



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0134873
(43) 공개일자 2024년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/488 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/488 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7021501
(22) 출원일자(국제) 2022년12월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/048472
(87) 국제공개번호 WO 2023/140082
국제공개일자 2023년07월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-005933 2022년01월18일 일본(JP)

(71) 출원인
도소 가부시키가이샤
일본 746-0006 야마구치켄 슈난시 가이세이쵸
4560반지
(72) 발명자
시모야마, 도모타카
일본 2521123 가나가와켄 아야세시 하야카와 274
3반지 1 도소 가부시키가이샤 도쿄 겐큐 센터 내
구라모토, 야스노리
일본 2521123 가나가와켄 아야세시 하야카와 274
3반지 1 도소 가부시키가이샤 도쿄 겐큐 센터 내
(74) 대리인
장수길, 김영

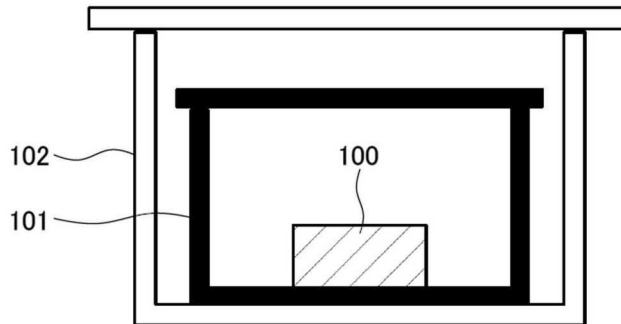
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 소결체 및 그의 제조 방법

(57) 요약

우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하는, 소결체 및 그의 제조 방법의 적어도 어느 것을 제공한다. 안정화 원소 및 란탄을 고용한, 입방정률이 95% 이상인 지르코니아를 매트릭스로 한 소결체이며, 상기 안정화 원소의 함유량이 8mol% 이상 12mol% 이하인 소결체이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C04B 2235/3225 (2013.01)

C04B 2235/3227 (2013.01)

C04B 2235/3246 (2013.01)

C04B 2235/6562 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

안정화 원소 및 란탄을 고용한, 입방정률이 95% 이상인 지르코니아를 매트릭스로 한 소결체이며, 상기 안정화 원소의 함유량이 8mol% 이상 12mol% 이하인, 소결체.

청구항 2

제1항에 있어서, 란탄 함유량이 1mol% 이상 10mol% 이하인, 소결체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 안정화 원소가, 이트륨, 스칸듐, 칼슘, 마그네슘 및 세륨의 군에서 선택되는 적어도 1종인, 소결체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 안정화 원소가 이트륨인, 소결체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 시료 두께 1mm에 있어서의 직선 투과율이 55% 이상인, 소결체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 2축 굽힘 강도가 500MPa 이상인, 소결체.

청구항 7

지르코니아 원료, 안정화 원소 원료 및 란탄 원료를 혼합하여 혼합 분말을 얻는 혼합 공정, 얻어진 혼합 분말을 성형하여 성형체를 얻는 성형 공정, 얻어진 성형체를 내용기 내에 배치하고, 해당 내용기를 외용기 내에 배치하여 1650℃ 이상의 소결 온도에서 소결하여 소결체를 얻는 소결 공정, 및 소결 온도로부터 1000℃까지를 1℃/min 초과의 강온 속도로 강온하는 강온 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 소결체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 외용기가 카본제의 외용기인, 소결체의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 소결체를 포함하는, 창재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 소결체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고로 및 반도체 제조 장치 등에 사용되는 창재로서, 석영 유리 및 내열 유리 등의 유리재가 사용되고 있다. 그러나, 이들 유리재는 우수한 투광성을 갖지만, 기계적 강도가 낮아, 물리적인 충격에 약하다는 과제가 있었다.

[0003] 유리재보다도 기계적 강도가 우수하고, 또한 투광성을 갖는 재료로서, 지르코니아를 주성분으로 하고, 투광성을 갖는 투광성 지르코니아 소결체가 알려져 있다. 투광성 지르코니아 소결체는 적외광도 투과 가능하기 때문에,

창제를 통해 적외식 온도계를 사용하여, 노 내의 피가열물의 온도를 측정하는 것도 가능해진다. 이 때문에, 투광성 지르코니아 소결체에 관한 연구가 행해져 왔다.

- [0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 2 내지 4mol%의 이트리아를 함유하는 투광성 지르코니아 소결체가 개시되어 있다.
- [0005] 특허문헌 2에는, 3 내지 20mol%의 티타니아와 6 내지 15mol%의 이트리아를 함유하는 투광성 지르코니아 소결체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-150063호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-011970호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 특허문헌 1의 투광성 지르코니아 소결체는, 우수한 기계적 강도(2축 굽힘 강도가 1000MPa 이상)를 갖기는 하지만, 투광성이 낮다(전광선 투과율이 40% 이하, 시료 두께 1mm, 측정 파장 600nm). 이 때문에, 창재로서 사용하면 간유리와 같이 탁하게 보여, 안의 모습을 충분히 관찰할 수 없었다.
- [0008] 특허문헌 2의 지르코니아 소결체는, 우수한 투명성(직선 투과율이 73 내지 75%, 시료 두께 1mm, 측정 파장 600nm)을 갖기는 하지만, 기계적 강도가 낮다(3점 굽힘 강도가 255MPa). 이 때문에, 창재로서 사용하면 물리적인 충들에 의한 충격 파괴 및 표면 손상 등이 발생할 가능성이 높았다.
- [0009] 그래서, 창재로서 사용되는 투광성 지르코니아 소결체에 있어서는, 더 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하는 투광성 지르코니아 소결체가 요구되고 있다.
- [0010] 본 개시는, 란탄이 고용되고, 또한 결정 구조가 제어된 투광성 지르코니아 소결체에 있어서, 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하는, 소결체 및 그의 제조 방법의 적어도 어느 것을 제공하는 것을 목적으로 한다. 바람직하게는, 본 개시는 우수한 기계적 강도 및 투명성을 겸비하는 지르코니아의 소결체 및 그의 제조 방법의 적어도 어느 것을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 안정화 원소 및 특정 함유량의 란탄을 포함하는, 일정 이상의 입방정물의 지르코니아를 매트릭스로 함으로써, 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하는 소결체, 나아가 우수한 기계적 강도 및 투명성을 겸비하는 소결체가 얻어지는 것을 발견하여, 본 개시에 관한 발명을 완성하는 데 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 특허 청구의 범위에 기재된 바와 같고, 본 개시의 요지는 이하와 같다.
- [0013] [1] 안정화 원소 및 란탄을 고용한, 입방정물이 95% 이상인 지르코니아를 매트릭스로 한 소결체이며,
- [0014] 상기 안정화 원소의 함유량이 8mol% 이상 12mol% 이하인, 소결체.
- [0015] [2] 란탄 함유량이 1mol% 이상 10mol% 이하인, [1]에 기재된 소결체.
- [0016] [3] 상기 안정화 원소가, 이트륨, 스칸듐, 칼슘, 마그네슘 및 세륨의 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1] 또는 [2]에 기재된 소결체.
- [0017] [4] 상기 안정화 원소가 이트륨인, [1] 내지 [3]의 어느 것에 기재된 소결체.
- [0018] [5] 시료 두께 1mm에 있어서의 직선 투과율이 55% 이상인, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 소결체.
- [0019] [6] 2축 굽힘 강도가 500MPa 이상인, [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 소결체.
- [0020] [7] 지르코니아 원료, 안정화 원소 원료 및 란탄 원료를 혼합하여 혼합 분말을 얻는 혼합 공정, 얻어진 혼합 분말을 성형하여 성형체를 얻는 성형 공정, 얻어진 성형체를 내용기 내에 배치하고, 해당 내용기를 외용기 내에

배치하여 1650℃ 이상의 소결 온도에서 소결하여 소결체를 얻는 소결 공정 및 소결 온도로부터 1000℃까지를 1℃/min 초과와 같은 속도로 강온하는 강온 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [6]의 어느 것에 기재된 소결체의 제조 방법.

[0021] [8] 상기 외용기가 카본제의 외용기인, [7]에 기재된 소결체의 제조 방법.

