(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
2021年6月3日(03.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/106533 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/56 (2006.01) *C04B 35/645* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/041696

(22) 国際出願日： 2020年11月9日(09.11.2020)

(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 2019-215374 2019年11月28日(28.11.2019) 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).

(72) 発明者：野 崎 史 恭 (**NOZAKI, Fumiyasu**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉川 潤(**YOSHIKAWA, Jun**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邊 守道(**WATANABE, Morimichi**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 松島 潔(**MATSUSHIMA, Kiyoshi**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

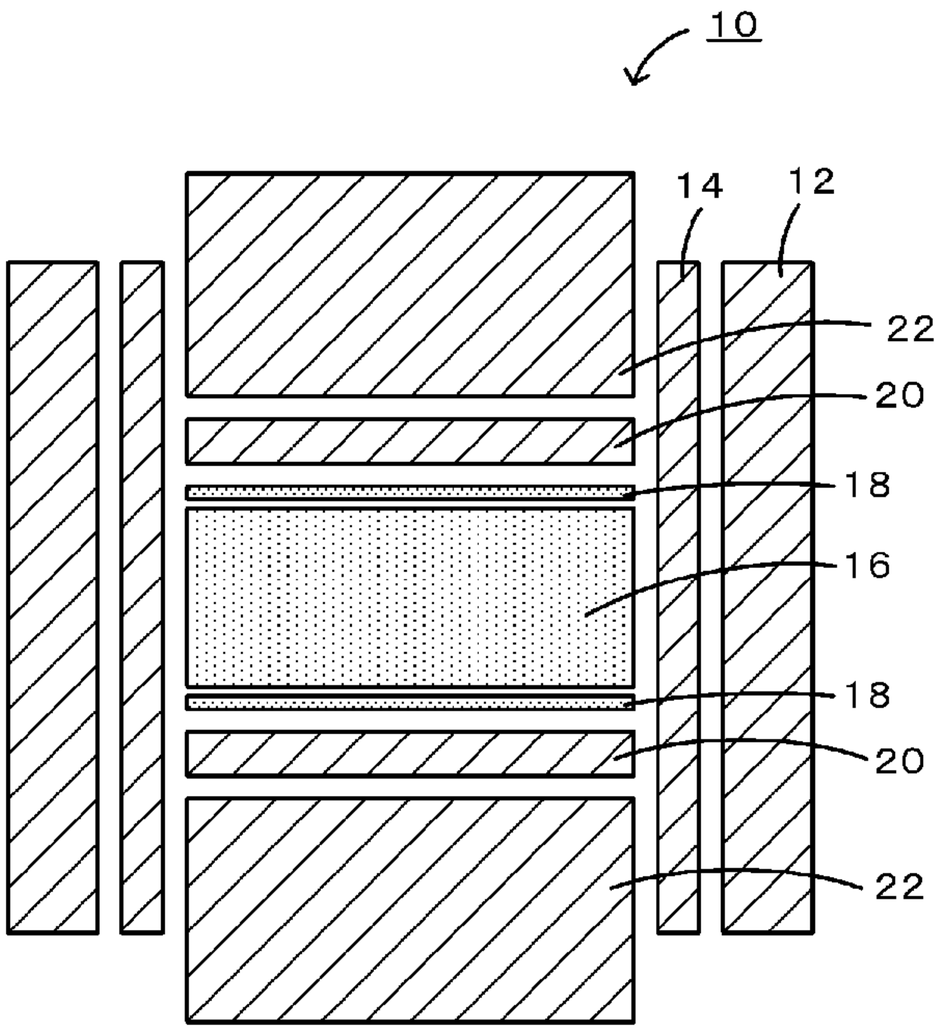
(74) 代理人：特許業務法人アイテック国際特許事務所 (**ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM**)；〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目１６番２６号ＳＣ伏見ビル Aichi (JP).

(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,

(54) **Title:** OXIDE-CONTAINING CERAMIC SINTERED BODY PRODUCTION METHOD AND RELEASE SHEET

(54) 発明の名称： 酸化物含有セラミック焼結体の製法及び離型シート

[図1]



(57) **Abstract:** An oxide-containing ceramic sintered body production method according to the present invention includes: (a) a step for producing an oxide-containing ceramic molded body and then firing same into an oxide-containing ceramic sintered body; and (b) a step for disposing the oxide-containing ceramic molded body in a hot-press firing furnace by being sandwiched between a pair of release sheets, and obtaining an oxide-containing ceramic sintered body by hot-press firing the oxide-containing ceramic molded body while pressing same with a pair of punches through the pair of release sheets,

［続葉有］

WO 2021/106533 A1

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, IT, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

wherein the release sheets are formed of a carbide or nitride of at least one element selected from the group consisting of Group 4, Group 5, and Group 6 elements in the periodic table.

(57) 要約:本発明の酸化物含有セラミック焼結体の製法は、(a)酸化物含有セラミック焼結体に焼成する前の酸化物含有セラミック成形体を作製する工程と、(b)酸化物含有セラミック成形体を一対の離型シートで挟んでホットプレス焼成炉内に配置し、一対の離型シートを介して酸化物含有セラミック成形体を一対のパンチで加圧しながらホットプレス焼成して酸化物含有セラミック焼結体を得る工程と、を含む酸化物含有セラミック焼結体の製法であって、離型シートは、周期表の4族、5族及び6族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素の炭化物又は窒化物で形成されたものである。

明　細　書

発明の名称 ： 酸化物含有セラミック焼結体の製法及び離型シート

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物含有セラミック焼結体の製法及び離型シートに関する。

背景技術

[0002] セラミックの焼成方法として、試料（セラミック粉体あるいはセラミック成形体）を高温下で加圧しながら焼成するホットプレス法が知られている。ホットプレス法でセラミックを製造する場合、一般的には試料とプレス部材の保護のために、試料とプレス部材との間にスペーサが配置される。このスペーサは、他部材との熱膨張率差による応力集中を避けるために他部材と同一の材質を用いることが多い。例えば不活性雰囲気では部材はすべて黒鉛製に、酸化雰囲気ではすべてアルミナか炭化ケイ素とするのが一般的である。しかし、この手法では試料とスペーサが直接接触するため、試料とスペーサとが反応し、固着したりスペーサが割れたりする問題があった。そのため、試料とスペーサとの間に離型材を設ける手法が提案されている（例えば特許文献１～３）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１０－１９４８４７号公報

特許文献2：特許第５００２０８７号公報

特許文献3：特開２００８－０３１０２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 不活性雰囲気や真空雰囲気では黒鉛製シートを離型材に利用することが一般的である。しかし、高温でのホットプレス焼成では黒鉛製シートの離型材を用いた場合、試料と離型材とが反応し、試料の特性に影響与えることがある。特に、離型材としてカーボンシートを用いて酸化物セラミックの試料を

