

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年2月29日(29.02.2024)



(10) 国際公開番号

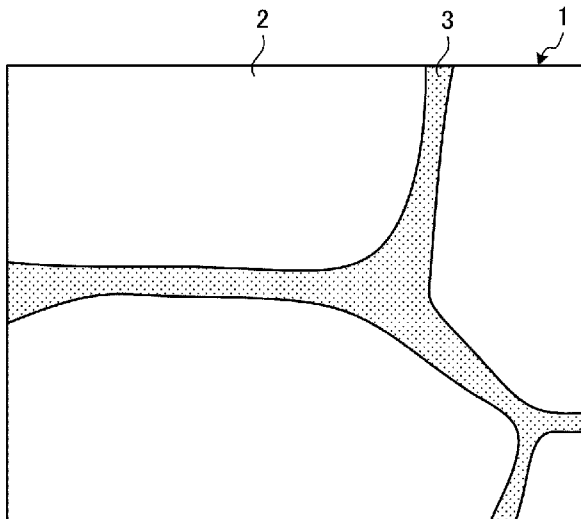
WO 2024/043230 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C04B 35/587* (2006.01) *F16C 33/32* (2006.01)  
*C04B 35/593* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030121
- (22) 国際出願日: 2023年8月22日(22.08.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-133456 2022年8月24日(24.08.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 矢野 貴也 (YANO, Takaya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 小川 修平 (OGAWA, Shuhei); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 直通 (MIYAKAWA, Naomichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (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,

(54) Title: SILICON NITRIDE SINTERED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SILICON NITRIDE SINTERED BODY

(54) 発明の名称: 窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a silicon nitride sintered body which has a low content of rare earth elements and exhibits good mechanical characteristics. In a silicon nitride sintered body (1), the total content of Si and N is 90 wt% or more relative to the silicon nitride sintered body (1) as a whole, the content of Mg is 0.45-1.20 wt% relative to the silicon nitride sintered body (1) as a whole, the content of Al is 0.80-3.70 wt% relative to the silicon nitride sintered body (1) as a whole, the content of rare earth elements is 1000 ppm or less in terms of

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO(BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI(BF, BJ, CF, 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))

weight ratio relative to the silicon nitride sintered body (1) as a whole, the bending strength is 900 MPa or more, and the fracture toughness value  $K_{Ic}$  is  $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  or more.

(57) 要約: 希土類元素の含有量が少なく、かつ機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体を提供する。窒化ケイ素焼結体(1)は、Si及びNの合計含有量が、窒化ケイ素焼結体(1)の全体に対して、90wt%以上であり、Mgの含有量が、窒化ケイ素焼結体(1)の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、Alの含有量が、窒化ケイ素焼結体(1)の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、希土類元素の含有量が、窒化ケイ素焼結体(1)の全体に対して、重量比で1000ppm以下であり、曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値 $K_{Ic}$ が $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である。

## 明 細 書

**発明の名称**：窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法  
**技術分野**

[0001] 本発明は、窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 窒化ケイ素粒子を含む窒化ケイ素焼結体が知られている。例えば特許文献1には、希土類元素を酸化物に換算して7～18質量%含み、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素Mを酸化物に換算して0.1～3質量%含み、不純物陽イオン元素の含有量が0.3質量%以下となる窒化ケイ素焼結体が記載されている。また特許文献2には、スピネルを0.5～5重量%含み、炭化チタンを0.5～5重量%含み、残部が窒化ケイ素からなる窒化ケイ素焼結体が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2008/032427号

特許文献2：特開昭57-82178号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の窒化ケイ素焼結体は、焼結助剤として希土類元素を含むが、製造コストの観点などから、希土類元素の含有量を少なくすることが求められている。また、窒化ケイ素焼結体は、機械特性が良好で、製品として強度が高いものが求められている。

[0005] 本発明は、希土類元素の含有量が少なく、かつ機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本開示に係る窒化ケイ素焼結体は、Si及びNの合計含有量が、前記窒化

ケイ素焼結体の全体に対して、90wt%以上であり、Mgの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、Alの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、希土類元素の含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、重量比で1000ppm以下であり、曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値Kcが $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である。

[0007] 本開示に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、窒化ケイ素と、Mgを含む原料と、Alを含む原料とを含む窒化ケイ素成形体を生成するステップと、前記窒化ケイ素成形体を焼成して、窒化ケイ素焼結体を製造するステップと、を含み、前記窒化ケイ素焼結体は、Si及びNの合計含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、90wt%以上であり、Mgの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、Alの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、希土類元素の含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、重量比で1000ppm以下であり、曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値Kcが $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、希土類元素の含有量が少なく、かつ機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の模式図である。  
[図2]図2は、窒化ケイ素焼結体の断面のSTEM画像の模式図である。  
[図3]図3は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法を説明するフローチャートである。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下に添付図面を参照して、本発明の好適な実施形態を詳細に説明する。

なお、この実施形態により本発明が限定されるものではなく、また、実施形態が複数ある場合には、各実施形態を組み合わせるものも含むものである。また、数値については四捨五入の範囲が含まれる。

本実施形態における「任意の断面」は、焼結体の中心を通る断面、かつ、焼結体表面から0.3mm以上内部の断面とする。焼結体が球の場合は、球の中心を通る断面、かつ、焼結体表面から0.3mm以上内部の断面とする。また、「任意の断面」を用いた測定では、観察の中心点がそれぞれ1mm以上の離れた3点の平均を用いるものとする。

[0011] (窒化ケイ素焼結体)

図1は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の模式図である。本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体1は、窒化ケイ素粒子の焼結体である。窒化ケイ素焼結体1は、任意の用途で用いられてよいが、例えば、ボール軸受けのボール（ベアリングボールなど）に用いられてよく、風力発電設備の軸受け用のベアリングボールとして用いられてよい。さらに言えば、窒化ケイ素焼結体1は、ベアリングボール用の素球として用いられてよい。ここでの素球とは、最終製品をベアリングボールとした場合の中間製品を意味し、例えば窒化ケイ素焼結体1の表面を研磨することで、最終製品であるベアリングボールが形成される。

[0012] 窒化ケイ素焼結体1の形状は任意であってよいが、本実施形態においては、球状となっている。ここでの球状とは、真球に限定されない。例えば、窒化ケイ素焼結体1は、直径に対して、好ましくは3%以内、より好ましくは2.5%以内、更に好ましくは2%以内の真球度であってよい。例えば、直径50mmの焼結体であれば真球度は1.5mm以下が好ましく、1.25mm以下がより好ましく、1.0mm以下がさらに好ましい。例えば、直径10mmの焼結体であれば真球度は0.3mm以下が好ましく、0.25mm以下がより好ましく、0.2mm以下がさらに好ましい。ここでの直径とは、平均直径（直径の最大値と最小値との算術平均値）を指してよい。

窒化ケイ素焼結体1の直径は、0.5mm以上80mm以下であることが

好ましく、30 mm以上55 mm以下であることがより好ましく、45 mm以上55 mm以下であることが更に好ましく、49 mm以上51 mm以下であることがさらに好ましい。直径がこの範囲であることで、例えばベアリングボールなどに好適に使用できる。

