(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
2023年5月19日(19.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/085384 A1

(51) 国際特許分類:
B28B 1/30 (2006.01) *B33Y 70/10* (2020.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/041997

(22) 国際出願日： 2022年11月10日(10.11.2022)

(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 2021-184894 2021年11月12日(12.11.2021) JP

(71) 出願人: キヤノン株式会社 (**CANON KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 海野 知浩(**UNNO Tomohiro**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 西川 浩司(**NISHIKAWA Koji**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 村上 俊介(**MURAKAMI Shunsuke**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 清水 康志(**SHIMIZU Yasushi**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

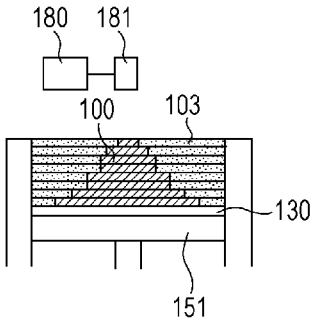
(74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (**ABE Takuma** et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(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, 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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) **Title:** POWDER FOR PRODUCING CERAMIC STRUCTURE

(54) 発明の名称： セラミックス構造体を製造するための粉末

[図1F]



(57) **Abstract:** A powder for use in an additive manufacturing method for conducting shaping by irradiation with laser light, the powder comprising: particles A of an inorganic compound; particles B of an inorganic compound and having a thermal conductivity lower than that of the particles A; and absorbent body particles exhibiting absorptivity higher than those of the particles A and B with respect to light having a wavelength included in the laser light, wherein formulae (1)-(4) are satisfied, where the average particle size of the particles A is defined as D(A) μm, the average particle size of the particles B is defined as D(B) μm, the mass percentage of the particles A in the powder is defined as W(A) wt%, and the mass percentage of the particles B in the powder is defined as W(B) wt%. Formula (1): $5.0 \leq W(A)$ Formula (2): $5.0 \leq W(B)$ Formula (3): $60.0 \leq W(A) + W(B)$ Formula (4): $1.2 \leq D(A)/D(B) \leq 400.0$

WO 2023/085384 A1

[続葉有]

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, 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))

一 補正された請求の範囲(条約第19条(1))

(57) 要約:レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、無機化合物の粒子Aと、前記粒子Aよりも熱伝導率が低い無機化合物の粒子Bと、前記レーザー光に含まれる波長の光に対し、前記粒子Aおよび前記粒子Bより高い吸収能を示す吸収体粒子と、を含み、前記粒子Aの平均粒子径をD(A)μm、前記粒子Bの平均粒子径をD(B)μmとし、前記粉末における前記粒子Aの質量分率をW(A)重量%、前記粒子Bの質量分率をW(B)重量%としたとき、式(1)～式(4)を満たす。 5.0≦W(A) 式(1) 5.0≦W(B) 式(2) 60.0≦W(A)+W(B) 式(3) 1.2≦D(A)/D(B)≦400.0 式(4)

明　細　書

発明の名称 ：

セラミックス構造体を製造するための粉末

技術分野

[0001] 本発明は、レーザー照射によりセラミックス構造体を形成する際に使用する粉末に関する。

背景技術

[0002] 三次元モデルの形状データに基づいて任意形状の造形をおこなう付加製造技術（３Ｄプリンター）が普及しつつある。近年は、従来から３Ｄプリンターの造形材料として用いられていた樹脂や金属だけではなく、金属酸化物や金属炭化物などの無機化合物材料を用いて、高い精度で高強度なセラミックス構造体を製造する技術が求められている。

[0003] 特許文献１には、粉末床溶融結合法やクラッディング法に好適な原料粉末が開示されている。具体的には、セラミックス構造体の主要成分となるAl_2O_3やZrO_2などの吸収能の低い無機化合物粒子を含む粉末に、レーザー光に含まれる波長の光に対する吸収能が他の組成より高い吸収体粒子を添加している。原料粉末内に吸収体粒子が存在することで、粉末内におけるレーザー光の拡散を抑えて局所的な加熱および溶融を実現し、高い造形精度で機械的強度の高いセラミックス構造体を作製することができる。