焼成した場合、カーボンと試料とが反応して、試料が蒸発、融解したり、炭化物となったりすることがある。また、離型材と試料との反応が進んで離型材が失われ、試料がスペーサと直接接触し、固着することもある。

[0005] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、酸化物含有セラミック焼結体のホットプレス焼成において、酸化物含有セラミック成形体と離型材との反応を抑制することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の酸化物含有セラミック焼結体の製法は、

（ａ）酸化物含有セラミック焼結体に焼成する前の酸化物含有セラミック成形体を作製する工程と、

（ｂ）前記酸化物含有セラミック成形体を一対の離型シートで挟んでホットプレス焼成炉内に配置し、前記一対の離型シートを介して前記酸化物含有セラミック成形体を一対のパンチで加圧しながらホットプレス焼成して前記酸化物含有セラミック焼結体を得る工程と、

を含む酸化物含有セラミック焼結体の製法であって、

前記離型シートは、周期表の４族、５族及び６族元素からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成されたものである。

[0007] この酸化物含有セラミック焼結体の製法では、離型シートは、周期表の４族、５族及び６族元素からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成されるため、離型シートは、酸化物含有セラミック成形体との反応性が低く、酸化物含有セラミック成形体との反応が抑制される。したがって、得られる焼結体の特性に与える影響を抑制できる。

[0008] 本発明の酸化物含有セラミック焼結体の製法において、前記離型シートは、ＷＣ、ＴｉＣ、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも１種類の化合物で形成されるものが好ましい。こうすれば、離型シートと酸化物含有セラミック成形体との反応を十分に抑制できるため、得られる焼結体の特性に与える影響を十分に抑制できる。

[0009] 本発明の酸化物含有セラミック焼結体の製法において、前記離型シートの

厚みは、０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下が好ましい。離型シートの厚みが薄すぎると、酸化物含有セラミック成形体が離型シート内の隙間を拡散してパンチに到達し、パンチと反応する場合がある。これに対し、厚みが０．１ｍｍ以上であれば、酸化物含有セラミック成形体とパンチの反応を抑制することができる。離型シートの厚みが厚すぎると、ホットプレス焼成炉内に占める離型シートの割合が大きくなるため、酸化物含有セラミック焼結体の生産性が低下する。これに対し、離型シートの厚みが５ｍｍ以下であれば、酸化物含有セラミック焼結体の生産性の低下を抑制することができる。

[0010] 本発明の酸化物含有セラミック焼結体の製法において、前記工程（ｂ）では、前記離型シートと前記パンチとの間にスペーサを介在させてもよい。こうすれば、酸化物含有セラミック成形体とパンチを保護することができる。

[0011] 本発明の酸化物含有セラミック焼結体の製法において、前記離型シートは、離型シート原料粉末、バインダー及び分散媒を含むスラリーをシート状に成形したあと脱脂したものが好ましい。こうすれば、低コストで面積の大きい離型シートを得ることができるため、面積の大きい酸化物含有セラミック焼結体を低コストで製造できる。

[0012] 本発明の酸化物含有セラミック焼結体の製法において、前記離型シート原料粉末の粒径は、０．１μｍ以上１０μｍ以下が好ましい。離型シート原料粉末の粒径が小さすぎると、スラリー内で粉末が均一に分散せず、不均質な離型シートが作製されてしまう場合がある。これに対し、離型シート原料粉末の粒径が０．１μｍ以上であれば、離型シート原料粉末がスラリー内で均一に分散し、均質なシートを作成できる。一方、離型シート原料粉末の粒径が大きすぎると、離型シート内の隙間に酸化物含有セラミック成形体の成分が拡散する場合がある。これに対し、離型シート原料粉末の粒径が１０μｍ以下であれば、緻密性を有する離型シートが得られ、離型シート内の隙間に試料成分が拡散することを抑制できる。

[0013] 本発明の離型シートは、

酸化物含有セラミック焼結体をホットプレス焼成する際に用いられる離型

シートであって、

前記離型シートは、周期表の４族、５族及び６族元素からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成されたものである。

[0014] この離型シートは、周期表の４族、５族及び６族元素からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成されるため、酸化物含有セラミック成形体との反応性が低く、酸化物含有セラミック成形体との反応を抑制できる離型シートを得ることができる。

[0015] 本発明の離型シートにおいて、前記離型シートは、ＷＣ、ＴｉＣ、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも１種類の化合物で形成されるものが好ましい。こうすれば、酸化物含有セラミック成形体との反応を十分に抑制できる離型シートを得ることができる。

[0016] 本発明の離型シートにおいて、前記離型シートの厚みは、０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下が好ましい。離型シートの厚みが薄すぎると、酸化物含有セラミック成形体が離型シート内の隙間を拡散してパンチに到達し、パンチと反応する場合がある。これに対し、厚みが０．１ｍｍ以上であれば、酸化物含有セラミック成形体とパンチとの反応を抑制することができる。離型シートの厚みが厚すぎると、ホットプレス焼成炉内に占める離型シートの割合が大きくなるため、酸化物含有セラミック焼結体の生産性が低下する。これに対し、離型シートの厚みが５ｍｍ以下であれば、酸化物含有セラミック成形体の生産性の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]黒鉛炉１０の断面図。

発明を実施するための形態

[0018] 本実施形態の酸化物含有セラミック焼結体の製法は、

（ａ）酸化物含有セラミック焼結体に焼成する前の酸化物含有セラミック成形体を作製する工程と、

（ｂ）酸化物含有セラミック成形体を一対の離型シートで挟んでホットプレス焼成炉内に配置し、一対の離型シートを介して酸化物含有セラミック成形

体を一対のパンチで加圧しながらホットプレス焼成して酸化物含有セラミック焼結体を得る工程と、

を含むものである。

[0019] 工程（ａ）では、酸化物含有セラミック焼結体に焼成する前の酸化物含有セラミック成形体を作製する。酸化物含有セラミック焼結体としては、例えば、アルミナ、イットリア、サマリア、マグネシア、ジルコニア等の酸化物を含有するセラミック焼結体が挙げられる。酸化物含有セラミック焼結体は、酸化物を主成分（全体の５０質量％以上（１００質量％を含む）を占める成分）とするセラミック焼結体でもよいし、酸化物を副成分（全体の５０質量％未満の成分）とするセラミック焼結体でもよい。酸化物を副成分とするセラミック焼結体とは、例えば、酸化物を助剤成分として含むセラミック焼結体（酸化物セラミック、ＡＩＮ、Si_3N_4、ＳｉＣ等の非酸化物セラミックなど）及び原料粉末表面に酸化被膜を有するセラミック焼結体（ＡＩＮ、Si_3N_4、ＳｉＣなど）が挙げられる。