[0022] [9] [1] 내지 [6]의 어느 것에 기재된 소결체를 포함하는, 창재.

발명의 효과

[0023] 본 개시에 의해, 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하는, 소결체 및 그의 제조 방법의 적어도 어느 것을 제공할 수 있다. 또한, 본 개시는 우수한 기계적 강도 및 투명성을 겸비하는 지르코니아의 소결체 및 그의 제조 방법의 적어도 어느 것을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 소결 공정에 있어서의 성형체의 배치의 일례를 나타내는 모식도.

도 2는 실시예 1의 소결체에 있어서의 XRD 패턴.

도 3은 비교예 3의 소결체에 있어서의 XRD 패턴.

도 4는 비교예 4의 소결체에 있어서의 XRD 패턴.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 개시의 소결체에 대하여 실시 형태의 일례를 나타내면서 설명한다.

[0026] 본 실시 형태의 소결체는 소결체 중에 단순히 란탄(La)을 포함할뿐만 아니라, 지르코니아에 란탄이 고용된 소결체(이하, 「란탄 고용 지르코니아 소결체」라고도 한다.)이다. 란탄이 고용됨으로써, 소결체의 결정 입자의 조직 구조가 미세해진다.

[0027] 본 실시 형태의 소결체에 있어서, 란탄이 지르코니아에 고용되어 있는 것은 분말 X선 회절(이하, 「XRD」라고도 한다.) 패턴으로부터 확인할 수 있다. 본 실시 형태의 소결체는 CuK α 선($\lambda=0.15418\text{nm}$)을 선원으로 하는 XRD 측정에 있어서, $2\theta=72.0\pm 2^\circ$ 의 피크(이하, 「메인 피크」라고도 한다.)를 갖는다. 메인 피크는 입방정 지르코니아의 XRD 피크($2\theta=72.0\pm 2^\circ$)이고, 또한 소결체의 XRD 패턴에 있어서의 회절 강도가 가장 강한 XRD 피크이다. 메인 피크로부터 구해지는 격자 상수(Lattice Parameter)가, 란탄을 고용하지 않는 소결체보다도 큰 점에서, 본 실시 형태의 소결체에 있어서 란탄이 지르코니아에 고용되어 있는 것을 확인할 수 있다. 예를 들어, 란탄 및 안정화 원소로서 8mol%의 이트륨을 함유하는 란탄 고용 지르코니아 소결체인 경우, 그 격자 상수는, 안정화 원소로서 8mol%의 이트륨만을 함유하고, 잔부가 지르코니아를 포함하는 소결체의 격자 상수보다도 커진다. 격자 상수가 큰 것은, XRD 패턴에 있어서 메인 피크가 저각측으로 시프트하는 점에서 확인할 수 있다.

[0028] 또한, 본 실시 형태의 소결체는, 란탄과 지르코늄을 포함하는 복합 산화물 및 란탄산화물(이하, 「란탄산화물 등」이라고도 한다.)을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 란탄산화물 등을 포함하지 않음으로써, 본 실시 형태의 소결체가, 더 투광성이 높은 소결체가 된다. 란탄산화물 등을 포함하지 않는 것은, 본 실시 형태의 소결체 XRD 패턴에 있어서, 지르코니아의 XRD 피크 이외에 상당하는 XRD 피크를 갖지 않는 점에서 확인할 수 있다. 란탄산화물 등으로서 La₂Zr₂O₇ 및 La₂O₃을 예시할 수 있다.

[0029] 본 실시 형태의 소결체의 란탄 함유량은 1mol% 이상인 것이 바람직하다. 란탄 함유량(mol%)은 소결체 중의 지르코니아, 산화물 환산한 안정화 원소 및 산화물 환산한 란탄(La₂O₃)의 합계에 대한, 산화물 환산한 란탄의 몰 비율이다. 예를 들어, 안정화 원소로서 이트륨을 포함하는 경우, 란탄의 함유량[mol%]은, $\{La_2O_3[mol]/(Y_2O_3+La_2O_3+ZrO_2)[mol]\} \times 100$ 으로 하여 구하면 된다.

[0030] 지르코니아에 모든 란탄을 고용시키기 위해, 소결체의 란탄의 함유량은 10mol% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 란탄 함유량으로서는, 1mol% 이상, 2mol% 이상, 또는 3mol% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 10mol% 이하, 7mol% 이하, 6.5mol% 이하, 또는 5mol% 이하인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 된다. 따라서, 예를 들어 란탄 함유량으로서는, 1mol% 이상 10mol% 이하, 나아가 1mol% 이상 7mol% 이하, 더 나아가 2mol% 이상 10mol% 이하, 더 나아가 2mol% 이상 7mol% 이하, 더 나아가 2mol% 이상

6.5mol% 이하, 더 나아가 3mol% 이상 6.5mol% 이하, 더 나아가 3mol% 이상 5mol% 이하를 들 수 있다. 기계적 강도가 높아지는 경향이 있기 때문에, 란탄 함유량은 3mol% 이상 4.5mol% 이하, 나아가 3.5mol% 이상 4.2mol% 이하인 것이 바람직하다.

[0031] 본 실시 형태의 소결체는 란탄 이외의 란타노이드계 희토류 원소를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 란탄 이외의 란타노이드계 희토류 원소로서, 예를 들어 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb) 및 루테튬(Lu)을 들 수 있다. 본 실시 형태의 소결체는 란탄 이외의 란타노이드계 희토류 원소를 포함하지 않는 것이 바람직하지만, 조성 분석의 측정 오차를 고려하면 본 실시 형태의 소결체에 있어서의 란탄 이외의 란타노이드계 희토류 원소의 함유량은 0.1mol% 이하인 것을 예시할 수 있다.

[0032] 본 실시 형태의 소결체는 안정화 원소를 포함한다. 안정화 원소는 지르코니아 중에 고용된다. 란탄 및 안정화 원소가 지르코니아에 고용됨으로써, 실온 등의 저온 환경 하에 있어서도, 소결체의 지르코니아가 입방정상을 포함한 상태가 된다.

[0033] 안정화 원소는, 지르코니아를 안정화시키는 원소이다. 안정화 원소는, 예를 들어 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 세륨(Ce)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 칼슘, 마그네슘 및 이트륨의 군에서 선택되는 적어도 1종, 나아가 이트륨인 것이 보다 바람직하다.

[0034] 본 실시 형태의 소결체에 포함되는 안정화 원소의 함유량은, 지르코니아를 부분 안정화시키기 위해, 8mol% 이상 12mol% 이하이다. 안정화 원소의 함유량으로서는, 8mol% 이상, 또는 8.5mol% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 12mol% 이하, 11.5mol% 이하, 또는 11mol% 이하인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 된다. 따라서, 안정화 원소의 함유량은, 예를 들어 8mol% 이상 11mol% 이하, 8mol% 이상 10.5mol% 이하, 또는 8.5mol% 이상 10.5mol% 이하가 바람직하다. 투명성이 더 높아지기 쉽기 때문에, 안정화 원소의 함유량은 8mol% 이상 9.5mol% 이하인 것이 바람직하다.

[0035] 또한, 안정화 원소의 함유량(mol%)은 소결체 중의 지르코니아, 각각 산화물 환산한, 안정화 원소 및 란탄(La₂O₃)의 합계에 대한, 안정화 원소의 몰 비율이다. 안정화 원소로서 이트륨을 포함하는 경우, 안정화 원소 함유량[mol%]은, $\{(Y_2O_3)[mol]/(Y_2O_3+La_2O_3+ZrO_2)[mol]\} \times 100$ 으로 하여 구하면 된다. 안정화 원소로서 스칸듐, 칼슘, 마그네슘 및 세륨을 포함하는 경우, 그의 산화물은 각각, Sc₂O₃, CaO, MgO, 및 CeO₂이라고 하여 환산하면 된다.