[0004] 特許文献２には、SiO_2を主成分とする粉末に吸収体粒子を添加したものを原料として、粉末床溶融結合法にて造形を行い、得られた造形物に加熱処理（以下、焼成と記載する）を施す技術が開示されている。焼成により、造形時にセラミックス構造体に生成されるクラックの周囲の成分が溶融してクラックを埋め、機械的強度の高いセラミックス構造体を得ること可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１９－１９０５１号公報

特許文献2：特開２０２１－６６１７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] セラミックス構造体の用途は多岐にわたっており、機械的特性や熱的特性に加えて電気的特性が求められる場合がある。例えば、通信分野、航空・宇宙分野、医療分野に用いられるセラミックス構造体には、周波数１ＭＨｚで０．０１未満という、低い誘電正接（低誘電正接）が求められる。誘電正接とは、誘電体内での電気エネルギー損失の度合いを表す数値であり、誘電正接が低い誘電体ほど、高周波の電気信号を正確に伝えることが可能となる。

[0007] 誘電正接は、セラミックス構造体内に、長径が数μｍから数十μｍレベルの小さな空隙が増えると、増大する傾向がみられる。セラミックス構造体に電圧が印加された際、内在する空隙で生じる局所的な放電（部分放電）が、誘電正接を増大させる一因になっていると考えられている。従って、低誘電正接のセラミックス構造体を実現するためには、内部の小さな空隙を極力少なくする必要がある。

[0008] 特許文献１では、Al_2O_3と、Al_2O_3と共晶になり得るZrO_2やGd_2O_3とを混合して、原料粉末の融点を下げている。Al_2O_3とZrO_2、あるいはAl_2O_3とGd_2O_3のように、互いに組成が異なる粒子どうしは、熱伝導率も互いに異なるため、伝導率が低い方の粒子にレーザー光照射による熱が伝わりにくくなることがある。そのため、各粒子の溶融状態が不均一となって一部溶け残り、造形物内に空隙が形成され、誘電正接が高くなる傾向がある。

[0009] 特許文献２では、造形後に焼成してセラミックス構造体のクラックを低減することにより、機械的強度の向上が図られている。しかし、低誘電正接を達成できる程度に、小さな空隙を低減できているかは不明である。

[0010] 上述の通り、粉末床溶融結合法により、機械的強度の高いセラミックス構

造体を高い精度で作製することが可能になってきているが、セラミックス構造体の低誘電正接化については、検討が進んでいない。

[0011] 本発明は、粉末床溶融結合法によって、高い精度で低誘電正接なセラミックス構造体を製造することが可能な、原料粉末を提供する。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る粉末は、レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、無機化合物の粒子Ａと、前記粒子Ａより熱伝導率が低い無機化合物の粒子Ｂと、前記レーザー光に含まれる波長の光に対し、前記粒子Ａおよび前記粒子Ｂより高い吸収能を示す吸収体粒子と、を含み、前記粒子Ａの平均粒子径をＤ（Ａ）μｍ、前記粒子Ｂの平均粒子径をＤ（Ｂ）μｍとし、前記粉末における前記粒子Ａの質量分率をＷ（Ａ）重量％、前記粒子Ｂの質量分率をＷ（Ｂ）重量％としたとき、式（１）～式（４）を満たすことを特徴とする。

５．０≦Ｗ（Ａ） 式（１）

５．０≦Ｗ（Ｂ） 式（２）

６０．０≦Ｗ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ） 式（３）

１．２≦Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）≦４００．０ 式（４）

発明の効果

[0013] 本発明の粉末を付加製造技術の原料粉末として用いれば、高い精度で低誘電正接なセラミックス構造体を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

[図1B]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

[図1C]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

[図1D]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に

示す図である。

[図1E]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

[図1F]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

[図1G]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

[図1H]粉末床溶融結合法を用いたセラミックス構造体の製造工程を模式的に示す図である。

[図2]セラミックス構造体の表面をレーザー顕微鏡で観察した観察画像を二値化した図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に係る粉末について、具体例を挙げて説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではなく、本発明の技術思想の範囲内で変形が可能である。