[0013] 図2は、窒化ケイ素焼結体の断面のSTEM画像の模式図である。図2に示すように、窒化ケイ素焼結体1は、窒化ケイ素粒子2と、窒化ケイ素粒子2の周囲に位置する粒界相3とを含むことが好ましい。ここでの周囲とは、窒化ケイ素粒子2の外周の全区間を指すことに限られず、窒化ケイ素粒子2の外周の全区間のうちの一部の区間を指してよい。すなわち、粒界相3は、窒化ケイ素粒子2の内部に析出しているわけではなく、窒化ケイ素粒子2の外側に（窒化ケイ素粒子2に隣り合って）設けられているともいえる。なお、図2は、窒化ケイ素焼結体1の断面をSTEM（走査透過電子顕微鏡）で撮影した際に得られる画像（STEM画像）の一例を模式的に示している。窒化ケイ素焼結体1に窒化ケイ素粒子2と粒界相3とが含まれている旨は、STEM-EDX（エネルギー分散型X線分光分析器）マッピングの組成分布から判断できる。例えば、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面をFIB（集束イオンビーム：FEI社製Helios1200）を用いて厚さ100 nm以下の薄片に加工し、STEM-EDX（TEM：日本電子社製JEM-2010F、EDX：日本電子社製JED-2300、アナライザー：JEOL製アナリシスステーション）の組成マッピング像において、窒素濃度が相対的に高い範囲を窒化ケイ素粒子2と判断し、酸素の濃度が相対的に高い範囲を粒界相3と判断してよい。また例えば、組成マッピング像において、窒素濃度が15 at%以上の範囲を窒化ケイ素粒子2と判断し、酸素の濃度が30 at%以上の範囲を粒界相3と判断してよい。濃度の高い範囲は、濃度の低い箇所を黒、濃度の高い範囲を黒以外の任意の色でマッピング像を作成したときに、目視で判断できる。

[0014] （窒化ケイ素粒子）

窒化ケイ素粒子2は、窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）の粒子を指す。窒化ケイ素

粒子2の長さは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $12\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。窒化ケイ素粒子2の大きさがこの範囲となることで、良好な機械特性が実現できる。

なお、窒化ケイ素粒子2の長さは、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面を撮影した際の、単位面積 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ における、対象の窒化ケイ素粒子2のうち最も長い部分の長さ（長径）の平均値である。平均値の計算には、単位面積内に完全に入っている窒化ケイ素粒子のみを用いる。すなわち、単位面積内に部分的にしか存在しない窒化ケイ素粒子は、平均値の計算対象から除く。なお、ここでの窒化ケイ素焼結体1の断面の撮影には、STEMを用いてよい。

[0015] （粒界相）

粒界相3は、窒化ケイ素粒子2の周囲に形成される相であり、窒化ケイ素粒子2同士の間位置する相ともいえる。窒化ケイ素焼結体1は、任意の断面において、その断面全体の面積に対する粒界相3の面積の比率である面積比が、 $10\%$ 以下であることが好ましく、 $1\%$ 以上 $7\%$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\%$ 以上 $3\%$ 以下であることが更に好ましい。面積比がこの範囲となることで、窒化ケイ素粒子2を適量含み、良好な機械特性が達成できる。

なお、粒界相3の面積比は、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面を撮影した際の、単位面積 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ における、その単位面積に対する、単位面積中に含まれる粒界相3の面積の比として算出できる。ここでの窒化ケイ素焼結体1の断面の撮影には、STEMを用いてよい。例えば、STEM-EDXの酸素マッピング像における酸素分布を、所定の輝度値を閾値として二値化処理を行い、酸素濃度の高い範囲を単位面積に対する粒界相3の面積としてよい。例えば、画像解析ソフト（Winroof）により得られた輝度ヒストグラムにおいて、相対的に酸素濃度が高い場所（例えば酸素濃度が $30\ \text{at}\%$ 以上となる場所）に対応する輝度とそれ以外の輝度で二値化した

画像から面積比を求められる。

[0016] (窒化ケイ素焼結体の成分)

次に、窒化ケイ素焼結体 1 に含まれる成分について説明する。

[0017] 窒化ケイ素焼結体 1 は、Si 及び N の合計含有量が、窒化ケイ素焼結体の全体に対して、90 wt % 以上であり、90 wt % 以上 98 wt % 以下であることが好ましく、92 wt % 以上 97.5 wt % 以下であることがより好ましく、94 wt % 以上 96 wt % 以下であることが更に好ましい。Si 及び N の合計含有量がこの範囲となることで、機械特性を良好とすることができる。

Si 及び N の合計含有量とは、窒化ケイ素焼結体の全体に対する Si の含有量の比率と、窒化ケイ素焼結体の全体に対する N の含有量の比率との、合計値を指す。Si の含有量における Si とは、Si 元素を意味するものであり、単体 Si と化合物に含まれる Si (イオンとしての Si) との両方を含むものを指してよい。N など、以降で説明する他の元素についても、同様である。

Si 及び N の合計含有量は、EPMA (電子線マイクロアナライザ) によって測定できる。具体的には、窒化ケイ素焼結体 1 の半径を  $r$  としたとき、窒化ケイ素焼結体 1 の任意の断面において、窒化ケイ素焼結体 1 の中心から径方向外側に  $2/3 r$  だけ離れた 10 点の異なる位置を、EPMA で測定する。また、1 回 (1 点) 当たりの測定は  $100 \times 100 \mu\text{m}$  の面分析にて行う。そして、その 10 点の測定値の平均値を、Si 及び N の合計含有量としてよい。すなわち、EPMA によって測定された 10 点での Si の含有量の平均値と、EPMA によって測定された 10 点での N の含有量の平均値との、合計値を、Si 及び N の合計含有量としてよい。なお、窒化ケイ素焼結体 1 が球状ではない場合に、窒化ケイ素焼結体 1 の中心は、重心位置としてよく、半径  $r$  は、窒化ケイ素焼結体 1 の中心から外周面までの距離の平均値としてよい。

基板や直方体のようなものでも同様で、長辺を  $a_1$ 、短辺を  $a_2$  とした場

合は、それぞれ中心Oから2/6 a 1、かつ2/6 a 2だけ離れた距離より内側（中心側）で合計10点の異なる位置をEPMAで測定する。

なお、EPMA用の装置としては、例えば、JEOL製のJXA-8500Fを用いてよい。

[0018] 窒化ケイ素焼結体1は、Mgの合計含有量が、窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、0.60wt%以上1.00wt%以下であることが好ましく、0.70wt%以上0.90wt%以下であることがより好ましい。Mgの含有量がこの範囲となることで、機械特性を良好とすることができる。

Mgの含有量は、EPMAによって測定できる。具体的には、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面において、窒化ケイ素焼結体1の中心から径方向外側に2/3 rだけ離れた10点の異なる位置を、EPMAで測定して、その10点におけるMgの含有量の測定値の平均値を、Mgの含有量としてよい。

[0019] 窒化ケイ素焼結体1は、Alの合計含有量が、窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、1.10wt%以上2.10wt%以下であることが好ましく、1.30wt%以上1.70wt%以下であることがより好ましい。Alの含有量がこの範囲となることで、機械特性を良好とすることができる。

Alの含有量は、EPMAによって測定できる。具体的には、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面において、窒化ケイ素焼結体1の中心から径方向外側に2/3 rだけ離れた10点の異なる位置を、EPMAで測定して、その10点におけるAlの含有量の測定値の平均値を、Alの含有量としてよい。

[0020] 窒化ケイ素焼結体1は、Tiを非含有であってもよいし、任意の量のTiを含有していてもよい。本実施形態では、窒化ケイ素焼結体1は、Tiの含有量が、窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.02wt%以上3.5wt%以下であることが好ましく、0.05wt%以上3.5wt%以下であることが好ましく、0.10wt%以上2.50wt%以下であることがより好ましく、0.20wt%以上2.00wt%以下であることが更に好ましく

、0.30wt%以上1.50wt%以下であることが更に好ましく、0.50wt%以上1.20wt%以下であることが更に好ましい。Tiの含有量がこの範囲となることで、機械特性を良好とすることができる。

Tiの含有量は、EPMAによって測定できる。具体的には、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面において、窒化ケイ素焼結体1の中心から径方向外側に $2/3r$ だけ離れた10点の異なる位置を、EPMAで測定して、その10点におけるTiの含有量の測定値の平均値を、Tiの含有量としてよい。

[0021] 窒化ケイ素焼結体1は、希土類元素の含有量が少ない、又は、希土類元素を非含有であることが好ましい。窒化ケイ素焼結体1は、希土類元素の含有量が、窒化ケイ素焼結体の全体に対して、重量比で、1000ppm以下であり、600ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましい。窒化ケイ素焼結体1は、希土類元素の含有量がこの範囲であるため、希土類の含有量が少ないといえる。なお、希土類元素が複数種類含まれる場合には、窒化ケイ素焼結体1に含まれるそれぞれの希土類元素の含有量の合計値を、希土類元素の含有量として扱う。