[0036] 본 실시 형태의 소결체는, 소위 지르코니아 소결체이고, 지르코니아를 매트릭스(주성분)로 하는 소결체이다. 그 때문에, 본 실시 형태의 소결체에 포함되는 안정화 원소 및 란탄의 합계 함유량은 50mol% 미만이면 되고, 30mol% 이하 또는 20mol% 이하이고, 또한 9mol% 이상 또는 10mol% 이상인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 되고, 예를 들어 9mol% 이상 30mol% 이하, 10mol% 이상 20mol% 이하, 또는 11mol% 이상 15mol% 이하를 들 수 있다. 본 실시 형태의 소결체의 지르코니아 함유량은 50mol% 초과, 60mol% 이상, 70mol% 이상, 80mol% 이상, 또는 85mol% 이상, 또한 91mol% 이하, 또는 90mol% 이하인 것이 바람직하다.

[0037] 본 실시 형태의 소결체는 알루미늄(Al₂O₃)을 포함하고 있어도 된다. 알루미늄을 함유함으로써, 특히 강도가 높은 소결체에 있어서의 투광성이 높아지기 쉽다. 본 실시 형태의 소결체가 알루미늄을 포함하는 경우, 알루미늄 함유량은 100질량ppm 이상, 또는 200질량ppm 이상이고, 또한 2000질량ppm 이하, 또는 1000질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 된다. 따라서, 알루미늄 함유량은, 예를 들어 100질량ppm 이상 2000질량ppm 이하, 나아가 200질량ppm 이상 1000질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 알루미늄의 함유량(질량ppm)은 소결체 중의 지르코니아, 각각 산화물 환산한 안정화 원소, 란탄(La₂O₃) 및 산화물 환산한 알루미늄(Al₂O₃)의 합계 질량에 대한, 산화물 환산한 알루미늄(Al₂O₃)의 질량 비율이다. 알루미늄 및 란탄을 포함하고, 안정화 원소로서 이트륨을 포함하는 경우, 알루미늄의 함유량[질량ppm]은, $\{Al_2O_3[g]/(Y_2O_3+La_2O_3+Al_2O_3+ZrO_2)[g]\} \times 1000000$ 으로 하여 구하면 된다.

[0038] 본 실시 형태의 소결체는 상기한 조성을 갖지만, 불가피 불순물은 포함하고 있어도 된다. 불가피 불순물로서는, 하프니아(HfO₂)를 들 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 있어서의 이론 밀도, 안정화 원소나 첨가 성분 등의 함유량 등, 조성에 관련된 값의 산출에 있어서, 불가피 불순물인 하프니아(HfO₂)는 지르코니아(ZrO₂)

라고 간주하여 계산하면 된다.

[0039] 또한 다른 전이 금속 산화물을 포함하지 않는 것이 바람직하고, 예를 들어 티타니아(TiO₂)의 함유량이 1mol% 이하, 나아가 0.1mol% 이하인 것을 들 수 있다.

[0040] 본 실시 형태의 소결체의 바람직한 조성으로서 이하의 몰 조성을 들 수 있다.

[0041] 지르코니아: 81.5mol% 이상 90mol% 이하

[0042] 안정화 원소: 8mol% 이상 12mol% 이하

[0043] 란탄: 2mol% 이상 6.5mol% 이하

[0044] 본 실시 형태의 소결체의 특히 바람직한 조성으로서 이하의 몰 조성을 들 수 있다.

[0045] 지르코니아: 85mol% 이상 89mol% 이하

[0046] 안정화 원소: 8mol% 이상 10mol% 이하

[0047] 란탄: 3mol% 이상 5mol% 이하

[0048] 상기 조성은, 지르코니아, 안정화 원소 및 란탄의 합계를 100mol%로 하여 산출하는 것으로 한다. 즉, 예를 들어 지르코니아가 85mol%, 안정화 원소가 10mol% 및 란탄이 5mol%인 것이 바람직하다.

[0049] 상기 조성에 있어서의 안정화 원소는 이트륨인 것이 바람직하다.

[0050] 본 실시 형태의 소결체에 있어서의 지르코니아는 입방정만의 결정상을 갖는다. 「입방정만의 결정 구조를 갖는다」란, 입방정률이 95% 이상인 것을 말하고, 바람직하게는 97% 이상이고, 더욱 바람직하게는 98% 이상, 또한 더욱 바람직하게는 99.5% 이상이다. 입방정률이 95% 이상이면, 우수한 투광성을 갖는 소결체, 나아가 우수한 투명성을 갖는 소결체가 얻어지는 경향이 있다. 여기서 「입방정률」은 지르코니아의 결정상에 차지하는, 입방정상의 비율이다. 입방정률은 하기의 식 (1)로부터 구할 수 있다. 입방정률은 예를 들어, 99.5% 이하, 99.9% 이하, 또는 100% 이하인 것을 예시할 수 있다. 바람직한 입방정률로서, 예를 들어 98% 이상 100% 이하, 또는 99.5% 이상 100% 이하를 들 수 있다.

$$f_c = \frac{I_c(111)}{[I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)]} \times 100 \quad (1)$$

[0051]

[0052] 식 (1)에 있어서, f_c는 입방정률(%), I_c(111)은 입방정상의 (111)면에 상당하는 XRD 피크의 면적 강도, I_m(111) 및 I_m(11-1)은 각각, 단사정상의 (111)면 및 (11-1)면에 상당하는 XRD 피크의 면적 강도, 그리고 I_t(111)은 정방정상의 (111)면에 상당하는 XRD 피크의 면적 강도이다. 또한, I_c(111) 및 I_t(111)은 복수의 XRD 피크의 면적 강도를 합산한 합산값이다.

[0053] 본 실시 형태에 있어서의 XRD 패턴은 CuK α 선을 선원으로 하여 측정되고, 측정 조건으로서, 이하의 조건을 들 수 있다.

[0054] 가속 전류 · 전압: 40mA · 40kV

[0055] 선원: CuK α 선(λ=1.5405Å)

[0056] 측정 모드: 스텝 스캔

[0057] 스캔 조건: 0.04° / 초

[0058] 측정 범위: 2θ=20° 내지 80°

[0059] 발산 슬릿: 0.5deg

[0060] 산란 슬릿: 0.5deg

[0061] 수광 슬릿: 0.3mm

- [0062] 검출기: 신틸레이션 카운터
- [0063] XRD 패턴은, 일반적인 분말 X선 회절 장치(예를 들어, UltimaIII, 리가쿠사제)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0064] 각 결정면의 XRD 피크의 면적 강도는, 계산 프로그램에 "PRO-FIT"를 사용하여, H. Toraya, J. Appl. Crystallogr., 19, 440-447(1986)에 기재된 방법으로, 각XRD 피크를 분리한 후에 구할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 실시 형태의 소결체에 있어서의 지르코니아가 입방정만의 결정상을 갖는 것, 즉, 본 실시 형태의 소결체에 있어서의 지르코니아의 입방정률이 95% 이상인 것은, 입방정률의 산출에 사용한 상기한 XRD 피크 이외에, 표 1에 나타내는 위치의 XRD 피크의 유무에 의해서도 확인할 수 있다. 즉, $2\theta=73.1\pm 2^\circ$, $73.5\pm 2^\circ$, $73.7\pm 2^\circ$ 및 $73.9\pm 2^\circ$ 의 위치에 피크가 검출되면, 소결체에 있어서의 지르코니아는 입방정상을 포함한다. 또한, $2\theta=72\pm 2^\circ$, $73\pm 2^\circ$, $74.1\pm 2^\circ$ 및 $74.4\pm 2^\circ$ 의 위치에 피크가 검출되지 않으면, 소결체에 있어서의 지르코니아는 정방정상을 포함하지 않는다. 본 실시 형태의 소결체에 있어서의 지르코니아가 입방정상을 포함하고, 정방정상을 포함하지 않으면, 본 실시 형태의 소결체에 있어서의 지르코니아가 입방정만의 결정상을 갖는다. 즉, 본 실시 형태의 소결체에 있어서의 지르코니아의 입방정률이 95% 이상이다.
- [0066] 또한, 표 1에 나타내는 각 피크 위치 2θ 에 있어서의 「 $\pm 2^\circ$ 」란, 측정에 있어서 소결체의 전체 XRD 피크가 최대 2° 시프트하는 경우가 있고, 그 피크 시프트를 허용하는 것을 나타내고 있다. 시프트한 피크가 표 1에 기재된 피크인지 여부의 판별에 대해서는, 표 1에 기재된 입방정상의 4개의 피크 및 정방정상의 4개의 피크가 동일한 폭만큼 시프트하기 때문에, 4개의 피크의 형상이나 간격을 바탕으로 판별 가능하다. 예를 들어, 입방정상의 4개의 피크에 대해서는, 73.1° 의 피크에 해당하는 저각측의 피크로부터 0.4° , 0.2° 및 0.2° 의 간격으로 4개의 피크가 존재하는 것을 갖고 입방정상의 4개의 피크라고 판정하면 된다.