[0016] ＜セラミックス構造体＞

本発明におけるセラミックス構造体とは、無機化合物で構成されるものであり、結晶状態、非晶質状態、それらの混合物のいずれであってもよい。無機化合物には、金属や非金属の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物が含まれるが、本発明は、特に金属酸化物、非金属酸化物のセラミックス構造体の製造に好適である。以下、セラミックス構造体を単に構造体と記載する場合がある。

[0017] （セラミックス構造体中の空隙）

一般に、付加製造技術にて製造された構造体には、ボイドやクラックなど大小さまざまな空間が多く含まれる。本発明では、長径が１μｍから５０μｍの空間を「空隙」と呼び、長径が５０μｍを超える空間を「クラック」と呼ぶ。構造体内に空隙が多く含まれる要因は、原料粉末にレーザー光が照射されている間に、粉末の溶解が十分に進まない部分ができてしまうためと考

えられる。

[0018] 粉末床溶融結合法による造形は、製造する三次元モデルの形状データに基づいてレーザー光を走査させながら、原料粉末に照射することによって行われる。造形効率の観点から走査速度は速い方が好ましく、短時間のレーザー光照射で溶融する原料粉末が望まれる。

[0019] セラミックス材料として広く用いられているAl_2O_3は、融点が約２０７２℃と高い上に、紫外から赤外まで幅広い波長域で光吸収能が低い。そこで、特許文献１や２では、Al_2O_3と、Al_2O_3と共晶をなす材料（共晶材料）と、吸収体と、を混合し、原料粉末の融点を下げて造形をおこなっている。

[0020] 組成や結晶構造などの違いを有する２種類の粒子の間には、熱伝導率差が生じる。これら２種類の粒子を混合した粉末にレーザー光を照射すると、粒子の種類によって熱の伝わり方が異なるため、熱伝導率の高い方の粒子が溶融しても、熱伝導率の低い方の粒子が溶融せず、粉末の溶融状態が不均一となる場合がある。溶融が十分に進まない部分では粒子間の空隙を埋められず、構造体内に空隙が残ってしまう。

[0021] 特許文献１、２には、Al_2O_3と、Al_2O_3と共晶をなす材料として、ZrO_2、Gd_2O_3、SiO_2が記載されている。表１に、Al_2O_3と各共晶材料の熱伝導率、融点、比重を示す。いずれの共晶材料も、熱伝導率がAl_2O_3よりも低い。

[0022] [表1]

	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	Gd_2O_3
熱伝導率［W/(m･K)］	30.0	1.5	3.0	10.6
比重	3.97	2.2～2.65	5.68	7.4
融点[℃]	2072	1713	2715	2310

[0023] 表１に記載の共晶材料の中で、SiO_2はAl_2O_3よりも低い融点を有しているため、Al_2O_3とSiO_2とを混合した原料粉末を用いれば、優先的にSiO_2が溶融して空隙を埋められる効果が期待される。ところが実際には、特

許文献１や２に記載のAl_2O_3とSiO_2との混合粉末を用いてセラミックス構造体を作製しても、構造体内の空隙を十分に低減することができず、低誘電正接を実現することはできなかった。原料粉末のSiO_2の比率を増やしたり、レーザー光の照射パワーを上げて加熱温度を上げたりすると、構造体が溶融して形状が崩れてしまう場合があった。

[0024] 特許文献１や２では、Al_2O_3粒子と、Al_2O_3粒子よりも粒子径の大きいSiO_2粒子とを混合した粉末を用いている。そこで、発明者らは、熱伝導率が低い方の粒子の粒子径を、熱伝導率が高い方の粒子の粒子径よりも小さく（小粒径化）して、粉末中の熱伝導率の異なる粒子を均等に溶融させることに成功した。熱伝導率が低い方の粒子を小粒径化することで、熱伝導率が低い方の粒子が溶融するまでの時間を、熱伝導率が高い方の粒子が溶融するまでの時間に近づけることができ、レーザー照射部の粉末を均一に溶融させることができる。

[0025] そして、粉末に含まれる、熱伝導率が互いに異なる複数種類の粒子の粒子径比や混合比を工夫して、空隙が少なく低誘電正接のセラミックス構造体の実現が可能な、付加造形技術の原料に好適な粉末を得た。