希土類元素の含有量は、EPMAによって測定できる。具体的には、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面において、窒化ケイ素焼結体1の中心から径方向外側に $2/3r$ だけ離れた10点の異なる位置を、EPMAで測定して、その10点における希土類元素の含有量の測定値の平均値を、希土類元素の含有量としてよい。また希土類元素が複数種類含まれる場合には、10点における希土類元素の含有量の平均値を、希土類元素毎に合計した値を、希土類元素の含有量とする。

[0022] 窒化ケイ素焼結体1は、Cを非含有であってもよいし、任意の量のCを含有していてもよい。本実施形態では、窒化ケイ素焼結体1は、Cの含有量が、窒化ケイ素焼結体の全体に対して、重量比で、3500ppm以下であることが好ましく、2000ppm以下であることがより好ましく、1000ppm以下であることが更に好ましい。Cの含有量がこのように少ないことで、機械特性を良好とすることができる。

Cは非含有であってよいが、例えば50ppm以上であってもよく、300ppm以上であってもよい。

Cの含有量は、EPMAによって測定できる。具体的には、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面において、窒化ケイ素焼結体1の中心から径方向外側に $2/3r$ だけ離れた10点の異なる位置を、EPMAで測定して、その10点におけるCの含有量の測定値の平均値を、Cの含有量としてよい。

[0023] 窒化ケイ素焼結体1は、以上で説明した成分以外の成分を任意の量含んでもよいが、以上で説明した成分以外の成分を含まないことが好ましく、言い換えれば、以上で説明した成分以外の成分を、不可避免的不純物として含んでもよい。

[0024] (窒化ケイ素焼結体の特性)

窒化ケイ素焼結体1の曲げ強度は、900MPa以上であることが好ましく、1000MPa以上であることがより好ましく、1100MPa以上であることが更に好ましい。窒化ケイ素焼結体1の曲げ強度は高いほど好ましいが、例えば、上限は1300MPaであってもよい。曲げ強度がこの範囲となることで、機械特性が適切に向上できたと確認できる。なお、曲げ強度は、JIS R 1669で規定する方法に従い測定されたスパン30mmにおける3点曲げ強さである。具体的には、窒化ケイ素焼結体1から3mm×40mm×厚さ4mmの曲げ試験片を作製し、スパンを30mmとし、荷重の印加速度を0.5mm/minに設定した条件での、3点曲げ強さを、窒化ケイ素焼結体1の曲げ強度としてよい。なお、曲げ強度の測定用の装置としては、ティーエスイー製のAC-100kN-Cを用いてよい。

[0025] 窒化ケイ素焼結体1の破壊靱性値 $Kc$ は、 $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $6.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることがより好ましく、 $6.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることが更に好ましい。破壊靱性値 $Kc$ がこの範囲となることで、機械特性が適切に向上できたと確認できる。窒化ケイ素焼結体1の破壊靱性値 $Kc$ は高いほど好ましいが、例えば、上限は $7.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であってもよい。なお、破壊靱性値 $Kc$ は、JIS R 1607で規

定するIF法に従い測定できる。なお、破壊靱性値 $K_{IC}$ の測定用の装置としては、フューチュアテック製のFV-800を用いてよい。

[0026] 窒化ケイ素焼結体1は、相対密度が97.0%以上であることが好ましく、98.0%以上であることがより好ましく、99.0%以上であることが更に好ましく、99.5%以上であることが特に好ましい。相対密度がこの範囲となることで、機械特性を適切に向上できる。相対密度は、アルキメデス法により測定できる。

[0027] (窒化ケイ素焼結体の製造方法)

本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体1は、任意の方法で製造されてよいが、その製造方法の一例を以下で説明する。図3は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法を説明するフローチャートである。

[0028] (窒化ケイ素成形体の生成)

図3に示すように、本製造方法においては、原料を成形して、窒化ケイ素成形体を生成する(ステップS10)。窒化ケイ素成形体とは、窒化ケイ素を含む原料を所望の形状に成形した成形体である。窒化ケイ素成形体は、窒化ケイ素と、Mgと、Alとを含む。窒化ケイ素成形体は、球状であることが好ましい。

[0029] 本実施形態においては、窒化ケイ素と焼結助剤とを混合して、原料を得る。原料には、窒化ケイ素及び焼結助剤以外の成分も混合してもよい。

[0030] 原料として用いる窒化ケイ素は、窒化ケイ素成分に加えて、表面をケイ素酸化物で被覆されていてもよい。ケイ素酸化物とは、ケイ素と酸素を含む化合物であり、ケイ素と酸素を含む任意の組成であってよく、例えば酸化ケイ素( $SiO_2$ )であってよい。

[0031] 原料として用いる焼結助剤は、Mgを含む原料と、Alを含む原料とを含む。本実施形態においては、Mgを含む原料及びAlを含む原料として、Al及びMgを含むスピネル(マグネシア・アルミナスピネル; $MgO \cdot Al_2O_3$ )を用いる。ただし、Mgを含む原料及びAlを含む原料は、スピネルに限られず、Al及びMgを含む任意のものを用いてよい。例えば、Mgを含

む原料とAlを含む原料とをそれぞれ準備して混合してもよく、この場合例えば、Mgを含む原料としてMgOを用い、Alを含む原料としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いてもよい。

以上をまとめると、Mgを含む原料は、任意であってよいが、例えば、MgOとMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との少なくとも一方であってよい。また、Alを含む原料は、任意であってよいが、例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との少なくとも一方であってよい。

[0032] 原料における窒化ケイ素と焼結助剤との配合比は任意であってよい。例えば本実施形態においては、窒化ケイ素焼結体1におけるSi、N、Al、Mgのそれぞれの含有量が上記範囲となるような、配合比とすることが好ましい。例えば、Mgを含む原料及びAlを含む原料としてスピネルを用いる場合、原料における窒化ケイ素とスピネルとの合計量に対する、スピネルの添加量は、2.5mol%以上5.5mol%以下であることが好ましく、3.0mol%以上5.0mol%以下であることがより好ましく、3.2mol%以上4.6mol%以下であることが更に好ましい。これにより、焼結体の機械特性を適切に向上できる。

[0033] また、Tiを含む窒化ケイ素焼結体1を製造する場合には、Tiを含む原料も焼結助剤に含めることが好ましい。この場合、窒化ケイ素成形体は、窒化ケイ素と、Mgを含む原料と、Alを含む原料と、Tiを含む原料と、を含むといえる。

Tiを含む原料は任意であってよいが、例えば、TiO<sub>2</sub>を用いてよい。Tiを含む原料としてTiO<sub>2</sub>を用いる場合、原料における窒化ケイ素とTiO<sub>2</sub>との合計量に対する、TiO<sub>2</sub>の添加量は、0mol%以上6.0mol%以下であることが好ましく、0.1mol%以上4.5mol%以下であることがより好ましく、0.3mol%以上3.5mol%以下であることが更に好ましい。さらに好ましくは、0.5mol以上2.5mol以下、最も好ましくは、0.7mol以上2mol以下である。

[0034] また、Cを含む窒化ケイ素焼結体1を製造する場合には、Cを含む原料も

窒化ケイ素成形体に含まれることになる。この場合、窒化ケイ素成形体は、窒化ケイ素と、Mgを含む原料と、Alを含む原料と、Cを含む原料と、を含むといえる。Cを含む原料は任意であってよいが、例えば、樹脂、又は、窒化ケイ素に含まれる不純物を、Cを含む原料としてよい。

[0035] また、本製造方法においては、希土類元素を含む原料を焼結助剤として加えないことが好ましい。この場合、窒化ケイ素成形体は、希土類元素を含まない、又は、不可避免的不純物として希土類元素を含むことになる。

[0036] 本実施形態においては、窒化ケイ素及び焼結助剤を含む原料を成型型に充填後、脱型して、窒化ケイ素成形体を得る。成形体の生成方法は任意であってよく、例えばゲルキャスト法により窒化ケイ素成形体を成形してもよい。以下、ゲルキャスト法による成形方法を説明する。