표 1

입방정상 (2θ)	정방정상 (2θ)
$73.1\pm 2^\circ$	$72.0\pm 2^\circ$
$73.5\pm 2^\circ$	$73.0\pm 2^\circ$
$73.7\pm 2^\circ$	$74.1\pm 2^\circ$
$73.9\pm 2^\circ$	$74.4\pm 2^\circ$

- [0067]
- [0068] 본 실시 형태의 소결체의 평균 결정 입자 직경(Average Crystal Grain Size)은 $20\mu\text{m}$ 이상, 또는 $30\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 또한, $100\mu\text{m}$ 이하, $90\mu\text{m}$ 이하, 또는 $60\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 된다. 따라서, 소결체의 평균 결정 입자 직경은, 예를 들어 $20\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하, $30\mu\text{m}$ 이상 $90\mu\text{m}$ 이하, 나아가 $30\mu\text{m}$ 이상 $60\mu\text{m}$ 이하인 것을 들 수 있다. 평균 결정 입자 직경이 이 범위인 것으로 투광성이 높은 소결체가 된다. 본 실시 형태에 있어서, 평균 결정 입자 직경은 플라니메트릭법에 의해 측정할 수 있다.
- [0069] 본 실시 형태의 소결체는 밀도가 높은 것이 바람직하다. 안정화 원소 및 란탄의 양에 따라 밀도는 다르다. 본 실시 형태의 소결체 밀도는 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $6.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 나아가 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $6.12\text{g}/\text{cm}^3$ 이하를 예시할 수 있다.
- [0070] 본 실시 형태의 소결체는, 표면의 산술 평균 조도(이하, 「 R_a 」라고도 한다.)가, 20nm 이상, 또는 25nm 이상인 것이 바람직하다. 또한, 60nm 이하, 또는 45nm 이하인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 된다. 따라서, 표면의 산술 평균 조도는, 예를 들어 20nm 이상 60nm 이하이고, 25nm 이상 45nm 이하인 것이 바람직하다. R_a 가 60nm 를 초과하면 기계적 강도, 특히 파단 강도가 낮아진다. R_a 는 작을수록 바람직하지만, 연마 처리 등을 실시한 경우라도 소결체의 R_a 는 20nm 정도이다.
- [0071] 본 실시 형태의 소결체는, 표면의 최대 높이(이하, 「 R_z 」라고도 한다.)가, 100nm 이상, 또는 300nm 이상인 것이 바람직하다. 또한, 1000nm 이하, 또는 900nm 이하인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 된다. 따라서, 표면의 최대 높이는, 예를 들어 100nm 이상 1000nm 이하인 것을 들 수 있고, 300nm 이상 900nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0072] 본 실시 형태의 소결체는, 표면의 제곱 평균 평방근 높이(이하, 「 R_q 」라고도 한다.)가, 10nm 이상, 또는 20nm

이상인 것이 바람직하다. 또한, 100nm 이하, 또는 50nm 이하인 것이 바람직하다. 이것들의 상한과 하한은 어떤 조합이어도 된다. 따라서, 표면의 제곱 평균 평방근 높이는, 예를 들어 10nm 이상 100nm 이하인 것을 들 수 있고, 20nm 이상 50nm 이하인 것이 바람직하다.

- [0073] 본 실시 형태에 있어서, Ra, Rz 및 Rq는 JIS B 0601에 준한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0074] 본 실시 형태의 소결체는, 그 표면에 연마 자국을 갖지 않는 것이 바람직하다. 통상적으로, 소결 직후의 소결체는 그 표면이 거칠기 때문에, 연마 등의 후처리를 실시함으로써 표면을 평활화한다. 그러나, 후처리에 의해 소결체의 표면에 연마 자국이 발생한다. 연마 자국은 연마에 수반하여 발생하고, 예를 들어 규칙적인 줄무늬 형상 모양을 들 수 있다. 이에 반해, 본 실시 형태의 소결체는, 소결 후의 상태에서 실용적인 평활성을 갖는 것이 바람직하고, 이 경우, 연마 자국을 갖지 않고 상기 Ra, Rz 및 Rq를 충족시킨다. 연마 자국은 소결체의 표면을 SEM 관찰함으로써 확인할 수 있다.
- [0075] 본 실시 형태의 소결체는 높은 투광성(Translucency)을 갖는다.
- [0076] 본 실시 형태의 소결체는, 시료 두께 1mm, JIS K 7361-1에 준하여 측정되는 전광선 투과율이 55% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 보다 바람직하다. 전광선 투과율은 76% 이하, 나아가 70% 이하인 것을 예시할 수 있다. 본 실시 형태의 소결체의 전광선 투과율로서 60% 이상 76% 이하, 60% 이상 70% 이하, 또는 60% 이상 65% 이하를 예시할 수 있다.
- [0077] 본 실시 형태의 소결체는, 시료 두께 1mm, JIS K 7361-1에 준하여 측정되는 직선 투과율이 55% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 보다 바람직하다. 직선 투과율은, 70% 이하, 나아가 68% 이하인 것을 예시할 수 있다. 직선 투과율은 투명성을 나타내는 지표의 하나이고, 직선 투과율이 높으면, 더 투명성(Transparency)이 높은 소결체가 되기 때문에 바람직하다. 본 실시 형태의 소결체의 직선 투과율은 55% 이상 70% 이하, 55% 이상 65% 이하, 또는 60% 이상 65% 이하를 예시할 수 있다.
- [0078] 전광선 투과율 및 직선 투과율은, 측정 시료로서, 시료 두께 1mm, 또한 양면의 표면 조도 $Ra \leq 0.02 \mu m$ 인 소결체를 사용하여, 측정 장치로서 광원에 D65 광원을 구비한 일반적인 헤이즈 미터(장치명: 헤이즈 미터 NDH2000, NIPPON DENSOKU제))를 사용하여 측정하는 것을 예시할 수 있다.
- [0079] 본 실시 형태의 소결체는 높은 기계적 강도를 갖는다. 본 실시 형태에 있어서의 강도는, ISO/DIS6872에 준하여 측정되는 2축 굽힘 강도로서, 500MPa 이상, 나아가 600MPa 이상인 것을 들 수 있다. 적용할 수 있는 용도가 넓어지기 때문에, 본 실시 형태의 소결체 강도는 800MPa 이상, 나아가 1000MPa 이상인 것이 바람직하다. 굽힘 강도는 1100MPa 이하, 또는 1200MPa 이하인 것을 예시할 수 있다. 본 실시 형태의 소결체의 강도(2축 굽힘 강도)는 500MPa 이상 1200MPa 이하, 또는 500MPa 이상 700MPa 이하를 들 수 있고, 나아가 510MPa 이상 600MPa 이하, 더 나아가 510MPa 이상 550MPa 이하여도 된다.
- [0080] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태의 소결체는, 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하기 때문에, 창재, 장식 부재, 전자 기기의 외장 부재를 비롯한 공지된 투광성 지르코니아 소결체의 용도로 사용할 수 있다. 특히, 높은 기계적 강도 및 투광성, 나아가 높은 기계적 강도 및 투명성이 요구되는, 창재에 적합하게 사용할 수 있다. 창재는, 시인에 필요한 파장의 광선을 투과시키는 부재라면 특별히 제한되지 않는다. 창재 중에서도, 창재를 통해 적외선 온도계를 사용하여, 노 내의 피가열물의 온도를 측정할 수 있는, 고로, 가열로, 열처리로 등의 고온 환경이 되는 노용의 창재로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0081] 이어서, 본 실시 형태의 소결체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0082] 본 실시 형태에 있어서는, 지르코니아 원료, 안정화 원소 원료 및 란탄 원료를 혼합하여 혼합 분말을 얻는 혼합 공정, 얻어진 혼합 분말을 성형하여 성형체를 얻는 성형 공정, 얻어진 성형체를 내용기 내에 배치하고, 해당 내용기를 외용기 내에 배치하여 1650℃ 이상의 소결 온도에서 소결하여 소결체를 얻는 소결 공정 및 소결 온도로부터 1000℃까지를 1℃/min 초과의 강온 속도로 강온하는 강온 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법에 의해 본 실시 형태의 소결체를 제조할 수 있다.
- [0083] 혼합 공정에서는, 지르코니아 원료, 안정화 원소 원료 및 란탄 원료를 혼합하여 혼합 분말을 얻는다. 지르코니아 원료, 안정화 원소 원료 및 란탄 원료가 균일하게 혼합되면, 혼합 방법은 임의이고, 습식 혼합 또는 건식 혼합의 어느 것이어도 된다. 얻어지는 혼합 분말의 균일성이 더 높아지기 때문에, 혼합 방법은, 바람직하게는 습식 혼합, 보다 바람직하게는 습식 볼 밀 및 습식 교반 밀의 적어도 어느 것에 의한 습식 혼합이다.
- [0084] 지르코니아 원료는, 지르코니아 또는 그 전구체이고, BET 비표면적이 4m²/g 이상 20m²/g 이하인 지르코니아 분

