabushiki Kaisha Enetekku Soken), 02 April 2010 (02.04.2010), claims; paragraphs [0037] to [0049] (Family: none)	9
Y	WO 2012/063923 A1 (Kyoto University), 18 May 2012 (18.05.2012), claims & US 2013/0288880 A1 claims & EP 2639211 A1	10
Y	JP 11-217267 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 10 August 1999 (10.08.1999), claims; paragraphs [0013] to [0024] (Family: none)	12-13
A	JP 1-298073 A (Toray Industries, Inc.), 01 December 1989 (01.12.1989), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2002-356381 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 December 2002 (13.12.2002), claims & US 2005/0001361 A1 claims & WO 2002/098819 A1 & EP 1391442 A1	1-13
A	JP 2001-158673 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 June 2001 (12.06.2001), claims; paragraphs [0029], [0030] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C04B35/565(2006.01)i, C04B35/80(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C04B35/565, C04B35/80		
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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 64-87581 A（京セラ株式会社）1989.03.31, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第14行-第3頁左下欄第12行 (ファミリーなし)	1-7, 11
X Y	JP 9-87029 A（株式会社東芝）1997.03.31, 特許請求の範囲, [0010]-[0037], [図1]-[図3] (ファミリーなし)	1-7 8-10, 12-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 28.01.2016	国際調査報告の発送日 09.02.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 伊藤 真明 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 3640

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 9-67165 A (株式会社日立製作所) 1997.03.11, 特許請求の範囲, [0006]-[0025], [0047]-[0049], [図1] (ファミリーなし)	1-7 8-10, 12-13
Y	JP 2002-255650 A (科学技術振興事業団) 2002.09.11, 特許請求の 範囲, [0008], [0017]-[0019] & US 2003/0137084 A1, [0022], [0036]-[0058] & WO 2002/068362 A1 & EP 1364929 A1	8
Y	JP 2010-70421 A (株式会社エネテック総研) 2010.04.02, 特許請求 の範囲, [0037]-[0049] (ファミリーなし)	9
Y	WO 2012/063923 A1 (国立大学法人京都大学) 2012.05.18, 請求の範 囲 & US 2013/0288880 A1, 請求の範囲 & EP 2639211 A1	10
Y	JP 11-217267 A (工業技術院長) 1999.08.10, 特許請求の範囲, [0013]-[0024] (ファミリーなし)	12-13
A	JP 1-298073 A (東レ株式会社) 1989.12.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-356381 A (科学技術振興事業団) 2002.12.13, 特許請求の 範囲 & US 2005/0001361 A1, 請求の範囲 & WO 2002/098819 A1 & EP 1391442 A1	1-13
A	JP 2001-158673 A (王子製紙株式会社) 2001.06.12, 特許請求の範 囲, [0029], [0030] (ファミリーなし)	1-13