[0026] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0027] ＜原料粉末＞

本発明にかかる原料粉末は、無機化合物の粒子Ａと、粒子Ａよりも熱伝導率が低い無機化合物の粒子Ｂと、レーザー光に含まれる波長の光に対して粒子Ａおよび粒子Ｂより高い吸収能を示す吸収体粒子と、を含む。粒子Ａ、粒子Ｂ、吸収体粒子は、互いに種類が異なっている。ここでいう「種類が異なる」とは、複数の粒子間で、粒子の成分や化学組成、結晶性等が異なっていることをいう。

[0028] 粒子Ａ、粒子Ｂ、吸収体粒子は、それぞれ粉末内に独立して存在する単位を指す。例えば、粒子Ａが複数の一次粒子が結合した二次粒子の状態で粉末の中に存在している場合は、二次粒子を粒子Ａという。

[0029] 無機化合物の粒子Ａ、Ｂは、セラミックス構造体の主要成分となる粒子で

ある。粒子Ａ、Ｂは、単一組成の粒子であり、赤外光に対する吸収能が低い、金属または非金属の酸化物あるいは窒化物で構成される。原料粉末は、複数の粒子Ａからなる粉末Ａと、複数の粒子Ｂからなる粉末Ｂと、複数の吸収体粒子からなる吸収体粉末との混合粉末と表現することもできる。セラミックス構造体の主要成分となる粒子Ａ、Ｂとは、それぞれ原料粉末に５．０［重量％］以上含まれており、それらの合計が原料粉末の６０重量％以上であるものいう。原料粉末における粒子Ａ、粒子Ｂそれぞれの質量分率を、Ｗ（Ａ）［重量％］、Ｗ（Ｂ）［重量％］とすると、下記式で表すことができる。

５．０≦Ｗ（Ａ） 式（１）

５．０≦Ｗ（Ｂ） 式（２）

６０．０≦Ｗ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ） 式（３）

[0030] （無機粒子ＡおよびＢ）

原料粉末に含まれる、セラミックス構造体の主要成分となる粒子のうち、熱伝導率が相対的に高い粒子が粒子Ａ、粒子Ａよりも熱伝導率が低い粒子が粒子Ｂに相当する。粒子Ａ、Ｂは、製造するセラミックス構造体に求められる特性に応じて選択することができる。酸化物系のセラミックス構造体を製造する場合は、粒子ＡおよびＢは、いずれも金属酸化物および／または半金属酸化物で構成されることが好ましい。

[0031] 粒子Ａは、例えばAl_2O_3、ZrO_2・Y_2O_3、Y_2O_3、SiO_2からなる群より選択される組成を含むものが好ましく、Al_2O_3を含むものが特に好ましい。Al_2O_3は、金属酸化物および半金属酸化物の中で特に熱伝導率が高いため、レーザー光の吸収により吸収体粒子から発せられる熱を速やかに粉末全体に伝え、より短時間での造形物を可能にすることができる。加えて、Al_2O_3は多くの種類の無機化合物と共晶を成すため、様々な組成物と組み合わせた造形が可能となる。

[0032] 粒子Ａは、粒子Ｂを構成する組成物と共晶を成す組成物を含んでいることが好ましい。粒子Ａと粒子Ｂとが共晶を成す関係にあると、原料粉末の融点

を下げることができる。例えば、粒子Ａに含まれる組成物の融点が高くても、粒子Ｂに含まれる組成物と共晶を形成することで融点が下がり、溶融しやすくすることができる。そして、無機粒子Ａと無機粒子Ｂと溶融して混じり合った融液の状態から凝固する際、複数の組成物の間に結晶相が混じり合い複雑に入り組んだ界面が形成されるため、外部から応力が加わっても、界面に沿った割れが生じにくく、強度が向上する。

[0033] 無機粒子Ｂは、例えばSiO_2、ZrO_2・Y_2O_3、$3Al_2O_3$・$2SiO_2$、$2MgO$・$2Al_2O_3$・$5SiO_2$からなる群より選択することができる。