말을 들 수 있다.

- [0085] 안정화 원소 원료는, 이트륨, 스칸듐, 칼슘, 마그네슘 및 세륨의 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 화합물의 분말이고, 바람직하게는 이트륨을 포함하는 화합물의 분말 또는 그 전구체를 들 수 있다.
- [0086] 또한, 지르코니아 원료는 안정화 원소를 포함하는 지르코니아 분말(이하, 「안정화 원소 함유 지르코니아」라고도 한다.)인 것이 바람직하다. 이러한 지르코니아 분말은, 지르코니아 원료 및 안정화 원소 원료가 된다. 지르코니아 분말이 함유하는 안정화 원소는, 이트륨, 스칸듐, 칼슘, 마그네슘 및 세륨의 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 이트륨인 것이 보다 바람직하다. 안정화 원소 함유 지르코니아 분말은 산화물 환산으로 8mol% 이상 12mol% 이하의 안정화 원소를 함유하는 지르코니아 분말이고, 나아가, BET 비표면적이 4m²/g 이상 20m²/g이고 8mol% 이상 12mol% 이하인 안정화 원소를 함유하는 지르코니아 분말인 것이 바람직하다. 또한, 안정화 원소 함유 지르코니아 분말이 함유하는 안정화 원소량은 산화물 환산으로 8mol% 이상 12mol% 이하, 나아가 8.5mol% 이상 11.5mol% 이하, 더 나아가 9mol% 이상 11mol% 이하인 것이 바람직하다.
- [0087] 란탄 원료는, 란탄을 포함하는 화합물을 들 수 있고, 산화란탄, 수산화란탄, 질산란탄, 황산란탄, 염화란탄, 탄산란탄 및 파이로클로어형 La₂Zr₂O₇의 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있고, 바람직하게는 수산화란탄, 산화란탄 및 La₂Zr₂O₇의 군에서 선택되는 적어도 어느 것이고, 보다 바람직하게는 수산화란탄 및 산화란탄의 적어도 어느 것이고, 더욱 바람직하게는 수산화란탄이다.
- [0088] 혼합 분말은, 알루미늄 원료를 포함하고 있어도 된다. 알루미늄 원료는 알루미늄을 포함하는 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는 알루미늄, 수산화알루미늄, 탄산알루미늄 및 스피넬의 군에서 선택되는 적어도 1종, 보다 바람직하게는 알루미늄이다. 바람직한 알루미늄으로서 α형 알루미늄 및 γ형 알루미늄의 적어도 어느 것, 나아가 α형 알루미늄을 들 수 있다.
- [0089] 혼합 분말의 조성은 원하는 비율이면 되지만, 산화물 환산으로 지르코니아가 80mol% 이상 91mol% 이하, 안정화 원소가 8mol% 이상 12mol% 이하, 란탄이 1mol% 이상 10mol% 이하인 것을 들 수 있다.
- [0090] 바람직한 혼합 분말의 조성으로서 이하의 몰 조성을 들 수 있다.
- [0091] 지르코니아: 81.5mol% 이상 90mol% 이하
- [0092] 바람직하게는 85mol% 이상 89mol% 이하
- [0093] 안정화 원소: 8mol% 이상 12mol% 이하
- [0094] 바람직하게는 8mol% 이상 10mol% 이하
- [0095] 란탄: 2mol% 이상 6.5mol% 이하
- [0096] 바람직하게는 3mol% 이상 5mol% 이하
- [0097] 상기 조성에 있어서의 안정화 원소는 이트륨인 것이 바람직하다.
- [0098] 본 실시 형태의 혼합 분말은 결합체를 포함하고 있어도 된다. 결합체를 포함함으로써 조작성(핸들링)이나, 보형성이 더 높아진다. 결합체는, 세라믹스의 조립이나 성형에 사용될 수 있는 결합체이면 되고, 유기 결합체인 것이 바람직하다. 결합체로서, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티레이트, 왁스 및 아크릴계 수지의 군에서 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 폴리비닐알코올 및 아크릴계 수지의 적어도 어느 것이고, 보다 바람직하게는 아크릴계 수지를 들 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 아크릴계 수지는, 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르의 적어도 어느 것을 포함하는 중합체이다. 구체적인 결합체로서, 예를 들어 AS-1100, AS-1800 및 AS-2000의 군에서 선택되는 1 이상(모두 제품명. 도아 고세사제)을 들 수 있다.
- [0099] 결합체의 함유량은, 0.5질량% 이상 또는 1질량% 이상이고, 또한 10질량% 이하 또는 5질량% 이하인 것을 예시할 수 있다.
- [0100] 성형 공정에서는, 혼합 분말을 성형하여 성형체를 얻는다. 원하는 형상의 성형체가 얻어지면 성형 방법은 임의이다. 성형 방법으로서, 프레스 성형, 사출 성형, 시트 성형, 압출 성형 및 주입 성형의 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있고, 프레스 성형 및 사출 성형의 적어도 어느 것인 것이 바람직하다.
- [0101] 성형체의 형상은 임의이지만, 예를 들어 원판 형상, 원주 형상 및 다면체 형상 등의 형상이나, 치열 교정 브레이크이나 반도체 제조 지그, 기타의 복잡 형상 등, 목적이나 용도에 따른 임의의 형상을 예시할 수 있다.