[0037] ゲルキャスト法を用いる場合、窒化ケイ素と焼結助剤と溶媒とを混合して、原料としての原料スラリーを生成する。原料スラリーとは、溶媒中に窒化ケイ素及び焼結助剤が分散しているスラリーである。原料スラリーの生成方法は特に限定されず、窒化ケイ素と焼結助剤と溶媒とを含むスラリーに、溶媒などの種類によって、適宜分散剤、樹脂、および樹脂硬化剤の少なくとも1つを添加すればよい。

[0038] 溶媒は、窒化ケイ素、焼結助剤、樹脂および樹脂硬化剤を均一に混合し成形するための液体である。溶媒は、例えば、水、有機溶媒、アルコール類であり、焼結後に窒化ケイ素焼結体1に残存しないものを用いることが好ましい。アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコールを使用できる。また、有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンを使用できる。これらの溶媒は単独で使用してもよいし、適宜混合してもよい。

分散剤は、溶媒中への窒化ケイ素の分散を補助する添加剤である。分散剤は、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのpH調整剤、ポリカルボン酸型高分子などの高分子型分散剤、ヘキサメタリン酸ナトリウム等のリン酸塩等の無機型分散剤、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の有機の型

界面活性剤型分散剤などを用いてよい。

[0039] 本実施形態では、最初に、窒化ケイ素、溶媒、分散剤、及び焼結助剤を混合してスラリーを生成する。

スラリーを生成する際には、溶媒に対する窒化ケイ素の添加量を、35体積%以上65体積%以下とすることが好ましく、40体積%以上60体積%以下とすることがより好ましく、45体積%以上55体積%以下とすることが更に好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。また、スラリーを生成する際には、窒化ケイ素に対する分散剤の添加量を、0.3重量%以上3重量%以下とすることが好ましく、0.4重量%以上2重量%以下とすることがより好ましく、0.5重量%以上1重量%以下とすることが更に好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。

[0040] 次に、混合したスラリーに、樹脂と樹脂硬化剤（重合開始剤）とを添加して、注型用の原料スラリーを生成する。より詳しくは、スラリーに、樹脂と樹脂硬化剤（重合開始剤）とを添加する。樹脂は、樹脂硬化剤が添加されることで重合して硬化する樹脂であり、本実施形態では、スラリーの溶媒に溶解する樹脂（ここでは水溶性の樹脂）であることが好ましい。ここでの樹脂は、例えば水溶性のエポキシ樹脂であるが、エポキシ樹脂に限られず、樹脂硬化剤が添加されることで重合して硬化する任意の樹脂であってよい。樹脂硬化剤は、樹脂に添加されることで、樹脂を重合させて硬化させる添加材である。ここでの樹脂硬化剤は、例えばトリエチレンテトラミンとジメチルアミノメチルとの混合剤であるが、それに限られず、樹脂に添加されることで樹脂を重合させて硬化させる任意の添加材であってよい。

[0041] 本実施形態では、スラリーに樹脂を添加した樹脂添加原料スラリー（以下、第1原料スラリーともいう）と、スラリーに樹脂硬化剤を添加した硬化剤添加原料スラリー（以下、第2原料スラリーともいう）とを準備する。そして、第1原料スラリーと第2原料スラリーとを混合して、混合された原料スラリーとする。

- [0042] なお、本実施形態では、原料スラリー中の窒化ケイ素に対する樹脂の添加量を、1重量%以上10重量%以下とすることが好ましく、1.5重量%以上8重量%以下とすることがより好ましく、2重量%以上5重量%以下とすることが更に好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。また、樹脂に対する樹脂硬化剤の添加量は、添加した樹脂の化学量論的に適切な量を添加することが好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。
- [0043] 次に、原料スラリーを成型型に注入する。本実施形態では、スラリーに樹脂と樹脂硬化剤とを別々に添加した後に、それぞれを混合するが、すなわち第1原料スラリーと第2原料スラリーとを別々に生成して混合するが、それに限られず、スラリーに樹脂と樹脂硬化剤との両方を添加して、両方が添加された原料スラリーを、成型型に注入してよい。
- [0044] 本実施形態では、原料スラリーを成型型に供給した状態で、所定の保持温度で所定の保持時間保持する。ここでの保持温度は、25℃以上100℃以下であることが好ましく、30℃以上80℃以下であることがより好ましく、40℃以上60℃以下であることが更に好ましい。また、ここでの保持時間は、1時間以上48時間以下であることが好ましく、2時間以上24時間以下であることがより好ましく、3時間以上12時間以下であることが更に好ましい。このような保持温度及び保持時間とすることで、樹脂を適切に硬化させることができる。なお、本実施形態では、原料スラリーが供給された成型型に対して、プレス処理を行わない。すなわち、原料スラリーが供給された成型型に対しては、大気圧よりも高い圧力を印加しない。
- [0045] なお、原料スラリーを成型型に供給する際に、原料スラリーに対して、大気圧よりも高い圧力を印加してもよい。
- [0046] 保持時間が経過したら、原料スラリーが硬化した硬化体を成型型から脱型して（取り出して）、硬化体を適宜乾燥、脱脂することで、窒化ケイ素成形体を得られる。具体的には、脱型した硬化体を乾燥させて乾燥成形体とし、乾燥成形体を脱脂して、窒化ケイ素成形体とする。ここでの乾燥条件は任意

であるが、例えば、加湿乾燥処理と、熱風乾燥処理とを実行する。加湿乾燥処理では、湿度が30%以上98%以下、温度が25℃以上50℃以下の環境下で、硬化体を24時間以上120時間以下保持する。そして、加湿乾燥処理が終了したら、熱風乾燥処理において、温度が40℃以上100℃以下の環境下で、硬化体に風を当てながら、3時間以上48時間以下保持して乾燥成形体を得る。また、脱脂方法も任意であるが、例えば、乾燥成形体を、温度が550℃以上750℃以下の環境下で、2時間以上12時間以下保持して、脱脂し、窒化ケイ素成形体を得る。

ここで、乾燥は硬化体中の溶媒を除去する過程であり、脱脂は硬化体（乾燥成形体）中の樹脂を除去する過程である。これらを除去することで、焼成工程中の割れなどを抑制できる。

[0047] 本製造方法で成形された窒化ケイ素成形体は、相対密度が、40%以上であることが好ましく、45%以上であることがより好ましく、50%以上であることが更に好ましい。相対密度は高い方が好ましいが、65%以下であってもよく、60%以下であってもよく、55%以下であってもよい。なお、ここでの相対密度は、成形体密度を物質密度で除した値を指す。成形体密度は、窒化ケイ素成形体の寸法から求めた体積を窒化ケイ素成形体の重量で除することで求められた値とする。物質密度は、窒化ケイ素と焼結助剤の組成比と各物質の理論密度から算出する。

物質密度は、例えば窒化ケイ素（モル質量  $a \text{ g/mol}$ 、理論密度  $A \text{ g/cm}^3$ ）と、焼結助剤（モル質量  $b \text{ g/mol}$ 、理論密度  $B \text{ g/cm}^3$ ）を、それぞれ  $X$  モル%と  $Y$  モル%の組成比で混合した場合、次式（1）から計算できる。

[0048] 
$$(a \times X + b \times Y) / ((a \times X / A) + (b \times Y / B)) \dots (1)$$

[0049] 本実施形態では、以上のようにゲルキャスト法を用いて、窒化ケイ素成形体を準備する。ただし、窒化ケイ素成形体の生成方法は、ゲルキャスト法に限られず、任意の方法であってよい。例えば、成形型に充填した窒化ケイ素及び焼結助剤を加圧して窒化ケイ素成形体を成形する、粉末プ

レス法を用いてもよい。

[0050] (熱処理)