[0020] 工程（ａ）では、酸化物含有セラミック焼結体の原料粉末を金型に充填し、続いて、所定の圧力で一軸プレス成形を行うことで、酸化物含有セラミック成形体を作製してもよい。あるいは、酸化物含有セラミック焼結体の原料粉末をバインダー及び分散媒と共に混合したスラリーを調製し、そのスラリーを成形して酸化物含有セラミック成形体を作製してもよい。こうした酸化物含有セラミック成形体は、炭素成分を含むことがあるため、脱脂したあと用いることが好ましい。脱脂温度は酸化物含有セラミック成形体に含まれる有機物が熱により除去される温度に設定すればよい。バインダーとしては、例えばエチルセルロース系あるいはブチラール系の有機化合物が挙げられる。分散媒としては、例えば２－エチルヘキサノール、オクタノール、ターピネオール、ブチルカルビトール等のアルコール類、キシレン等の芳香族化合物などが挙げられ、単独あるいは複数種組み合わせて使用できる。その他に可塑剤や分散剤、焼結助剤などを添加してもよい。可塑剤としては、例えばフタル酸エステルやアジピン酸エステル等の有機化合物が挙げられ、分散剤

としては、例えばトリオレイン酸ソルビタンなどの多価アルコールと脂肪酸とのエステルが挙げられる。焼結助剤としては、例えばセラミックがアルミナの場合、AlF_3、MgO、MgF_2、V_2O_3、CaO、CuO、La_2O_3などが挙げられ、単独あるいは複数種組合わせて添加できる。

[0021] あるいは、工程（ａ）では、モールドキャスト成形により酸化物含有セラミック成形体を作製してもよい。この場合、酸化物含有セラミック焼結体の原料粉末、溶媒、分散剤及びゲル化剤を含むセラミックラリーを成形型に流し込み、ゲル化剤を化学反応させてセラミックラリーをゲル化させることにより、酸化物含有セラミック成形体を作製してもよい。溶媒としては、分散剤及びゲル化剤を溶解するものであれば、特に限定されないが、多塩基酸エステル（例えば、グルタル酸ジメチル等）、多価アルコールの酸エステル（例えば、トリアセチン等）等の、２以上のエステル結合を有する溶媒を使用することが好ましい。分散剤としては、酸化物含有セラミック焼結体の原料粉末を溶媒中に均一に分散するものであれば、特に限定されないが、ポリカルボン酸系共重合体、ポリカルボン酸塩等を使用することが好ましい。ゲル化剤としては、例えば、イソシアネート類、ポリオール類及び触媒を含むものとしてもよい。このうち、イソシアネート類としては、イソシアネート基を官能基として有する物質であれば特に限定されないが、例えば、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）又はこれらの変性体等が挙げられる。ポリオール類としては、イソシアネート基と反応し得る水酸基を２以上有する物質であれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール（ＥＧ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、プロピレングリコール（ＰＧ）、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）等が挙げられる。触媒としては、イソシアネート類とポリオール類とのウレタン反応を促進させる物質であれば特に限定されないが、例えば、トリエチレンジアミン、ヘキサンジアミン、６－ジメチルアミノ－１－ヘキサノール等が挙げられる。ここでは、ゲル化反応とは、イソシアネート類とポリオール類とがウレタン反応を起こしてウレタン樹脂（ポリウレタン）になる反応

である。ゲル化剤の反応によりセラミックスラリーがゲル化し、ウレタン樹脂は有機バインダーとして機能する。

[0022] 工程（ｂ）で使用する離型シートは、ホットプレス焼成炉の構成部材と反応せず、セラミック成形体の特性を劣化させない材料であり、周期表の４族、５族及び６族からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成されるシートである。４族としては、例えばＴｉ，Ｚｒ，Ｈｆが挙げられ、５族としては、例えばＶ，Ｎｂ，Ｔａが挙げられ、６族としては、例えばＣｒ，Ｍｏ，Ｗが挙げられる。離型シートとしては、ＷＣ、ＴｉＣ、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも１種類の化合物で形成されるシートが好ましく、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも１種類の化合物で形成されるシートがより好ましい。ＷＣ、ＴｉＣ、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも２種類以上の化合物の混合物でもよい。また、離型シートとしては、離型シートの原料粉末をシート状に成形した成形シートでもよいし、その成形シートを焼結した焼結シートでもよいし、単結晶シートでもよいが、コストの面から成形シートが好ましい。なお、離型シートとして、成形シートや焼結シートを用いる場合、酸化物含有セラミックとの反応性や、酸化物含有セラミックの焼結性、焼結体の特性に影響を与えない限り、焼結助剤等の不純物を含んでいてもよい。離型シートとしては、表裏両面が平坦なシート（フラットシート）が好ましい。

[0023] 離型シートとして、離型シートの原料粉末をシート状に成形した成形シートを用いる場合、その成形方法としては、例えば、一軸プレス成形、テープ成形、押し出し成形、鋳込み成形、射出成形が挙げられるが、このうち一軸プレス成形又はテープ成形が好ましい。離型シートの原料粉末は、そのまま成形してもよいし、バインダーや分散媒と共に調製したスラリーを用いて成形してもよい。バインダーや分散媒の具体例については、上述したとおりである。また、その他に適宜可塑剤や分散剤、焼結助剤などを添加してもよいが、それらの具体例についても、上述したとおりである。例えば、一軸プレ

ス成形を採用する場合、離型シートの原料粉末を金型に充填し、続いて、所定の圧力で一軸プレス成形を行うことで、離型シートを作製してもよい。離型シートに炭素成分が含まれている場合には、離型シートを脱脂して炭素成分を除去してから使用するのが好ましい。離型シートの原料粉末の粒径は、離型シートの緻密性を高めるためには、１０μｍ以下が好ましく、５μｍ以下がより好ましい。離型シートの緻密性が高いと、工程（ｂ）で酸化物含有セラミック成形体を一対の離型シートで挟んでホットプレス焼成する際に、離型シートへの酸化物含有セラミック成形体の拡散を防止することができる。離型シートの原料粉末の粒径は、原料粉末のスラリーを用いて離型シートを成形する場合の分散性を良好にするためには、０．１μｍ以上が好ましく、０．５μｍ以上がより好ましい。