[0034] 熱伝導率が相対的に低い無機粒子Ｂの融点は、無機粒子Ａの融点よりも低いことが好ましく、レーザー光の照射によって容易に到達することのできる１９００℃以下であるのがより好ましい。レーザー照射時に吸収体粒子から得られる熱によって速やかに溶融しやすくなる。また、造形後に構造体の形状を損なわない比較的低い温度で焼成して、無機粒子Ｂの組成物を溶融させ、構造体内に残存する空隙を埋めて低減する効果も期待できる。このような観点から、無機粒子Ｂは、SiO_2であることが特に好ましい。SiO_2は、融点が１６５０℃と低く、Al_2O_3などの組成物と共晶を形成することも可能である。

[0035] 酸化物系のセラミックス構造体を製造する際の粒子Ａと粒子Ｂの好ましい組合せとしては、$Al_2O_3-Gd_2O_3$、$Al_2O_3-GdAlO_3$、$Al_2O_3-Y_2O_3$、$Al_2O_3-YAlO_3$、$Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$、$Al_2O_3-ZrO_2$、$Al_2O_3-SiO_2$等が挙げられる。

[0036] 発明者らは、鋭意検討を行い、セラミックス構造体の主要成分である粒子Ａと粒子Ｂとが、さらに下記の式（４）を満たすことで、熱伝導率の異なる粒子Ａと粒子Ｂの溶融速度を近づけることができることを見出した。

$$1.2 \leqq D(A)/D(B) \leqq 400 \qquad \text{式（４）}$$

[0037] Ｄ（Ａ）［μｍ］、Ｄ（Ｂ）［μｍ］は、それぞれ粒子Ａの粒子径、粒子Ｂの粒子径である。

[0038] ここで、無機粒子Ａの粒子径とは、複数の無機粒子Ａの平均粒子径のことであり、無機粒子Ｂの粒子径とは、複数の無機粒子Ｂの平均粒子径のことである。無機粒子Ａ、無機粒子Ｂが単独の粒子で構成される場合は、そのまま各粒子の平均粒子径を表す。微小な粒子を凝結させて無機粒子Ａ、無機粒子Ｂを作製する場合には、凝結後の無機粒子の平均粒子径を表す。無機粒子Ａや無機粒子Ｂを構成する微小な粒子は、全て同じ組成であることが好ましいが、組成が異なる粒子を含んでも良い。

[0039] 粒子径は、次の方法で算出することができる。粉末をレーザー回折／散乱式粒子径測定装置を用いて測定する。測定した粉末において、頻度の累積が５０％になる粒子径（Ｄ５０）であるメジアン径（中央値ともいう）を、平均粒子径とする。

[0040] 本発明は、原料粉末が、セラミックス構造体の主要成分となる、粒子Ａと粒子Ａよりも熱伝導率が低い粒子Ｂとを含んでいる場合に、得られるセラミックス構造体の空隙を低減するものである。特に、粒子Ａの熱伝導率をＫ（Ａ）［Ｗ／ｍ・Ｋ］、粒子Ｂの熱伝導率をＫ（Ｂ）［Ｗ／ｍ・Ｋ］としたとき、Ｋ（Ａ）／Ｋ（Ｂ）が２．０以上５０．０以下の場合に効果が顕著であり、３．０以上３０．０以下の場合により効果が顕著である。

[0041] 式（４）において、Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）は、より好ましくは１．４以上１５０以下であり、さらに好ましくは１．４以上６０以下である。Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）を上記範囲にすることで、粒子Ａ、Ｂそれぞれが溶解するのに要する時間をより近づけることができ、レーザー光照射部の粉末全体を均一に溶融させることができる。その結果、より空隙が減少し、さらなる低誘電正接を達成できる。

[0042] 粒子Ａの粒子径Ｄ（Ａ）は、２．０［μｍ］以上１００［μｍ］以下が好ましく、５．０［μｍ］以上７０．０［μｍ］以下がより好ましく、１０．０［μｍ］以上３０．０［μｍ］以下さらに好ましい。また、無機粒子Ｂの粒子径Ｄ（Ｂ）は、０．１［μｍ］以上５０．０［μｍ］以下が好ましく、１．０［μｍ］以上４０．０［μｍ］以下がより好ましく、５．０μｍ］以