本製造方法においては、窒化ケイ素成形体を焼成して、窒化ケイ素焼結体を製造する。窒化ケイ素成形体の焼成条件（熱処理条件）は任意であってよいが、第1条件での熱処理と第2条件での熱処理との、少なくとも2段階の熱処理を行うことが好ましい。以下で具体的に説明する。

[0051] (第1条件での熱処理)

本実施形態においては、図3に示すように、生成した窒化ケイ素成形体を、第1条件で熱処理（焼成）する（ステップS12）。ここで、第1条件において、窒化ケイ素成形体を加熱する温度を第1加熱温度とし、窒化ケイ素成形体に印加する圧力を第1圧力とし、第1加熱温度に保持する時間（加熱時間）を第1加熱時間とする。第1条件、すなわち第1加熱温度、第1圧力、及び第1加熱時間は、適宜設定されてよいが、例えば以下の範囲としてよい。

第1加熱温度は、1600℃以上であることが好ましく、1600℃以上1800℃以下であることがより好ましく、1620℃以上1780℃以下であることが更に好ましく、1650℃以上1750℃以下であることが更に好ましい。

第1圧力は、0.01MPa以上5MPa以下であることが好ましく、0.05MPa以上3MPa以下であることがより好ましく、0.1MPa以上1MPa以下であることが更に好ましい。さらに言えば、第1条件での熱処理は、量産性及び操作容易性の観点から、常圧（大気圧）、すなわち0.1MPaで行うことが最も好ましい。

第1加熱時間は、1時間以上24時間以下であることが好ましく、2時間以上20時間以下であることがより好ましく、5時間以上15時間以下であることが更に好ましい。

第1条件での各パラメータがこの範囲となることで、成形体の相対密度を適切に上げて、焼結性を高めることができる。

[0052] 第1条件での熱処理は、不活性ガス雰囲気下で実行されることが好ましい。不活性ガス雰囲気下で第1条件での熱処理を実行することで、窒化ケイ素の焼結を適切に実行できる。ここでの不活性ガスとは、窒素や希ガスを指す。本実施形態では、不活性ガスとして、窒素を用いることが好ましく、窒素と希ガス（例えばアルゴンなど）との混合ガスを用いてもよい。なお、以降説明する第2条件及び第3条件での熱処理も、第1条件と同様に、不活性ガス雰囲気下で実行されることが好ましい。

[0053] 窒化ケイ素成形体は、このように第1条件での熱処理を施されることで、一回目の焼結、すなわち一次焼結される。低圧の第1条件での熱処理を最初に行っておくことで、焼結体の気孔を減らして、後段の第2条件での熱処理を、効果的に実行することができる。以下、第1条件で熱処理した窒化ケイ素成形体を、適宜、一次焼結体と記載する。

[0054] （第2条件での熱処理）

次に、図3に示すように、一次焼結体（第1条件で熱処理した窒化ケイ素成形体）を、第2条件で熱処理（焼成）する（ステップS14）。第2条件で熱処理することで、窒化ケイ素焼結体1が得られる。

第2条件での熱処理は、第1条件での熱処理よりも高圧環境下での熱処理であり、HIP（Hot Isostatic Pressing）処理を適用してもよい。ここで、第2条件において、一次焼結体（第1条件で熱処理した窒化ケイ素成形体）を加熱する温度を第2加熱温度とし、一次焼結体に印加する圧力を第2圧力とし、第2加熱温度に保持する時間（加熱時間）を第2加熱時間とし、第2加熱温度まで昇温する速度を第2昇温速度とし、加熱後に第2加熱温度から降温する降温速度を第2降温速度とする。第2条件、すなわち第2加熱温度、第2圧力、第2加熱時間、第2昇温速度及び第2降温速度は、適宜設定されてよいが、例えば以下の範囲としてよい。

第2加熱温度は、1700℃以上であることが好ましく、1600℃以上1900℃以下であることが好ましく、1680℃以上1850℃以下であることがより好ましく、1700℃以上1800℃以下であることが更に好

ましい。

第2圧力は、第1圧力よりも高く、50MPa以上200MPa以下であることが好ましく、80MPa以上195MPa以下であることがより好ましく、100MPa以上190MPa以下であることが更に好ましい。

第1圧力と第2圧力の差は、50MPa以上が好ましく、80MPa以上がより好ましく、100MPa以上が最も好ましい。

第2加熱時間は、0.1時間以上10時間以下であることが好ましく、1時間以上7時間以下であることがより好ましく、3時間以上5時間以下であることが更に好ましい。

第1加熱時間と第2加熱時間は、第1加熱時間 $\geq$ 第2加熱時間が好ましい。

第2昇温速度は、200°C/h以上1000°C/h以下であることが好ましく、300°C/h以上800°C/h以下であることがより好ましく、400°C/h以上600°C/h以下であることが更に好ましい。

昇温速度は、所定の温度から所定の温度までの平均昇温速度とする。例えば、第2昇温速度は、室温から第2加熱温度までの平均昇温速度とする。

第2降温速度は、800°C/h以上であることが好ましく、800°C/h以上10000°C/h以下であることがより好ましく、1500°C/h以上5000°C/h以下であることが更に好ましい。なお、第2降温速度は、第2加熱温度から800°Cまでの降温速度を指し、800°Cから室温までの降温速度は、例えば、300°C/h以上1500°C/h以下であってよい。

降温速度は、所定の温度から所定の温度までの平均降温速度とする。例えば、第2降温速度は、第2加熱温度から800°Cまでの平均降温速度とする。同様に、800°Cから室温までの降温速度は、800°Cから室温までの平均降温速度とする。

第2条件での各パラメータがこの範囲となることで、一次焼結体を適切に焼結して、焼結体の機械特性を適切に向上できる。特に、第2降温速度を800°C/h以上とすることで、一次焼結体の表面に圧縮応力を作用させて、

冷却時の割れを抑制することができる。さらに降温速度が $800^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以上と高いので、製造工程を短時間にすることもできる。

[0055] このように、本実施形態では、窒化ケイ素成形体に対して、第1条件での熱処理と、第2条件での熱処理との、2段階の熱処理を行うが、それに限られず、第1条件での熱処理と第2条件での熱処理との間に、第3条件での熱処理を行ってもよい。すなわちこの場合、第1条件で熱処理した窒化ケイ素成形体を第3条件で熱処理して、第3条件で熱処理した窒化ケイ素成形体を第2条件で熱処理して、窒化ケイ素焼結体1を得る。なお、第1条件から第3条件での3段階の熱処理に加えて、さらに他の条件での熱処理も行ってもよい。

[0056] 第3条件での熱処理は、第1条件での熱処理よりも高圧環境下での熱処理であり、第2条件での熱処理よりも低圧環境下での熱処理である。ここで、第3条件において、一次焼結体（第1条件で熱処理した窒化ケイ素成形体）を加熱する温度を第3加熱温度とし、一次焼結体に印加する圧力を第3圧力とし、第3加熱温度に保持する時間（加熱時間）を第3加熱時間とする。第3条件、すなわち第3加熱温度、第3圧力、及び第3加熱時間は、適宜設定されてよいが、例えば以下の範囲としてよい。

第3加熱温度は、 $1650^{\circ}\text{C}$ 以上 $1900^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $1680^{\circ}\text{C}$ 以上 $1850^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $1700^{\circ}\text{C}$ 以上 $1800^{\circ}\text{C}$ 以下であることが更に好ましい。

第3圧力は、第1圧力よりも高く第2圧力よりも低い。第3圧力は、 $0.5\text{MPa}$ 以上 $20\text{MPa}$ 以下であることが好ましく、 $0.6\text{MPa}$ 以上 $15\text{MPa}$ 以下であることがより好ましく、 $0.7\text{MPa}$ 以上 $10\text{MPa}$ 以下であることが更に好ましい。

第3加熱時間は、 $0.1$ 時間以上 $10$ 時間以下であることが好ましく、 $1$ 時間以上 $7$ 時間以下であることがより好ましく、 $3$ 時間以上 $5$ 時間以下であることが更に好ましい。第3条件での各パラメータがこの範囲となることで、一次焼結体を適切に焼結して、焼結体の機械特性を適切に向上できる。