[0024] 工程（ｂ）では、酸化物含有セラミック成形体を一対の離型シートで挟んで、ホットプレス焼成炉内に配置し、一対の離型シートを介してセラミック成形体を一対のパンチで加圧しながらホットプレス焼成して酸化物含有セラミック焼結体を得る。この場合、離型シートとパンチとの間にスペーサを介在させてもよい。また、複数のセラミック成形体を焼成する場合、任意の位置に離型シートと接するようにスペーサを配置してもよい。離型シートの厚みは、特に限定されるものではいが、離型シートとして成形シートを用いた場合、その厚みが薄すぎると、工程（ｂ）で酸化物含有セラミック成形体が離型シート内の隙間を拡散してパンチに到達し、パンチと反応することがある。また、離型シートとパンチとの間にスペーサが配置されている場合には、スペーサと反応することがある。酸化物含有セラミック成形体が離型シート内の隙間を拡散してパンチやスペーサに到達しないようにするために、離型シートの厚みは、０．１ｍｍ以上であることが好ましく、０．２ｍｍ以上であることがより好ましい。一方、離型シートの厚みが厚すぎると、ホットプレス焼成炉内に占める離型シートの割合が大きくなり、酸化物含有セラミック焼結体の生産性が低下する。酸化物含有セラミック焼結体の生産性を低下させないために、離型シートの厚みは５ｍｍ以下であることが好ましく、

２ｍｍ以下であることがより好ましい。

[0025] ホットプレス焼成炉の一例である黒鉛炉１０の断面図を図１に示す。黒鉛炉１０は、ヒータ機能を有する黒鉛モールド１２と、その黒鉛モールド１２の内部に配置され縦に２分割された黒鉛スリーブ１４とを備えている。酸化物含有セラミック成形体１６をこの黒鉛炉１０でホットプレス焼成する場合、酸化物含有セラミック成形体１６を一対の離型シート１８，１８で挟み、更に一対の黒鉛スペーサ２０，２０で挟んだ状態で黒鉛スリーブ１４の内部に配置し、一対の黒鉛パンチ２２，２２で酸化物含有セラミック成形体１６を加圧しながら加熱する。酸化物含有セラミックがアルミナの場合、ホットプレス焼成における焼成雰囲気は特に限定されないが、窒素、Ａｒ等の不活性ガス、又は真空雰囲気が好ましい。圧力は、５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上がより好ましい。焼成温度（最高到達温度）は１７００～２０５０℃が好ましく、１７５０～２０００℃がより好ましい。最高到達温度からの降温時において、所定温度（１０００～１４００℃（好ましくは１１００～１３００℃）の範囲で設定された温度）まで５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上のプレス圧を印加することが好ましい。所定温度未満の温度域では５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}未満の圧力まで除圧することが好ましい。このようにすることで、焼結体中にクラックが入ることを抑制することができる。プレス圧の除圧のタイミングは、クラック抑制の観点から降温中の１２００℃とするのが好ましい。

[0026] 以上説明した本実施形態の酸化物含有セラミック焼結体の製法では、離型シートは、周期表の４族、５族及び６族元素からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成される。そのため、離型シートは、酸化物含有セラミック成形体との反応性が低く、酸化物含有セラミック成形体との反応が抑制される。したがって、得られる焼結体の特性に与える影響を抑制できる。

[0027] また、離型シートは、ＷＣ、ＴｉＣ、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも１種類の化合物で形成されるのが好ましい。こうすれば、

離型シートと酸化物含有セラミック成形体との反応を十分に抑制でき、得られる焼結体の特性に与える影響を十分に抑制できる。

[0028] 更に、離型シートの厚みは、０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下とするのが好ましい。離型シートの厚みが薄すぎると、酸化物含有セラミック成形体が離型シート内の隙間を拡散してスペーサ（スペーサがない場合にはパンチ、以下同じ）に到達し、スペーサと反応する場合がある。これに対し、厚みが０．１ｍｍ以上であれば、酸化物含有セラミック成形体とスペーサとの反応を抑制することができる。離型シートの厚みが厚すぎると、ホットプレス焼成炉内に占める離型シートの割合が大きくなるため、酸化物含有セラミック焼結体の生産性が低下する。これに対し、離型シートの厚みが５ｍｍ以下であれば、酸化物含有セラミック焼結体の生産性の低下を抑制することができる。

[0029] 更にまた、工程（ｂ）では、離型シートとパンチとの間にスペーサを介在させているため、酸化物含有セラミック成形体とパンチを保護することができる。

[0030] そして、離型シートは、離型シート原料粉末、バインダー及び分散媒を含むスラリーをシート状に成形したあと脱脂したものとするのが好ましい。こうすれば、低コストで面積の大きい離型シートを得ることができるため、面積の大きい酸化物含有セラミック焼結体を低コストで製造できる。

[0031] そしてまた、離型シート原料粉末の粒径は、０．１μｍ以上１０μｍ以下とするのが好ましい。離型シート原料粉末の粒径が小さすぎると、スラリー内で粉末が均一に分散せず、不均質な離型シートが作製されてしまう場合がある。これに対し、離型シート原料粉末の粒径が０．１μｍ以上であれば、離型シート原料粉末がスラリー内で均一に分散し、均質なシートを作成できる。一方、離型シート原料粉末の粒径が大きすぎると、離型シート内の隙間に試料成分が拡散する場合がある。これに対し、離型シート原料粉末の粒径が１０μｍ以下であれば、緻密性を有する離型シートが得られ、離型シート内の隙間に試料成分が拡散することを抑制できる。

[0032] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の

技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

実施例

[0033] 以下には、酸化物含有セラミック焼結体を具体的に作製した例を実施例として説明する。実験例１～４，６～９，１１～１４，１６～１９が本発明の実施例に相当し、実験例５，１０，１５，２０が比較例に相当する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0034] ［実験例１］

（１）アルミナ成形体の作製

原料に平均粒径（Ｄ５０）０．６μｍの市販のアルミナ粉末を使用し、金型を用いた一軸プレス成形にて直径２０ｍｍ、厚さ８ｍｍのプレス成形体を得た。プレス圧は２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とした。なお、各種粉末の平均粒径（Ｄ５０）は粒度分布測定装置（日機装製、ＭＴ３３００II）を用いて測定した。

[0035] （２）離型シートの作製

原料に平均粒径（Ｄ５０）１．６μｍの市販の炭化タンタル（ＴａＣ）粉末を使用し、金型を用いた一軸プレス成形にて直径２０ｍｍ、厚さ２ｍｍのプレス成形体を２体作製し、アルミナ成形体をホットプレス焼成する際に用いるＴａＣ離型シート（フラットシート）とした。プレス圧は２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とした。