上２０．０［μｍ］以下がさらに好ましい。

[0043] Ｗ（Ａ）は８．０［重量％］以上８８．０［重量％］以下が好ましく、１８．０［重量％］以上７８．０［重量％］以下がより好ましい。Ｗ（Ａ）が上記範囲であると、熱伝導率の高い粒子Ａが一定量存在するため、レーザー光の照射によって吸収体粒子から発せられる熱を、照射部の粉末全体に効率よく伝えることができる。その結果、より短時間でセラミックス構造体を作製することが可能となる。

[0044] 粒子Ｂの融点が粒子Ａの融点よりも低い場合、Ｗ（Ｂ）は１０．０［重量％］以上９０．０［重量％］以下が好ましく、２０．０［重量％］以上８０．０［重量％］以下がより好ましい。Ｗ（Ｂ）が上記範囲であると、融点の低い粒子Ｂの溶融によって、粒子間の空隙が埋まりやすくなり、低誘電正接の達成が容易になる。また、後述する焼成工程において、粒子Ｂの融点に応じた低い温度で処理することが可能となるため、造形精度との両立も容易になる。

[0045] Ｗ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ）は、８０．０［重量％］以上が好ましく、９０．０［重量％以上］がより好ましい。

[0046] （吸収体粒子）

吸収体粒子は、造形に使用するレーザー光に含まれる波長の光に対し、原料粉末に含まれる複数種類の粒子の中で、最も高い吸収能を示す粒子をいう。吸収体粒子の吸収率は、使用されるレーザー光に含まれる波長の光に対して、１０％以上であることが好ましく、４０％以上であればより好ましく、６０％以上であればさらに好ましい。

[0047] 吸収体粒子は、製造時に使用するレーザー光を効率よく吸収し、吸収体粒子自身が高温になる。吸収体粒子が発する熱がレーザー光の焦点サイズ相当の領域内に存在する他の粒子に伝わり、温度上昇および溶融が生じて付加製造技術による造形が可能となる。また、吸収体粒子よってレーザー光の焦点サイズ相当の局所的な加熱が可能となり、造形精度も向上する。

[0048] 吸収体粒子の吸収率は、一般的な分光計を用いて測定することができる。

具体的には、試料皿に吸収体単体を充填した試料を積分球に設置し、想定波長（製造で使用されるレーザー波長近傍）を照射して電磁波スペクトルを計測した値と、試料無しで計測した値との比率から吸収率を算出する。

[0049] 吸収体粒子は、ＳｉＯ、ＴｉＯ、Ti_2O_3、ＺｎＯ、アンチモンドープ酸価スズ（ＡＴＯ）、インジウムドープ酸価スズ（ＩＴＯ）、ＭｎＯ、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、ＦｅＯ、Fe_2O_3、Fe_3O_4、Cu_2O、ＣｕＯ、Cr_2O_3、CrO_3、ＮｉＯ、V_2O_3、VO_2、V_2O_5、V_2O_4、Co_3O_4、ＣｏＯ、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ＺｒＮ、ＺｒＣ、ＺｒＳｉ、ＡｌＮからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。これらの吸収体粒子は、赤外線の光吸収能が高いため、レーザー光を吸収して、レーザー光照射部の粉末全体を溶融させるために必要な熱量を周囲に与えることができる。

[0050] 原料粉末に含まれる吸収体粒子の質量分率は、０．１［重量％］以上２０．０［重量％］以下が好ましく、０．２［重量％］以上２０．０［重量％］以下がより好ましく、０．５［重量％］以上２０．０［重量％］以下がさらに好ましい。吸収体粒子が上記範囲であると、レーザー光の焦点サイズ相当の領域内に少なくとも１個の吸収体粒子を存在させることが容易になるため、場所による造形ムラを低減することができる。

[0051] 上記理由から、式（３）のＷ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ）は、９９．９［重量％］未満が好ましく、９９．８［重量％］未満がより好ましく、９９．５［重量％］未満がさらに好ましい。

[0052] 吸収体粒子の粒子径は、０．１［μｍ］以上２０．０［μｍ］以下が好ましく、１．０［μｍ］以上１０．０［μｍ］以下がより好ましく、１．０［μｍ］以上５．０［μｍ］以下がさらに好ましい。上記の範囲であると、凝集することなく粉末中で均一に分散させることができる。吸収体粒子の粒子径において、無機粒子Ａ、Ｂと同様に、単独の粒子である場合はそのままの粒子径を、微小な粒子を凝結させて作製した場合は凝集後の粒子の粒子径を表す。