[0057] なお、3段階で熱処理しない場合の第1条件は、以下となることがより好ましい。

3段階で熱処理しない場合、第1加熱温度は、1700℃以上1750℃以下であることがより好ましく、第1圧力は、0.1MPa以上1MPa以下であることが好ましく、第1加熱時間は、10時間以上20時間以下であることが好ましい。

[0058] また、3段階で熱処理する場合の第1条件は、以下となることがより好ましい。

3段階で熱処理する場合、第1加熱温度は、1650℃以上1750℃以下であることがより好ましく、第1圧力は、0.1MPa以上1MPa以下であることが好ましく、第1加熱時間は、5時間以上10時間以下であることが好ましい。

[0059] (効果)

以上説明したように、本開示の第1態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、Si及びNの合計含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、90wt%以上であり、Mgの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、Alの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、希土類元素の含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、重量比で1000ppm以下であり、曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値 $K_{IC}$ が $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である。

本開示に係る窒化ケイ素焼結体1は、希土類元素の含有量が1000ppm以下であり、希土類元素の含有量を少なく出来ていることが分かる。また、希土類元素の量が少ない場合、適切に焼結できず、機械特性が低下する恐れがある。それに対して、本開示の窒化ケイ素焼結体1は、Al及びMgの含有量が上記範囲であり、かつ、曲げ強度及び破壊靱性値が上記範囲となるため、希土類元素が少なくても、機械特性が良好となる。

[0060] 本開示の第2態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様に係る窒化ケイ

素焼結体1であって、Tiの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、0.02wt%以上3.5wt%以下であることが好ましい。Tiの含有量をこの範囲とすることで、機械特性を更に良好にできる。

[0061] 本開示の第3態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様又は第2態様に係る窒化ケイ素焼結体1であって、Cの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、重量比で3500ppm以下であることが好ましい。Cの含有量をこのように少ない範囲とすることで、機械特性を更に良好にできる。

[0062] 本開示の第4態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様から第3態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体1であって、ベアリングボール用の素球として用いられる。窒化ケイ素焼結体1は、ベアリングボールに好適に適用できる。

[0063] 本開示の第5態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第4態様に係る窒化ケイ素焼結体1であって、風力発電設備の軸受け用のベアリングボールとして用いられる。窒化ケイ素焼結体1は、風力発電設備の軸受け用のベアリングボールに好適に適用できる。

[0064] 本開示の第6態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、窒化ケイ素と、Mgを含む原料と、Alを含む原料とを含む窒化ケイ素成形体を生成するステップと、窒化ケイ素成形体を焼成して、窒化ケイ素焼結体1を製造するステップと、を含む。製造される窒化ケイ素焼結体1は、Si及びNの合計含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、90wt%以上であり、Mgの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、Alの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、希土類元素の含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、重量比で1000ppm以下であり、曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値K<sub>c</sub>が6.5MPa・m<sup>1/2</sup>以上である。

本開示に係る製造方法によると、希土類元素の含有量を少なくしつつ、機械特性を良好にできる。

- [0065] 本開示の第7態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、第6態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、ゲルキャスト法により、窒化ケイ素成形体を生成することが好ましい。ゲルキャスト法により成形することで、機械特性をより良好にできる。
- [0066] 本開示の第8態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、第6態様又は第7態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Mgを含む原料として、MgOとMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との少なくとも一方を用いることが好ましい。このような原料を用いることで、機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体を適切に製造できる。
- [0067] 本開示の第9態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、第6態様から第8態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Alを含む原料として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との少なくとも一方を用いることが好ましい。このような原料を用いることで、機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体を適切に製造できる。
- [0068] 本開示の第10態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、第6態様から第9態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Tiを含む原料を窒化ケイ素成形体に含ませ、Tiを含む原料としてTiO<sub>2</sub>を用いることが好ましい。このような原料を用いることで、機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体を適切に製造できる。
- [0069] 本開示の第11態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、第6態様から第10態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Cを含む原料を窒化ケイ素成形体に含ませ、樹脂、又は、窒化ケイ素に含まれる不純物を、Cを含む原料とする。Cを含む原料をこのようなものとするすることで、Cの含有量を過剰とすることなく、機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体を適切に製造できる。
- [0070] 本開示の第12態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、第6態様から

第11態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、窒化ケイ素成形体を球状とする。球状の成形体を形成することで、球状の窒化ケイ素焼結体を適切に製造できる。

[0071] 本開示の第13態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、第6態様から第12態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、窒化ケイ素焼結体1を製造するステップは、窒化ケイ素成形体を第1条件で熱処理するステップと、第1条件で熱処理された窒化ケイ素成形体を、第1条件よりも高圧となる第2条件で熱処理するステップと、を含む。第1条件は、窒化ケイ素成形体の加熱温度が1600℃以上であり、窒化ケイ素成形体に印加する圧力が0.1MPa以上1MPa以下であり、不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。第2条件は、窒化ケイ素成形体の加熱温度が1700℃以上であり、窒化ケイ素成形体に印加する圧力が50MPa以上200MPa以下であり、不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。このような条件で焼成することで、機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体を適切に製造できる。

[0072] (実施例)

次に、実施例について説明する。表1は、各例の焼結体を示す表である。

[0073]

[表1]

(表1)

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
原料の添加量													
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	95.4	94.8	94	96.3	95.8	94.9	94.4	91.4	95.4	95.4	96.4	97	93
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (wt%)	3.6	4.2	5	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	2	6
TiO <sub>2</sub> (wt%)	1	1	1	0.1	0.6	1.5	2	5	1	1	0	1	1
Si+N (wt%)	95.1	94.5	93.7	96.0	95.5	94.6	94.1	91.1	95.1	94.9	96.1	96.8	92.6
Mg (wt%)	0.77	0.89	1.06	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.42	1.28
Al (wt%)	1.38	1.60	1.91	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	0.77	2.30
Ti (wt%)	0.6	0.6	0.6	0.06	0.36	0.9	1.2	3	0.6	0.6	0	0.6	0.6
希土類元素 (ppm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
C (ppm)	800	800	800	800	800	800	800	800	1500	3000	800	800	800
3点曲げ強度 (MPa)	1042	1105	1030	1006	1025	1070	1055	911	1009	902	1038	855	1010
破壊靱性 (MPa・m <sup>1/2</sup> )	6.96	7.11	7.01	6.68	6.75	6.98	6.91	6.81	6.94	6.61	6.56	6.31	6.8
相対密度 (%)	99.7	99.7	99.8	99.7	99.7	99.7	99.8	99.8	99.7	99.7	99.7	95.3	99.8
スノーフレイクサイズ (μm)	100	250	500	70	80	160	200	500	100	100	50	50	600<
ワイル係数	13.9	14.3	14.6	12.4	13.3	14.1	13.6	12.2	13.1	12.1	11.9	9.6	13.3
評価													

[0074] (例1)

例1においては、窒化ケイ素（デンカ製：SN-9FWS）と、焼結助剤としてのスピネル粉末及びTiO<sub>2</sub>粉末と、溶媒としてのイオン交換水、分散剤としての水酸化テトラメチルアンモニウムとを、ビーズミルに投入して1

、5時間混合及び粉碎して、スラリーを生成した。なお、窒化ケイ素に対するスピネル粉末の添加量の比率は、3.6mol%とし、窒化ケイ素に対するTiO<sub>2</sub>粉末の添加量の比率は、1.0mol%とした。

そして、スラリーの一部に、樹脂としての水溶性エポキシ樹脂（ナガセケムテックス製：EX614B、EX512）を加えて混合して、第1原料スラリーを生成し、スラリーの他の一部に、樹脂硬化剤としてのトリエチレンテトラミンとジメチルアミノメチルを2：1の質量比で混合したものを加えて混合して、第2窒化ケイ素スラリーを生成した。