[0036] （３）ホットプレス焼成

（１）で作製したアルミナ成形体の上下面に（２）で作製したＴａＣ離型シートを積層した３層構造体（ＴａＣ離型シート／アルミナ成形体／ＴａＣ離型シート）を図１の黒鉛炉１０にて、アルゴン中、焼成温度（最高到達温度）１７００℃で４時間、面圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件でホットプレス焼成し、アルミナ焼結体を得た。焼成後、ＴａＣ離型シートとアルミナ焼結体とは分離し、ＴａＣ離型シートとアルミナ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。

[0037] （４）アルミナ焼結体の評価

アルミナ焼結体とＴａＣ離型シートとの反応性を評価するため、ＳＥＭ／ＥＤＳ装置（日本電子製、ＪＳＭ－６３９０）を用いてＴａＣ離型シートと接触していたアルミナ焼結体表面のＥＤＳ分析を実施した。その結果、アルミナ焼結体表面にＴａ、Ｃ成分は検出されなかった。また、ＴａＣ離型シートとアルミナ焼結体との反応の有無を調べるため、得られたアルミナ焼結体に対し、板面と直交する方向で基板の中心部を通るように切断した。切断した試料に対してダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工にて断面を平滑化し、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（ＣＭＰ）により鏡面仕上げとした。ＳＥＭ／ＥＤＳ装置（日本電子製、ＪＳＭ－６３９０）を用いて、アルミナ焼結体の断面観察を実施した。その結果、アルミナ焼結体内部にはＴａ、Ｃ成分が検出されず、焼成中にアルミナとＴａＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0038] ［実験例２］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．３μｍの市販の炭化ニオブ（ＮｂＣ）粉末を使用した以外は、実験例１と同様の方法を用いてアルミナ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＮｂＣ離型シートとアルミナ焼結体とは分離し、ＮｂＣ離型シートとアルミナ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、アルミナ焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｎｂ、Ｃ成分は検出されず、焼成中にアルミナとＮｂＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0039] ［実験例３］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．２μｍの市販の炭化タングステン（ＷＣ）粉末を使用した以外は、実験例１と同様の方法を用いてアルミナ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＷＣ離型シートとアルミナ焼結体とは分離し、ＷＣ離型シートとアルミナ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、アルミナ焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｗ、Ｃ成分は検出されず、焼成中にアルミナとＷＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0040] ［実験例４］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．１μｍの市販の炭化チタン（ＴｉＣ）粉末を使用した以外は、実験例１と同様の方法を用いてアルミナ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＴｉＣ離型シートとアルミナ焼結体とは分離し、ＴｉＣ離型シートとアルミナ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、アルミナ焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｔｉ、Ｃ成分は検出されず、焼成中にアルミナとＴｉＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0041] ［実験例５］

離型シートに市販のグラファイトシートである膨張黒鉛シート（ニカフィルムＦＬ－４００、日本カーボン製）を使用した以外は、実験例１と同様の方法を用いてアルミナ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、膨張黒鉛シートはアルミナ焼結体との反応で消失していた。また、アルミナ焼結体は減肉しており、Ｃ（炭素）とアルミナ成分との反応物の形成が認められた。付着物のＳＥＭ／ＥＤＳ観察を実施した結果、付着物はＣによるアルミナ成分の還元によって生じた金属アルミニウム及び炭化アルミニウムであることが示唆された。

[0042] ［実験例６］

（１）Y_2O_3成形体の作製

原料に平均粒径（Ｄ５０）０．４μｍの市販のY_2O_3粉末を使用し、金型を用いた一軸プレス成形にて直径２０ｍｍ、厚さ８ｍｍのプレス成形体を得た。プレス圧は２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とした。

[0043] （２）離型シートの作製

実験例１と同様の方法でＴａＣ離型シート（フラットシート）を作製した。

[0044] （３）ホットプレス焼成

（１）で作製したY_2O_3成形体の上下面に（２）で作製したＴａＣ離型シートを積層した、３層構造体（ＴａＣ離型シート／Y_2O_3成形体／ＴａＣ離型シ

ート）を図１の黒鉛炉１０にて、N_2中、焼成温度（最高到達温度）１９５０℃で４時間、面圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件でホットプレス焼成し、Y_2O_3焼結体を得た。焼成後、ＴａＣ離型シートとY_2O_3焼結体とは分離し、ＴａＣ離型シートとY_2O_3焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。

[0045] （４）Y_2O_3焼結体の評価

Y_2O_3焼結体とＴａＣ離型シートとの反応性を評価するため、実験例１と同様の方法でY_2O_3焼結体表面及びY_2O_3焼結体断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察を実施した。その結果、Y_2O_3焼結体表面及びY_2O_3焼結体内部からＴａ、Ｃ成分は検出されず、焼成中にY_2O_3とＴａＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0046] ［実験例７］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．３μｍの市販の炭化ニオブ（ＮｂＣ）粉末を使用した以外は、実験例６と同様の方法を用いてY_2O_3焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＮｂＣ離型シートとY_2O_3焼結体とは分離し、ＮｂＣ離型シートとY_2O_3焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、Y_2O_3焼結体表面、断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、焼結体表面及びY_2O_3焼結体内部からＮｂ、Ｃ成分は検出されず、焼成中にY_2O_3とＮｂＣ離型シートとは反応していないことが示された。

[0047] ［実験例８］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．２μｍの市販の炭化タングステン（ＷＣ）粉末を使用した以外は、実験例６と同様の方法を用いてY_2O_3焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、Y_2O_3焼結体とＷＣ離型シートとは固着していることが判明した。得られた３層構造体（ＷＣ離型シート／Y_2O_3焼結体／ＷＣ離型シート）に対し、板面と直交する方向で基板の中心部を通るように切断した。切断した試料に対してダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工にて断面を平滑化し、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（ＣＭＰ）により鏡面仕上げとした。得られた断面試料に対し、ＳＥＭ／ＥＤＳ装置（日本電子製、ＪＳＭ－６３９０）を用いてＷＣ離型シート/Y_2

O_3焼結体界面周辺の観察を実施した。その結果、Y_2O_3焼結体/ＷＣ離型シート界面からY_2O_3焼結体内部の厚さ方向約７μｍの範囲で微量のW、Ｃ成分が検出された。これらの結果から焼成中におけるY_2O_3とＷＣ離型シートとはほとんど反応せず、ＷＣ離型シートは離型材として使用できることがわかった。しかし、焼成後にＷＣ離型シートを分離するには加工が必要であること、ＷＣ成分がY_2O_3内部にわずかに拡散しており、拡散した領域を研削などで除去する必要があることが示された。