[0053] セラミックス構造体の主要成分である粒子Ａ、Ｂに対して、吸収体粒子はレーザー光を吸収させるためのものであるため、セラミックス構造体に所望の特性を実現させるうえで必要な成分でない場合が多い。そのような場合、吸収体粒子の添加によって不要な成分が増えることになり、特性の制御が難しくなる。そこで、吸収体粒子は、粒子Ａまたは粒子Ｂに含まれる半金属元素または金属元素を含むことが好ましい。吸収体粒子が粒子Ａまたは粒子Ｂと同じ半金属元素または金属元素を含むことで、セラミックス構造体に不要な成分が添加されるのを抑制し、所望の特性を達成するための材料設計がしやすくなる。

[0054] 吸収体粒子はＳｉＯを含むものが特に好ましい。ＳｉＯは先に例示した吸収体粒子の中でも融点が低く、レーザー照射時に速やかに発熱しながら溶融するため、凹凸が小さく平滑な表面を有する構造物を得ることができる。さらに、焼成時に造形物内に残ったＳｉＯが酸素と反応し、SiO_2に変化する。この時の変化は、体積の増加を伴うため、今まで述べてきた溶融という効果だけではなく、体積増という効果によっても空隙を効果的に埋めることができ、さらなる低誘電率を達成することができる。

[0055] なお、原料粉末が、粒子Ａ、粒子Ｂ、吸収体粒子以外の粒子Ｃを含んでいても良い。原料粉末における粒子Ｃの質量分率が５．０［重量％］以上であると、粒子Ｃもセラミックス構造体の主要成分となる。このような場合は、粒子Ｃと粒子Ａまたは粒子Ｃと粒子Ｂとが本発明の関係を満たしているのが好ましい。

[0056] 各粒子の作製方法は特に限定されない。乾式（ヒュームド）製法、湿式製法、気相反応法、スプレードライ法などの製造方法を用いることができる。

[0057] ＜粒子の混合工程＞

粉末中の吸収体粒子は均一に分散していることが好ましく、後述する分散度が０．８０以下であることが好ましい。これにより、レーザー照射部において、吸収体粒子から生じる熱が粉末に均一に伝わり、吸収体粒子以外の無機粒子の溶融速度を合わせやすくなる。その結果、空隙が少なく、低誘電正

接である構造体を得ることができる。

[0058] 粉末は、構造物の製造に使用する前に、混合過程を経ていることが好ましい。混合工程は、Ｖ型混合機、ボールミル、ロッキングミキサーなどの混合装置を用いて行うのが好ましい。

[0059] 吸収体粒子を均一に分散させるとともに、比重および粒径が互いに異なる粒子Ａと粒子Ｂを、短い混合時間で効率良く分散させ、かつ粒子への過度な衝撃も抑制できる観点から、Ｖ型混合機を用いることが特に好ましい。

[0060] ＜セラミックス構造体の製造プロセス＞

本発明にかかる粉末は、レーザー光を照射して加熱をおこなう、付加製造法の原料粉末として利用することができる。付加製造法を用いたセラミックス構造体の製造プロセスは、次の（ｉ）、（ｉｉ）の工程を含んでいる。製造するセラミックス構造体の形状に応じて、工程（ｉ）と（ｉｉ）が繰り返される。

（ｉ）原料粉末をレーザー光の照射部に配置する工程

（ｉｉ）原料粉末に３次元造形データに基づいてレーザー光を照射する工程

[0061] セラミックス構造体の製造プロセスの具体例として、粉末床溶融焼結法を用いる場合を、図１Ａ、図１Ｂ、図１Ｃ、図１Ｄ、図１Ｅ、図１Ｆ、図１Ｇ、図１Ｈを参照して説明する。