そして、第1窒化ケイ素スラリーと第2窒化ケイ素スラリーとを、個別のタンク内で減圧して脱泡処理を行い、タンク内で攪拌させながら、同時に混合ミキサに送液して混合して原料スラリーとし、ミキサ出口に接続した成型型に供給した。そして、原料スラリー（第1原料スラリーと第2原料スラリーとの混合物）が充填された成型型を、50℃で5時間保持して、原料スラリーを硬化させて、硬化体を得た。そして、硬化体を成型型から脱型し、30℃で4日間加湿乾燥後、50℃で熱風乾燥して、乾燥成形体を得た。そして、乾燥成形体を600℃で3時間加熱して脱脂して、窒化ケイ素成形体を得た。

得られた窒化ケイ素成形体を、第1条件で熱処理し、その後、第2条件で熱処理して、窒化ケイ素焼結体を得た。第1条件においては、加熱温度（第1加熱温度）を1650℃、保持時間（第1保持時間）を15h、圧力（第1圧力）を0.1MPa、とした。第2条件においては、加熱温度（第2加熱温度）を1750℃、保持時間（第2保持時間）を5h、圧力（第2圧力）を190MPa、降温速度（第2降温速度）を600℃/hとした。

[0075] 得られた窒化ケイ素焼結体に対して、本実施形態で説明した方法により、窒化ケイ素焼結体の全体に対するSi及びNの合計含有量（wt%）と、窒化ケイ素焼結体の全体に対するMgの含有量（wt%）と、窒化ケイ素焼結体の全体に対するAlの含有量（wt%）と、窒化ケイ素焼結体の全体に対するTiの含有量（wt%）と、窒化ケイ素焼結体の全体に対する希土類元

素の含有量（重量比のppm）と、窒化ケイ素焼結体の全体に対するCの含有量（重量比のppm）とを測定した。

また、得られた窒化ケイ素焼結体に対して、本実施形態で説明した方法により、破壊靱性値 $K_{IC}$ （MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>）と、曲げ強度（MPa）と、相対密度とを測定した。

それぞれの測定結果を表1に示す。

[0076] （例2～例13）

例2～例13においては、スピネル粉末及びTiO<sub>2</sub>粉末の含有量を表1に示したのものとした以外は、例1と同じ方法で窒化ケイ素焼結体を得た。得られた窒化ケイ素焼結体の測定結果を、表1に示す。

[0077] （評価）

評価においては、窒化ケイ素焼結体内部に形成されたスノーフレイク（白色斑点）の観察と、窒化ケイ素焼結体のワイブル係数の算出とを行った。

スノーフレイクの観察においては、各例の窒化ケイ素焼結体の任意の断面を鏡面研磨して、鏡面研磨した断面を、光学顕微鏡（LEICA製DM6M）で、200倍の倍率で、暗視野像にて観察した。そして、断面のうちで白色（明るい色）となっている領域をスノーフレイクとして、スノーフレイクの大きさを測定した。

ワイブル係数の算出においては、JIS B1501に準拠して、窒化ケイ素焼結体の圧碎試験を実施した。すなわち、直径を8mm～12mmとした各例の窒化ケイ素焼結体を、圧碎試験における試験球として用いて、圧碎試験を実施した。そして、縦軸に得られた圧碎強度の $\ln$ （自然対数）、横軸に $\ln \ln \{1 / (1 - F_i)\}$ をプロットした際の傾きを、最小二乗法により算出して、その傾きをワイブル係数とした。なお、 $F_i$ は、 $i$ 番目の累積破壊確率を指し、次の式（2）から算出される。式（2）における $n$ はデータ数であり、 $i$ は小さい順に並べた順位である。なお、ワイブル係数の算出には、ティーエスイー製のAC-100kN-Cを用いた。

[0078]  $F_i = (i - 0.3) / (n + 4) \dots (2)$

[0079] スノーフレイクは、耐摩耗性や耐久性に影響を及ぼすため、そのサイズが小さい程、機械特性が良好となる。そのため、評価においては、幅が最大となるスノーフレイクの幅が、 $400\mu\text{m}$ 以下となるものを優、 $400\mu\text{m}$ より大きく $600\mu\text{m}$ 以下となるものを良、 $600\mu\text{m}$ より大きいものを不可とした。また、ワイブル係数が大きい程、機械特性が良好となる。そのため、ワイブル係数が、 $12.5$ 以上となるものを優、 $11.9$ 以上であり $12.5$ より小さいものを良、 $11.9$ 未満となるものを不可とした。評価においては、スノーフレイク及びワイブル係数の両方が、優又は良のいずれかであるものを合格とし、スノーフレイク及びワイブル係数の少なくとも一方が不可であるものを、不合格とした。

[0080] 表1に示すように、実施例である例1～例11は合格であり、希土類元素の含有量が少なく、かつ機械特性が良好であることが分かる。また、例11と、例1～10とに示すように、Tiを含有させることで、ワイブル係数が高くなり、より好ましいことが分かる。一方、比較例である例12～例13は不合格となり、機械特性を良好にできないことが分かる。なお、例13においては、断面の全面に多数のスノーフレイクが観察され、その幅も $600\mu\text{m}$ より大きかった。

[0081] 以上、本発明の実施形態を説明したが、この実施形態の内容により実施形態が限定されるものではない。また、前述した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、前述した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。さらに、前述した実施形態の要旨を逸脱しない範囲で構成要素の種々の省略、置換又は変更を行うことができる。

### 符号の説明

- [0082]
- 1 窒化ケイ素焼結体
  - 2 窒化ケイ素粒子
  - 3 粒界相

## 請求の範囲

- [請求項1] Si及びNの合計含有量が、窒化ケイ素焼結体の全体に対して、90wt%以上であり、
- Mgの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、
- Alの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、
- 希土類元素の含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、重量比で1000ppm以下であり、
- 曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値Kcが6.5MPa・m<sup>1/2</sup>以上である、
- 窒化ケイ素焼結体。
- [請求項2] Tiの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.02wt%以上3.5wt%以下である、請求項1に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項3] Cの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、重量比で3500ppm以下である、請求項1又は請求項2に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項4] ベアリングボール用の素球として用いられる、請求項1又は請求項2に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項5] 風力発電設備の軸受け用のベアリングボールとして用いられる、請求項4に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項6] 窒化ケイ素と、Mgを含む原料と、Alを含む原料とを含む窒化ケイ素成形体を生成するステップと、
- 前記窒化ケイ素成形体を焼成して、窒化ケイ素焼結体を製造するステップと、
- を含み、
- 前記窒化ケイ素焼結体は、

Si及びNの合計含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、90wt%以上であり、

Mgの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.45wt%以上1.20wt%以下であり、

Alの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.80wt%以上3.70wt%以下であり、

希土類元素の含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、重量比で1000ppm以下であり、

曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値Kcが6.5MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>以上である、

窒化ケイ素焼結体の製造方法。

[請求項7] 前記窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、ゲルキャスト法により、窒化ケイ素成形体を生成する、請求項6に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

[請求項8] 前記窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Mgを含む原料として、MgOとMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との少なくとも一方を用いる、請求項6又は請求項7に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

[請求項9] 前記窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Alを含む原料として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との少なくとも一方を用いる、請求項6又は請求項7に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

[請求項10] 前記窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Tiを含む原料を前記窒化ケイ素成形体に含ませ、Tiを含む原料としてTiO<sub>2</sub>を用いる、請求項6又は請求項7に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

[請求項11] 前記窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、Cを含む原料を前記窒化ケイ素成形体に含ませ、樹脂、又は、窒化ケイ素に含まれる不純物を、Cを含む原料とする、請求項6又は請求項7に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