[0048] ［実験例９］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．１μｍの市販の炭化チタン（ＴｉＣ）粉末を使用した以外は、実験例６と同様の方法を用いてY_2O_3焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、Y_2O_3焼結体とＴｉＣ離型シートとは固着していることが判明した。得られた３層構造体（ＴｉＣ離型シート／Y_2O_3焼結体／ＴｉＣ離型シート）に対し、板面と直交する方向で基板の中心部を通るように切断した。切断した試料に対してダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工にて断面を平滑化し、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（ＣＭＰ）により鏡面仕上げとした。得られた断面試料に対し、ＳＥＭ／ＥＤＳ装置（日本電子製、ＪＳＭ－６３９０）を用いてＴｉＣ離型シート/Y_2O_3焼結体界面周辺の観察を実施した。その結果、Y_2O_3焼結体/ＴｉＣ離型シート界面からY_2O_3焼結体内部の厚さ方向約９μｍの範囲で微量のＴｉ、Ｃ成分が検出された。これらの結果から焼成中におけるY_2O_3とＴｉＣ離型シートとはほとんど反応せず、ＴｉＣ離型シートは離型材として使用できることがわかった。しかし、焼成後にＴｉＣ離型シートを分離するには加工が必要であること、ＴｉＣ成分がY_2O_3内部にわずかに拡散しており、拡散した領域を研削などで除去する必要があることが示された。

[0049] ［実験例１０］

離型シートに市販のグラファイトシートである膨張黒鉛シート（ニカフィルムＦＬ－４００、日本カーボン製）を使用した以外は、実験例６と同様の方法を用いてY_2O_3焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、

膨張黒鉛シートはY_2O_3焼結体との反応で消失していた。また、Y_2O_3焼結体は減肉しており、ＣとY_2O_3成分との反応物の形成が認められた。反応物のＳＥＭ／ＥＤＳ観察を実施した結果、反応物はＣによるY_2O_3成分の還元及び還元窒化によって生じた金属イットリウム、炭化イットリウム、窒化イットリウムであることが示唆された。

[0050] ［実験例１１］

（１）Si_3N_4成形体の作製

平均粒径（Ｄ５０）０．７μｍの市販のSi_3N_4粉末１００質量部に対し、平均粒径（Ｄ５０）０．６μｍの市販のAl_2O_3粉末３質量部と、平均粒径（Ｄ５０）０．４μｍの市販のY_2O_3粉末５質量部を焼結助剤として添加した後、エタノール中で２４時間ポットミル混合した。得られたスラリーを乾燥後、＃１００の篩で篩通しし、金型を用いた一軸プレス成形にて直径２０ｍｍ、厚さ８ｍｍのプレス成形体を得た。プレス圧は２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とした。

[0051] （２）離型シートの作製

平均粒径（Ｄ５０）１．６μｍの市販の炭化タンタル（ＴａＣ）粉末１００質量部に対し、アクリルバインダー（オリコックス＃２４３４Ｔ、共栄社化学製）３．２質量部と、可塑剤としてフタル酸ビス（２－エチルヘキシル）（ＤＯＰ、ジェイ・プラス製）１．３質量部と、分散剤としてポリエーテルエステル酸アミン（ＤＡ－２３４、楠本化成製）０．２質量部と、分散媒としてキシレン及び１－ブタノールとを加えて混合した。分散媒の量は、スラリー粘度が２００００ｃＰとなるように調整した。このようにして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によってＰＥＴフィルムの上に乾燥後の厚さが２００μｍとなるようにテープ成形し、成形シートを得た。この成形シートを、アルミナセッターで挟んだ状態で脱脂炉中に入れ、窒素中５００℃で６時間の条件で脱脂を行い、Si_3N_4成形体をホットプレス焼成する際に用いるＴａＣ離型シート（フラットシート）とした。

[0052] （３）ホットプレス焼成

（１）で作製したＳｉ$_3$Ｎ$_4$成形体の上下面に（２）で作製したＴａＣ離型シートを積層した３層構造体（ＴａＣ離型シート／Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$成形体／ＴａＣ離型シート）を図１の黒鉛炉１０にて、窒素中、焼成温度（最高到達温度）１８００℃で４時間、面圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件でホットプレス焼成し、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体を得た。焼成後、ＴａＣ離型シートとＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体とは分離し、ＴａＣ離型シートとＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。

[0053] （４）Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体の評価

Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体とＴａＣ離型シートとの反応性を評価するため、実験例１と同様の方法でＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体表面及びＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察を実施した。その結果、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体表面及びＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体内部からＴａ、Ｃ成分が検出されず、焼成中にＳｉ$_3$Ｎ$_4$及び助剤成分であるＡｌ$_2$Ｏ$_3$、Ｙ$_2$Ｏ$_3$とＴａＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0054] ［実験例１２］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．３μｍの市販の炭化ニオブ（ＮｂＣ）粉末を使用した以外は、実験例１１と同様の方法を用いてＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＮｂＣ離型シートとＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体とは分離し、ＮｂＣ離型シートとＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｎｂ、Ｃ成分は検出されず焼成中にＳｉ$_3$Ｎ$_4$及び助剤成分であるＡｌ$_2$Ｏ$_3$、Ｙ$_2$Ｏ$_3$とＮｂＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0055] ［実験例１３］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．２μｍの市販の炭化タングステン（ＷＣ）粉末を使用した以外は、実験例１１と同様の方法を用いてＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＷＣ離型シートとＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体とは分離し、ＷＣ離型シートとＳｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$焼結体表面及び断面のＳ

ＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｗ、Ｃ成分は検出されず焼成中にSi_3N_4及び助剤成分であるAl_2O_3、Y_2O_3とＷＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0056] ［実験例１４］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．１μｍの市販の炭化チタン（ＴｉＣ）粉末を使用した以外は、実験例１１と同様の方法を用いてSi_3N_4焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＴｉＣ離型シートとSi_3N_4焼結体とは分離し、ＴｉＣ離型シートとSi_3N_4焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、Si_3N_4焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｔｉ、Ｃ成分は検出されず焼成中にSi_3N_4及び助剤成分であるAl_2O_3、Y_2O_3とＴｉＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0057] ［実験例１５］

離型シートに市販のグラファイトシートである膨張黒鉛シート（ニカフィルムＦＬ－４００、日本カーボン製）を使用した以外は、実験例１１と同様の方法を用いてSi_3N_4焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、膨張黒鉛シートとSi_3N_4焼結体とは分離しなかった。膨張黒鉛シートの一部はSi_3N_4焼結体中の焼結助剤であるAl_2O_3およびY_2O_3との反応で消失しており、ＣとAl_2O_3およびY_2O_3成分との反応物の形成が認められた。反応物のＳＥＭ／ＥＤＳ観察を実施した結果、反応物は金属アルミニウム、炭化アルミニウム、金属イットリウム、炭化イットリウムであることが示唆された。