- [0102] 소결 공정에 있어서는, 성형체를 내용기 내에 배치하고, 해당 내용기를 외용기 내에 배치하여 소결함으로써, 높은 평활성의 표면을 갖는 소결체가 얻어진다. 소결 시의 용기는, 소결로의 분위기 가스의 흐름에 피소결물이 직접 접하는 것에 의한 소결체 표면의 평활성의 저하를 피하기 위해, 즉 계외로부터 소결로에 도입되는 분위기 가스의 흐름에 직접 피소결물이 노출되는 것에 의한 소결체 표면 조도의 증대를 피하기 위해 사용되고 있다.
- [0103] 도 1은 소결 공정에 있어서는 성형체의 배치의 일례를 나타내는 모식도이다. 성형체(100)는 내용기(101)의 내부에 배치되어 있고, 해당 내용기(101)는 외용기(102)의 내부에 배치되어 있다. 내용기는 성형체를 그 내부에 배치할 수 있는 임의의 형상이면 되고, 외용기는 내용기를 그 내부에 배치할 수 있는 임의의 형상이면 된다.
- [0104] 내용기 및 외용기는, 밀봉 용기 이외, 즉 분위기 가스의 흐름을 차단하지 않는 용기이면 되고, 예를 들어 계외로부터 소결로에 도입되는 분위기 가스의 흐름에 직접 피소결물을 노출시키지 않고, 해당 용기 내의 분위기가, 소결로 중의 분위기에 대하여 폐쇄계로는 되지 않는 상태가 되는 용기이다. 구체적인 용기로서, 덮개를 갖는 용기, 예를 들어 덮개를 갖는 도가니 및 덮개를 갖는 내화갑의 적어도 어느 것을 들 수 있다. 또한, 도 1에 있어서, 내용기(101) 및 외용기(102)는 각각, 덮개를 갖는 용기로서 나타내어져 있고, 내용기(101)는 피소결물을 수납하여 해당 내용기(101)를 밀봉하지 않고 덮개를 배치한 상태 및 외용기(102)는 내용기(101)를 수납하여 해당 외용기(102)를 밀봉하지 않고 덮개를 배치한 상태를 나타내고 있다.
- [0105] 내용기의 재질은, 금속 산화물 및 금속 질화물의 적어도 어느 것이고, 바람직하게는 금속 산화물, 보다 바람직하게는 알루미늄, 지르코니아, 멀라이트, 이트리아, 스피넬, 마그네시아, 질화규소 및 질화붕소의 군에서 선택되는 적어도 1종, 보다 바람직하게는 알루미늄, 지르코니아, 멀라이트 및 이트리아의 군에서 선택되는 적어도 1종, 더욱 바람직하게는 이트리아를 들 수 있다.
- [0106] 외용기의 재질은, 카본, 금속 산화물 및 금속 질화물의 군에서 선택되는 적어도 어느 것이다. 그 중에서도, 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비한 소결체가 얻어지고, 또한 소결체 사이의 기계적 강도의 변동을 억제하는 관점에서, 외용기의 재질은 카본이 바람직하다. 또한, 금속 산화물체 또는 금속 질화물체의 외용기와 비교하여 저렴하고, 공업적 이용 가치가 높기 때문에, 외용기는, 카본체의 외용기가 바람직하다. 본 실시 형태의 제조 방법에 있어서는, 용기의 이중화를 행하고 있기 때문에, 용기 유래의 카본이 피소결물의 표면에 부착되지 않고, 기계적 강도 및 투광성이 우수한 소결체가 얻어지기 쉬워진다. 또한, 카본체의 외용기를 사용한 경우, 특히 소결체끼리에서 기계적 강도의 변동이 억제된다.
- [0107] 또한, 소결 공정이 후술하는 2단 소결법인 경우, 성형체 대신에 1차 소결체를 내용기에 배치하면 된다. 즉, 2차 소결에 있어서, 1차 소결체를 내용기 내에 배치하고, 해당 내용기를 외용기 내에 배치하여 소결하면 된다.
- [0108] 소결 공정에 있어서, 상기 성형 공정에서 얻어진 성형체를 1650℃ 이상의 소결 온도에서 소결한다. 1650℃ 이상에서 소결함으로써, 소결체의 결정 구조가 고온형의 결정 구조가 된다고 생각된다. 소결 온도는 1650℃ 이상이고, 바람직하게는 1700℃ 이상, 보다 바람직하게는 1725℃ 이상, 더욱 바람직하게는 1750℃ 이상이다. 범용의 소성로를 사용하는 경우, 소결 온도는 2000℃ 이하, 1900℃ 이하 또는 1800℃ 이하인 것을 예시할 수 있다. 바람직한 소결 온도로서 1650℃ 이상 2000℃ 이하, 또는 1700℃ 이상 1900℃ 이하를 들 수 있다.
- [0109] 상기한 소결 온도에서 소결하면, 소결 방법은 임의이다. 소결 방법으로서, 예를 들어 상압 소결, 가압 소결 및 진공 소결의 군에서 선택되는 적어도 어느 것을 들 수 있고, 상압 소결 및 가압 소결인 것이 바람직하다.
- [0110] 바람직한 소결 방법으로서, 상압 소결만으로 행하는 소결 방법(이하, 「1단 소결법」이라고도 한다.), 또는 성형체를 1000℃ 이상 1650℃ 미만에서 소성하여 1차 소결체를 얻는 1차 소결 및 해당 1차 소결체를 1650℃ 이상에서 소결하는 2차 소결을 포함하는 소결 방법(이하, 「2단 소결법」이라고도 한다.)을 들 수 있다.
- [0111] 1단 소결법은, 성형체를 상압 소결(Pressureless Sintering)에 제공함으로써 소결체를 얻으면 된다. 상압 소결이란, 소결 시에 피소결물에 대하여 외적인 힘을 가하지 않고 간단히 가열함으로써 소결하는 방법이다. 본 실시 형태에 있어서는 성형 공정에서 얻어진 성형체를 상압 소결하여 소결체로 하면 된다. 소결 온도는 1600℃ 이상이면 되고, 1700℃ 이상 1900℃ 이하인 것이 바람직하다. 소결 분위기는 산화 분위기 또는 환원 분위기의 어느 것이어도 된다. 간편하기 때문에 대기 중인 것이 바람직하다.
- [0112] 2단 소결법은, 성형체를 1차 소결함으로써 1차 소결체로 하고, 해당 1차 소결체를 2차 소결하는 방법이다. 1차 소결은, 성형체를 1000℃ 이상 1650℃ 미만, 나아가 1200℃ 이상 1600℃ 이하로 소결하는 것이 바람직하다. 1차 소결의 분위기는 산화 분위기 또는 환원 분위기인 것이 바람직하고, 산화 분위기, 나아가 대기 중인 것이 바람직하다. 바람직한 1차 소결로서, 대기 중, 1000℃ 이상 또는 1400℃ 이상이고, 또한 1650℃ 미만 또는 1520

℃ 이하의 상압 소결을 들 수 있다. 이에 의해, 얻어지는 1차 소결체의 조직이 미세해진다. 이것에 더하여, 1차 소결체의 결정 입자 내에 기공이 생성되기 어려워진다.

[0113] 2차 소결은, 1차 소결체를 1650℃ 이상, 바람직하게는 1700℃ 이상, 보다 바람직하게는 1725℃ 이상, 더욱 바람직하게는 1750℃ 이상에서 소결한다. 높은 강도를 갖는 소결체를 얻기 위해, 2차 소결 온도는 2000℃ 이하, 바람직하게는 1900℃ 이하, 보다 바람직하게는 1800℃ 이하이다. 2차 소결 온도를 2000℃ 이하로 함으로써, 조대한 결정 입자가 생성되기 어려워진다. 바람직한 2차 소결 온도로서 1650℃ 이상 2000℃ 이하, 또는 1700℃ 이상 1900℃ 이하를 들 수 있다.

[0114] 더 고밀도의 소결체를 얻기 위해, 2차 소결은 열간 정수압 프레스(이하, 「HIP」라고도 한다.) 처리인 것이 바람직하다.

[0115] HIP 처리의 시간(이하, 「HIP 시간」이라고도 한다.)은, HIP에 제공하는 1차 소결체의 크기나 양 및 HIP 처리 장치에 따라 다르지만, 10분 이상 또는 30분 이상이고, 4시간 이하 또는 2시간 이하인 것을 예시할 수 있다. HIP 처리 중에, 소결체의 기공이 충분히 제거되기 때문에, HIP 시간이 10분 이상인 것이 바람직하다.

[0116] HIP 처리의 압력 매체(이하, 간단히 「압력 매체」라고도 한다.)는, 아르곤 가스, 질소 가스, 산소 등을 예시할 수 있지만, 일반적인 아르곤 가스가 간편하다.

[0117] HIP 처리의 압력(이하, 「HIP 압력」이라고도 한다.)은, 5MPa 이상, 나아가 50MPa 이상인 것이 바람직하다. HIP 압력이 5MPa 이상인 것에 의해, 소결체 중의 기공의 제거가 더 촉진된다. 압력의 상한에 관해서는 특별히 지정은 없지만, 통상의 HIP 장치를 사용한 경우, HIP 압력은 200MPa 이하이고, 50MPa 이상 200MPa 이하, 나아가 100MPa 이상 170MPa 이하인 것을 예시할 수 있다.