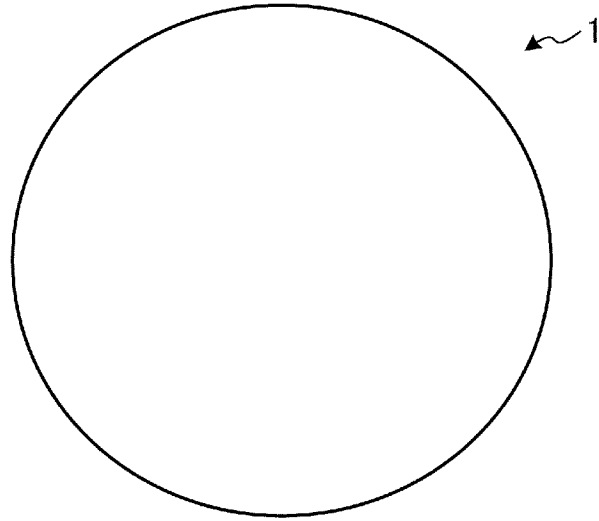
[請求項12] 前記窒化ケイ素成形体を生成するステップにおいては、前記窒化ケイ素成形体を球状とする、請求項6又は請求項7に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

[請求項13] 前記窒化ケイ素焼結体を製造するステップは、前記窒化ケイ素成形体を第1条件で熱処理するステップと、前記第1条件で熱処理された前記窒化ケイ素成形体を、前記第1条件よりも高压となる第2条件で熱処理するステップと、を含み、

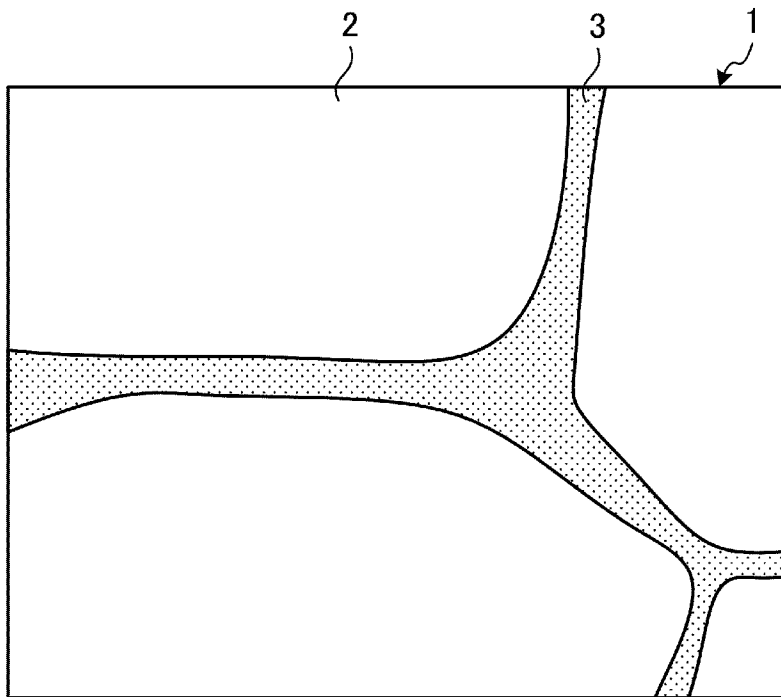
前記第1条件は、前記窒化ケイ素成形体の加熱温度が1600℃以上であり、前記窒化ケイ素成形体に印加する圧力が0.1MPa以上1MPa以下であり、不活性ガス雰囲気下であり、

前記第2条件は、前記窒化ケイ素成形体の加熱温度が1700℃以上であり、前記窒化ケイ素成形体に印加する圧力が50MPa以上200MPa以下であり、不活性ガス雰囲気下である、請求項6又は請求項7に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

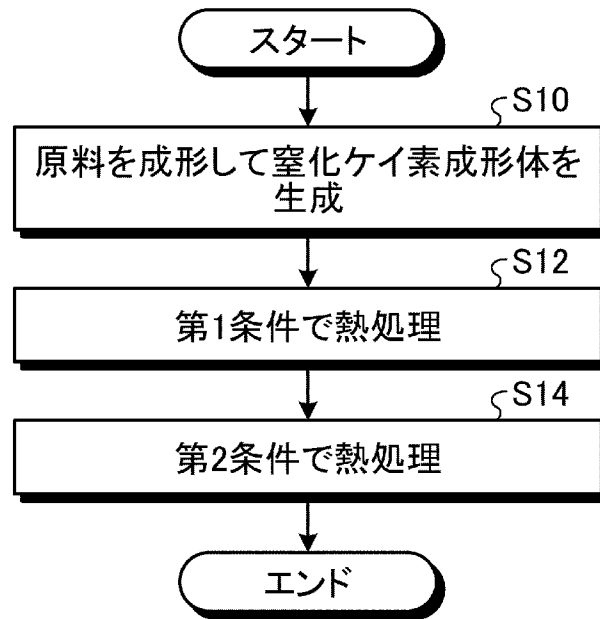
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030121

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C04B 35/587</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/593</i> (2006.01)i; <i>F16C 33/32</i> (2006.01)i FI: C04B35/587; F16C33/32; C04B35/593 500		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B35/587; C04B35/593; F16C33/32		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-118070 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 09 May 1995 (1995-05-09) paragraphs [0002], [0019], [0024], tables 2, 3	1-6, 8-12
Y		7, 13
Y	WO 2022/163730 A1 (AGC INC.) 04 August 2022 (2022-08-04) paragraphs [0014], [0082]-[0091]	1-13
Y	JP 5-294730 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 09 November 1993 (1993-11-09) paragraphs [0014], [0022], [0024], [0033], [0039], table 2, example 11	1-13
A	WO 03/010113 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 06 February 2003 (2003-02-06) entire text	1-13
A	JP 7-206526 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 08 August 1995 (1995-08-08) entire text	1-13
A	WO 2021/225158 A1 (AGC INC.) 11 November 2021 (2021-11-11) entire text	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>20 October 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 November 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/030121**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	7-118070	A	09 May 1995	US 5635431 A columns 5, 6, tables 2, 3, examples 10, 12	
				EP 649824 A2	
				KR 10-1995-0011374 A	
-----					
WO	2022/163730	A1	04 August 2022	(Family: none)	
-----					
JP	5-294730	A	09 November 1993	(Family: none)	
-----					
WO	03/010113	A1	06 February 2003	US 2004/0191535 A1 entire text	
				JP 2003-34581 A	
				CN 1537086 A	
-----					
JP	7-206526	A	08 August 1995	(Family: none)	
-----					
WO	2021/225158	A1	11 November 2021	US 2023/0113344 A1 entire text	
				EP 4148031 A1	
				CN 115551818 A	
-----					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/587(2006.01)i; C04B 35/593(2006.01)i; F16C 33/32(2006.01)i FI: C04B35/587; F16C33/32; C04B35/593 500		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B35/587; C04B35/593; F16C33/32 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamII)		
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 7-118070 A (株式会社東芝) 09.05.1995 (1995 - 05 - 09) [0002], [0019], [0024], [表2], [表3]	1-6, 8-12
Y		7,13
Y	WO 2022/163730 A1 (AGC株式会社) 04.08.2022 (2022 - 08 - 04) [0014], [0082] - [0091]	1-13
Y	JP 5-294730 A (株式会社東芝) 09.11.1993 (1993 - 11 - 09) [0014], [0022], [0024], [0033], [0039], [表2], 実施例11	1-13
A	WO 03/010113 A1 (株式会社東芝) 06.02.2003 (2003 - 02 - 06) 全文	1-13
A	JP 7-206526 A (トヨタ自動車株式会社) 08.08.1995 (1995 - 08 - 08) 全文	1-13
A	WO 2021/225158 A1 (AGC株式会社) 11.11.2021 (2021 - 11 - 11) 全文	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
20.10.2023	07.11.2023	
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）  浅野 昭 4T 5794  電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/030121

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 7-118070 A	09.05.1995	US 5635431 A cols.5-6, TABLE 2, TABLE 3, EX10, EX12 EP 649824 A2 KR 10-1995-0011374 A	
WO 2022/163730 A1	04.08.2022	(ファミリーなし)	
JP 5-294730 A	09.11.1993	(ファミリーなし)	
WO 03/010113 A1	06.02.2003	US 2004/0191535 A1 全文 JP 2003-34581 A CN 1537086 A	
JP 7-206526 A	08.08.1995	(ファミリーなし)	
WO 2021/225158 A1	11.11.2021	US 2023/0113344 A1 全文 EP 4148031 A1 CN 115551818 A	