[0058] ［実験例１６］

（１）ＳｉＣ成形体の作製

平均粒径（Ｄ５０）０．７μｍの市販のＳｉＣ粉末１００質量部に対し、平均粒径（Ｄ５０）０．５μｍの市販のＡＩＮ粉末１８質量部と、平均粒径（Ｄ５０）０．４μｍの市販のY_2O_3粉末１２質量部を焼結助剤として添加した後、エタノール中で２４時間ポットミル混合した。得られたスラリーを乾

燥後、＃１００の篩で篩通しし、金型を用いた一軸プレス成形にて直径２０ｍｍ、厚さ８ｍｍのプレス成形体を得た。プレス圧は２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とした。

[0059] （２）離型シートの作製

平均粒径（Ｄ５０）１．６μｍの市販の炭化タンタル（ＴａＣ）粉末１００質量部に対し、アクリルバインダー（オリコックス＃２４３４Ｔ、共栄社化学製）３．２質量部と、可塑剤としてフタル酸ビス（２－エチルヘキシル）（ＤＯＰ、ジェイ・プラス製）１．３質量部と、分散剤としてポリエーテルエステル酸アミン（ＤＡ－２３４、楠本化成製）０．２質量部と、分散媒としてキシレン及び１－ブタノールとを加えて混合した。分散媒の量は、スラリー粘度が２００００ｃＰとなるように調整した。このようにして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によってＰＥＴフィルムの上に乾燥後の厚さが２００μｍとなるようにテープ成形し、成形シートを得た。この成形シートを、アルミナセッターで挟んだ状態で脱脂炉中に入れ、窒素中５００℃で６時間の条件で脱脂を行い、ＳｉＣ成形体をホットプレス焼成する際に用いるＴａＣ離型シート（フラットシート）とした。

[0060] （３）ホットプレス焼成

（１）で作製したＳｉＣ成形体の上下面に（２）で作製したＴａＣ離型シートを積層した３層構造体（ＴａＣ離型シート／ＳｉＣ成形体／ＴａＣ離型シート）を図１の黒鉛炉１０にて、アルゴン中、焼成温度（最高到達温度）２０００℃で４時間、面圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件でホットプレス焼成し、ＳｉＣ焼結体を得た。焼成後、ＴａＣ離型シートとＳｉＣ焼結体とは分離し、ＴａＣ離型シートとＳｉＣ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。

[0061] （４）ＳｉＣ焼結体の評価

ＳｉＣ焼結体とＴａＣ離型シートとの反応性を評価するため、実験例１と同様の方法でＳｉＣ焼結体表面及びＳｉＣ焼結体断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察を実施した。その結果、ＳｉＣ焼結体表面及びＳｉＣ焼結体内部からＴａ、

Ｃ成分が検出されず、焼成中にＳｉＣ及び助剤成分であるＡＩＮ、Y_2O_3とＴａＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0062] ［実験例１７］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．３μｍの市販の炭化ニオブ（ＮｂＣ）粉末を使用した以外は、実験例１６と同様の方法を用いてＳｉＣ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＮｂＣ離型シートとＳｉＣ焼結体とは分離し、ＮｂＣ離型シートとＳｉＣ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、ＳｉＣ焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｎｂ、Ｃ成分は検出されず焼成中にＳｉＣ及び助剤成分であるＡＩＮ、Y_2O_3とＮｂＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0063] ［実験例１８］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．２μｍの市販の炭化タングステン（ＷＣ）粉末を使用した以外は、実験例１６と同様の方法を用いてＳｉＣ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＷＣ離型シートとＳｉＣ焼結体とは分離し、ＷＣ離型シートとＳｉＣ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、ＳｉＣ焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｗ、Ｃ成分は検出されず焼成中にＳｉＣ及び助剤成分であるＡＩＮ、Y_2O_3とＷＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0064] ［実験例１９］

離型シートの原料に平均粒径（Ｄ５０）２．１μｍの市販の炭化チタン（ＴｉＣ）粉末を使用した以外は、実験例１６と同様の方法を用いてＳｉＣ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、ＴｉＣ離型シートとＳｉＣ焼結体とは分離し、ＴｉＣ離型シートとＳｉＣ焼結体との間で目視上反応した様子は認められなかった。また、ＳｉＣ焼結体表面及び断面のＳＥＭ／ＥＤＳ観察でも、Ｔｉ、Ｃ成分は検出されず焼成中にＳｉＣ及び助剤成分であるＡＩＮ、Y_2O_3とＴｉＣ離型シートとが反応していないことが示された。

[0065] ［実験例２０］

離型シートに市販のグラファイトシートである膨張黒鉛シート（ニカフィルムＦＬ－４００、日本カーボン製）を使用した以外は、実験例１６と同様の方法を用いてＳｉＣ焼結体を作製し、反応性を評価した。その結果、焼成後、膨張黒鉛シートとＳｉＣ焼結体とは分離しなかった。膨張黒鉛シートの一部はＳｉＣ焼結体中の焼結助剤であるY_2O_3との反応で消失しており、ＣとY_2O_3成分との反応物の形成が認められた。反応物のＳＥＭ／ＥＤＳ観察を実施した結果、反応物は金属イットリウム、炭化イットリウムであることが示唆された。

[0066] 本出願は、２０１９年１１月２８日に出願された日本国特許出願第２０１９－２１５３７４号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明は、酸化物含有セラミック焼結体をホットプレス焼成する場合に利用可能である。

符号の説明

[0068] １０　黒鉛炉、１２　黒鉛モールド、１４　黒鉛スリーブ、１６　セラミック成形体、１８　離型シート、２０　黒鉛スペーサ、２２　黒鉛パンチ。

請求の範囲

[請求項1] （ａ）酸化物含有セラミック焼結体に焼成する前の酸化物含有セラミック成形体を作製する工程と、

（ｂ）前記酸化物含有セラミック成形体を一対の離型シートで挟んでホットプレス焼成炉内に配置し、前記一対の離型シートを介して前記酸化物含有セラミック成形体を一対のパンチで加圧しながらホットプレス焼成して前記酸化物含有セラミック焼結体を得る工程と、

を含むセラミック焼結体の製法であって、

前記離型シートは、周期表の４族、５族及び６族元素からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成される、

酸化物含有セラミック焼結体の製法。

[請求項2] 前記離型シートは、ＷＣ、ＴｉＣ、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも１種類の化合物で形成される、