[0118] 강은 공정에서는, 2차 소결 온도로부터 1000℃까지를 1℃/min 초과의 강온 속도로 강온한다. 2차 소결 온도를 1650℃ 이상, 또한 강온 속도를 1℃/min 초과, 바람직하게는 5℃/min 이상, 보다 바람직하게는 8℃/min 이상으로 함으로써, 소결체의 지르코니아 결정 구조가 입방정상만을 갖고, 투광성이 높은 소결체, 나아가 투명성이 높은 소결체가 얻어진다. 강온 속도가 1℃/min 이하인 경우는, 석출물이나 단사정이 생성되기 때문에, 얻어지는 소결체가 투광성이 낮은 것이 된다. 더 높은 투광성을 갖는 란탄 고용 지르코니아 소결체를 얻기 위해, 소성 온도로부터 1000℃로의 강온은, 강온 속도를 바람직하게는 10℃/min 이상, 보다 바람직하게는 15℃/min 이상, 더욱 바람직하게는 30℃/min 이상, 보다 더욱 바람직하게는 50℃/min 이상으로 하는 것을 들 수 있다. 해당 강온 속도의 상한은 특별히 없지만, 150℃/min 이하 또는 100℃/min 이하를 예시할 수 있다.

[0119] 본 실시 형태의 제조 방법은, 강온 공정 후의 소결체를 열처리하는 어닐 공정을 갖고 있어도 된다. 소결체를 어닐 공정에 제공함으로써, 소결체의 투광성을 더 높게 할 수 있다. 어닐 공정은, 산화 분위기 중, 900℃ 이상 1200℃ 이하, 바람직하게는 980℃ 이상 1030℃ 이하에서 소결체를 처리하는 것을 들 수 있다.

[0120] 상기한 방법으로 얻어지는 소결체는, 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하기 때문에, 창재, 장식 부재, 전자 기기의 외장 부재를 비롯한 공지된 투광성 지르코니아 소결체의 용도로 사용할 수 있다. 특히, 높은 기계적 강도 및 투광성, 나아가 높은 기계적 강도 및 투명성이 요구되는, 창재에 적합하게 사용할 수 있다.

[0121] **실시예**

[0122] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 개시를 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 개시는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0123] (평균 결정 입자 직경의 측정)

[0124] 소결체 시료를 평면 연삭한 후, 9 μ m, 6 μ m 및 1 μ m의 다이아몬드 지립을 차례로 사용하여 경면 연마했다. 연마면을 1400℃에서 1시간 유지하고, 열 예칭한 후, SEM 관찰하고, 얻어진 SEM 관찰 도면으로부터 플라니메트릭법에 의해 평균 결정 입자 직경을 구했다.

[0125] (결정 구조의 동정)

[0126] 소결체 시료의 XRD 측정에 의해 얻어진 XRD 패턴을 동정 분석함으로써, 각 소결체 시료의 결정 구조의 동정 및 불순물층의 유무를 확인했다. XRD 측정은, 일반적인 분말 X선 회절 장치(장치명: UltimaIII, 리가쿠사제)를 사용하여, 경면 연마를 한 소결체 시료에 대하여 행하였다. 표 2에, 실시예 및 비교예에 대하여, 각 결정 구조에 귀속되는 XRD 피크의 검출의 유무에 기초하여, 검출된 결정 구조를 「C: 입방정」 「T: 정방정」이라고 기재했다. 즉, 입방정만이 검출된 경우, 「C」라고 기재하고, 입방정과 정방정이 검출된 경우에는, 「C+T」라고 기재

했다. 어느 시료에 대해서도 단사정은 검출되지 않았다. 또한, 상기 식 (1)에 기초하여, 입방정률을 산출했다.

- [0127] XRD 측정은 CuK α 선을 선원으로 하여, 이하의 조건에서 행하였다.
- [0128] 가속 전류·전압: 40mA·40kV
- [0129] 선원: CuK α 선($\lambda=1.5405\text{\AA}$)
- [0130] 측정 모드: 스텝 스캔
- [0131] 스캔 조건: 0.04° /초
- [0132] 측정 범위: 2 $\theta=20^\circ$ 내지 80°
- [0133] 발산 슬릿: 0.5deg
- [0134] 산란 슬릿: 0.5deg
- [0135] 수광 슬릿: 0.3mm
- [0136] 검출기: 신틸레이션 카운터
- [0137] XRD 패턴은 일반적인 분말 X선 회절 장치(장치명: UltimaIII, 리가쿠사제)를 사용하여 측정했다.
- [0138] (2축 굽힘 강도의 측정)
- [0139] ISO/DIS6872에 준한 2축 굽힘 강도 측정에 의해, 소결체 시료의 2축 굽힘 강도를 측정했다. 소결체 시료의 두께는 1mm로 하고, 소결체 시료를 평면 연삭한 후, 9 μm , 6 μm 및 1 μm 의 다이아몬드 지립을 차례로 사용하여 경면 연마한 시료에 대하여 측정했다.
- [0140] (전광선 투과율 및 직선 투과율의 측정)
- [0141] 전광선 투과율 및 직선 투과율은, 헤이즈 미터(장치명: NDH2000, NIPPON DENSOKU제)를 사용하여, D65 광원을 사용하여, JIS K 7361-1에 준거한 방법에 의해 측정했다.
- [0142] 또한, 측정에 앞서, 소결체 시료의 양면을 평면 연삭한 후, 9 μm , 6 μm 및 1 μm 의 다이아몬드 지립을 차례로 사용하여 표면 조도 Ra가 0.02 μm 이하가 되도록 경면 연마했다.
- [0143] <실시예 1>
- [0144] 8mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말(BET 비표면적 7m²/g)에 대한 La(OH)₃ 분말의 질량 비율이 11.5질량%가 되도록, La(OH)₃ 분말을 지르코니아 분말에 첨가하고, 이것을 순수 중에 분산시켜 고형분 50질량%의 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 직경 10mm의 지르코니아 볼을 사용한 습식 볼 밀에 의해 분쇄했다. 얻어진 혼합 분말의 평균 입자경은 0.4 μm 였다. 이 슬러리를, 스프레이 드라이어로 건조·조립함으로써 원료 분말을 제작했다.
- [0145] 얻어진 혼합 분말과, 왁스, 가소제 및 열가소성 수지를 포함하는 유기 결합제를 혼합한 후, 이것을 사출 성형하여 30mm×25mm, 두께 1.0mm의 직사각형 판 형상의 성형체를 얻었다.
- [0146] 얻어진 성형체를, 대기 중, 450℃에서 가열한 후, 대기 중, 1500℃에서 2시간 소성하여 1차 소결체를 얻었다. 얻어진 1차 소결체를 이트리아제의 내용기의 내부에 배치했다. 1차 소결체를 포함하는 내용기를 카본제의 외용기의 내부에 배치했다.
- [0147] 이것을 이 상태에서 99.9%의 아르곤 가스 분위기 중, 승온 속도 600℃/h, HIP 온도 1750℃, HIP 압력 150MPa 및 유지 시간 1시간에 1차 소결체를 HIP 처리했다. HIP 처리 후, 소결 온도에서 실온까지 강온하여 HIP 처리체를 얻었다. 또한, HIP 온도로부터 1000℃까지의 강온 속도는 45℃/min이었다. 카본제의 외용기를 사용했기 때문에, 아르곤 가스 분위기 하라도, 환원 분위기에서 소결이 진행된다고 생각된다.
- [0148] 얻어진 HIP 처리체를, 대기 중, 1000℃에서 1시간 열처리를 함으로써, 무색이고 또한 투광성을 갖는 소결체가 얻어졌다. 얻어진 소결체는 4.0mol%의 란타넘과 8.0mol%의 이트륨이 고용된 지르코니아를 포함하는 소결체였다.
- [0149] 실시예 1의 소결체에 있어서의 XRD 패턴을 도 2에 나타낸다. 도 2의 XRD 패턴으로부터, 표 1에 나타내는 입방정의 피크가 확인되고, 정방정의 피크는 확인되지 않았다. 이 결과로부터, 실시예 1의 소결체에 있어서의 결정

구조는 입방정만을 포함하고, 정방정이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다.