請求項１に記載の酸化物含有セラミック焼結体の製法。

[請求項3] 前記離型シートの厚みは、０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下である、

請求項１又は２に記載の酸化物含有セラミック焼結体の製法。

[請求項4] 前記工程（ｂ）では、前記離型シートと前記パンチとの間にスペーサを介在させる、

請求項１～３のいずれか１項に記載の酸化物含有セラミック焼結体の製法。

[請求項5] 前記離型シートは、離型シート原料粉末、バインダー及び分散媒を含むスラリーをシート状に成形したあと脱脂したものである、

請求項１～４のいずれか１項に記載の酸化物含有セラミック焼結体の製法。

[請求項6] 前記離型シート原料粉末の粒径は、０．１μｍ以上１０μｍ以下である、

請求項５に記載の酸化物含有セラミック焼結体の製法。

[請求項7] 酸化物含有セラミック焼結体をホットプレス焼成する際に用いられる離型シートであって、

前記離型シートは、周期表の４族、５族及び６族元素からなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素の炭化物又は窒化物で形成される、

離型シート。

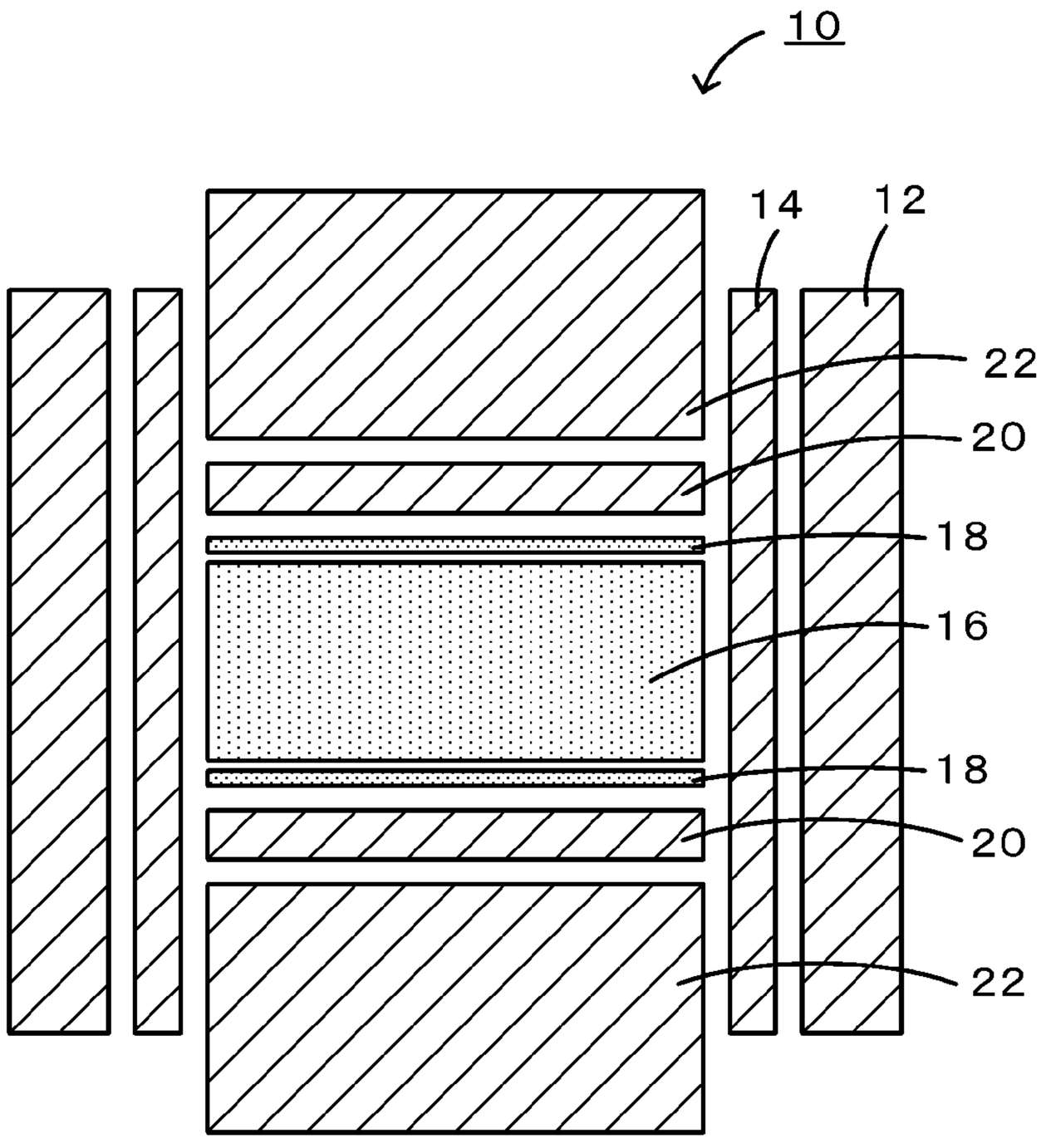
[請求項8] 前記離型シートは、ＷＣ、ＴｉＣ、ＴａＣ及びＮｂＣからなる群より選ばれる少なくとも１種類の化合物で形成される、

請求項７に記載の離型シート。

[請求項9] 前記離型シートの厚みは、０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下である、

請求項７又は８に記載の離型シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/041696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B 35/56(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i
FI: C04B35/645; C04B35/56 070

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)
C04B35/645; C04B35/56

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 2008-31020 A (TOYO TANSO CO., LTD.) 14 February 2008 (2008-02-14) entire text	1-9
A	JP 2002-338370 A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 27 November 2002 (2002-11-27) entire text	1-9
A	JP 58-79872 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 13 May 1983 (1983-05-13) entire text	1-9

☐ 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 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
07 January 2021 (07.01.2021)	19 January 2021 (19.01.2021)
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

Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/041696

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-31020 A	14 Feb. 2008	US 2009/0324886 A1 entire text WO 2008/015952 A1 EP 2055681 A1 KR 10-2009-0046748 A CN 101489943 A	
JP 2002-338370 A	27 Nov. 2002	(Family: none)	
JP 58-79872 A	13 May 1983	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/041696

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/56(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i
FI: C04B35/645; C04B35/56 070

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））

C04B35/645; C04B35/56

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　１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２１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 2008-31020 A (東洋炭素株式会社) 14.02.2008 (2008-02-14) 全文	1-9
A	JP 2002-338370 A (住友重機械工業株式会社) 27.11.2002 (2002-11-27) 全文	1-9
A	JP 58-79872 A (住友電気工業株式会社) 13.05.1983 (1983-05-13) 全文	1-9

☐ 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
07.01.2021	19.01.2021

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
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	手島　理 4T 5083 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/JP2020/041696

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-31020 A	14.02.2008	US 2009/0324886 A1 全文 WO 2008/015952 A1 EP 2055681 A1 KR 10-2009-0046748 A CN 101489943 A	
JP 2002-338370 A	27.11.2002	（ファミリーなし）	
JP 58-79872 A	13.05.1983	（ファミリーなし）	