- [0150] 얻어진 소결체에 대하여, 2축 굽힘 강도 및 직선 투과율을 측정했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0151] <실시에 2 및 3>
- [0152] 표 2에 기재된 조성이 되도록, 8mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말 및 $\text{La}(\text{OH})_3$ 분말의 혼합 비율을 변화시킨 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 실시예 2 및 3의 지르코니아 소결체를 얻었다. 실시예 2 및 3의 소결체에 있어서의 결정 구조는, 입방정만을 포함하고, 정방정이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다. 얻어진 소결체에 대하여, 2축 굽힘 강도 및 직선 투과율을 측정했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0153] <실시에 4 내지 6>
- [0154] 8mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말 대신에 10mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말을 사용한 것 및 표 2에 기재된 조성이 되도록 10mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말 및 $\text{La}(\text{OH})_3$ 분말의 혼합 비율을 변화시킨 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 실시예 4 내지 6의 지르코니아 소결체를 얻었다. 실시예 4 내지 6의 소결체에 있어서의 결정 구조는, 입방정만을 포함하고, 정방정이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다. 얻어진 소결체에 대하여, 2축 굽힘 강도 및 직선 투과율을 측정했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0155] <비교예 1>
- [0156] $\text{La}(\text{OH})_3$ 분말을 지르코니아 분말에 첨가하지 않은 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 비교예 1의 지르코니아 소결체를 얻었다. 비교예 1의 소결체에 있어서의 결정 구조는 입방정만을 포함하고, 정방정이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다. 얻어진 소결체에 대하여, 2축 굽힘 강도 및 직선 투과율을 측정했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0157] <비교예 2>
- [0158] 8mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말 대신에 10mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말을 사용한 것 및 $\text{La}(\text{OH})_3$ 분말을 지르코니아 분말에 첨가하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 비교예 2의 지르코니아 소결체를 얻었다. 비교예 2의 소결체에 있어서의 결정 구조는 입방정만을 포함하고, 정방정이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다. 얻어진 소결체에 대하여, 2축 굽힘 강도 및 직선 투과율을 측정했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0159] <비교예 3>
- [0160] 8mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말 대신에 10mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말을 사용한 것, $\text{La}(\text{OH})_3$ 분말 대신에 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 분말을 사용한 것, 표 2에 기재된 조성이 되도록 10mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말 및 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 분말의 혼합 비율을 변화시킨 것 및 HIP 온도를 1500°C로 한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 비교예 3의 지르코니아 소결체를 얻었다.
- [0161] 비교예 3의 소결체에 있어서의 XRD 패턴을 도 3에 나타낸다. 도 3의 XRD 패턴으로부터, 비교예 3의 소결체에 있어서의 결정 구조는, 입방정만을 포함하고, 정방정이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것이 확인되었다. 얻어진 소결체에 대하여, 2축 굽힘 강도 및 직선 투과율을 측정했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0162] <비교예 4>
- [0163] 8mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말 대신에 3mol% 이트륨 함유 지르코니아 분말을 사용한 것, 외용기를 사용하지 않은 것 및 HIP 처리 온도로부터 1000°C까지의 강온 속도를 83°C/min으로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 비교예 4의 지르코니아 소결체를 얻었다. 비교예 4의 소결체에 있어서의 결정 구조는 정방정 및 입방정을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 얻어진 소결체에 대하여, 2축 굽힘 강도 및 직선 투과율을 측정했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	원료 분말의 조성 [mol%]			소결 조건	지르코니아 소결체				
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	TiO ₂		HIP 온도 [°C]	2축 굽힘 강도 [MPa]	전방선 투과율 [%]	직선 투과율 [%]	결정 구조 C: 입방정 T: 정방정
실시예 1	8.0	4.0	-	1750	565	69	63	C	100
실시예 2	8.0	3.0	-	1750	511	69	62	C	100
실시예 3	8.0	5.0	-	1750	517	70	60	C	100
실시예 4	10.0	4.0	-	1750	548	66	56	C	100
실시예 5	10.0	3.0	-	1750	528	64	56	C	100
실시예 6	10.0	5.0	-	1750	503	66	55	C	100
비교예 1	8.0	-	-	1750	253	62	37	C	100
비교예 2	10.0	-	-	1750	288	65	60	C	100
비교예 3	10.0	-	10.0	1500	255	75	73	C	100
비교예 4	3.0	4.0	-	1750	1200	65	40	C+T	48

[0164]

[0165]

실시예 1 내지 6의 소결체의 측정 결과로부터, 본 실시 형태의 소결체는, 비교예 1 내지 4의 소결체와 비교하여, 우수한 기계적 강도 및 투광성을 겸비하는 것인 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 6의 소결체의 2축 굽힘 강도는 500MPa 이상이고, 또한 직선 투과율이 55% 이상인 것에 비해, 비교예 1 내지 3의 소결체는 굽힘 강도가 290MPa 이하로 2축 굽힘 강도가 낮고, 또한 비교예 4의 소결체는 직선 투과율이 40%로 투명성이 낮았다.

[0166]

본 출원은, 2022년 1월 18일에 출원된 일본 특허출원 제2022-5933호에 기초하는 우선권을 주장하고, 당해 일본 특허출원의 모든 기재 내용을 인용한다.

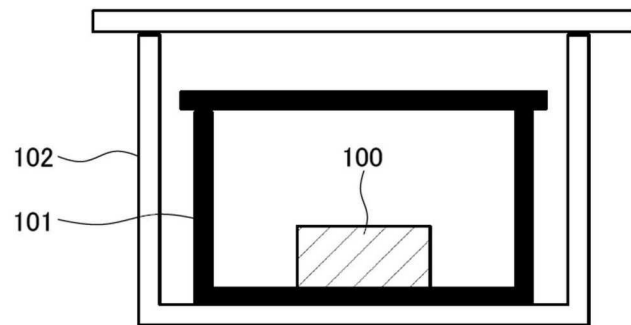
부호의 설명

[0167]

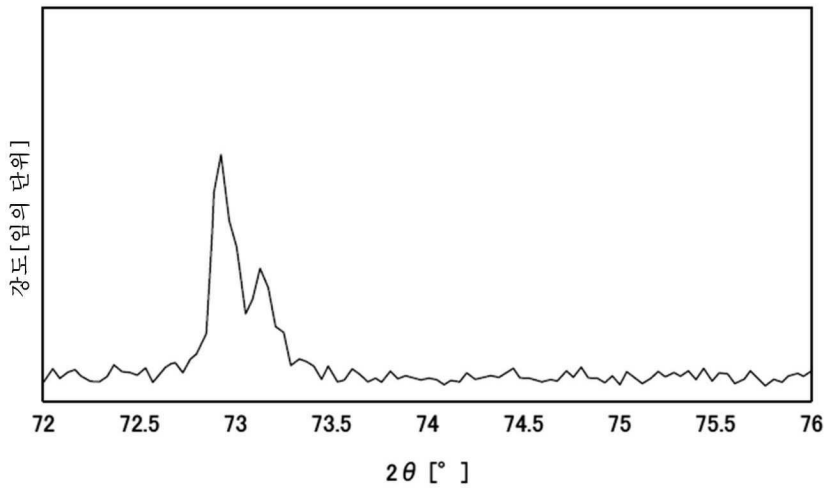
- 100: 성형체
- 101: 내용기
- 102: 외용기

도면

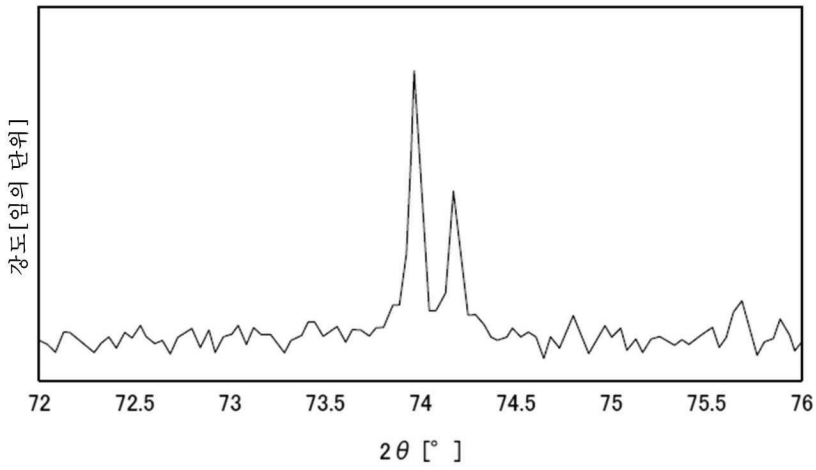
도면1



도면2



도면3



도면4