[0062] まず、ステージ１５１に設置した基台１３０の造形面の上に原料粉末１０１を載置し、ローラー１５２を用いて所定の厚さに敷き均す。所定の厚さで敷き均された粉末を、粉末層１０２とよぶ（図１Ａおよび図１Ｂ）。製造する物品の三次元形状データに基づいて、レーザー光源１８０から射出したレーザー光をスキャナ部１８１で走査させながら、粉末層１０２の表面に照射する。レーザー光が照射された領域１８２では、粉末が焼結、あるいは溶融した後に凝固し、固化部１００が形成される（図１Ｃ）。次に、ステージ１５１を降下させ、固化部１００の上に粉末層１０２を新たに形成する（図１Ｄ）。新たに形成した粉末層１０２に、図１Ｃと同様にしてレーザー光を照射し、照射範囲に固化部１００を形成する。このとき、レーザー光の出力を

、先に形成された固化部の、新たに形成した粉末層１０２側の表層が溶融する程度に調整しておくと、先に形成された固化部と後から形成される固化部とを互いに接合することができる。これら一連の工程を繰り返して行うことで、層毎に形成される固化部１００が互いに接合して一体となった所望形状の造形物１１０が形成される（図１Ｅおよび図１Ｆ）。最後に、未固化の粉末１０３を除去し、必要に応じて造形物の不要部分の除去や造形物と基台の分離を実施する（図１Ｇおよび図１Ｈ）。

[0063] 本発明の製造プロセスにおいては、工程（ｉ）と工程（ｉｉ）と必要な回数繰り返して造形を行った後、製造したセラもミックス構造体の焼成を行う工程を有していることが好ましい。焼成工程における加熱手段に制限はなく、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、赤外線ランプ方式、レーザー方式、電子線方式など目的に応じて適宜選択して利用することが可能である。焼成を行うことで、さらに構造体内の空隙を減らし、誘電正接を低くすることができる。つまり、造形後のセラミックス構造体にある程度の空隙が残存していても、焼成工程を経ることよって空隙を低減することができる。焼成だけでは空隙を十分に低減できない場合は、空隙を補修する成分を含む液を含浸させた後に焼成を行っても良い。

[0064] 焼成温度は、セラミックス構造体の主要成分に応じて、構造体の融点以下かつ結晶が成長しない温度とするのが好ましい。粒子Ａと粒子Ｂが共晶を成す場合は、共晶温度＋５０℃の範囲内で焼成するとよい。粒子ＢがSiO_2の場合、焼成温度は１６００℃以上１７３０℃以下が好ましく、１６５０℃以上１７１０℃以下がより好ましい。この範囲であれば、SiO_2が溶融することで、構造体の形状が崩れることなく、空隙を埋めることが可能である。

[0065] ＜粉末の評価方法＞

（粒子径）

粒子の粒子径は、平均粒子径であるメジアン径（中央値ともいう）とする。メジアン径は、粉末において、頻度の累積が５０％になる粒子径（Ｄ５０）である。平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒子径測定装置を用いて測

定することができる。単一粒子の粉末が入手できない場合は、混合粉末を多分割分級装置（例えば日鉄鉱業社製のエルボジェット分級機）で分級し、各粒子の種類ごとに分取して平均粒子径の測定を行うとよい。

[0066] （熱伝導率）

熱伝導率は、１種類の粒子からなる粉末が入手できる場合は、粉末１０．０ｇを３０ＭＰａで圧縮して、直径３ｃｍの円柱形にペレットとし、伝導率測定装置により測定する。

[0067] 混合粉末しか入手できない場合は、混合粉末を多分割分級装置（例えば日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で分級し、粒子の種類ごとに分取したものを、前述の通りペレット化して熱伝導率測定装置により測定する。

[0068] （分散度）

吸収体粒子の分散度評価指数の算出は走査型電子顕微鏡を用いて行う。５００倍に拡大した視野で、吸収体粒子を含む粉末を、同一視野で加速電圧５．０ｋＶで観察した。観察した画像から、画像処理ソフト「ＩｍａｇｅＪ」（ｈｔｔｐｓ：／／ｉｍａｇｅｊ．ｎｉｈ．ｇｏｖ／ｉｊ／より入手可能）を使用し、以下のように算出した。

[0069] 吸収体粒子のみが抽出されるように２値化し、吸収体粒子個数ｎ、全吸収体粒子に対し重心座標を算出し、各吸収体粒子に対する最近接の吸収体粒子との距離ｄｎ　ｍｉｎを算出した。画像内の吸収体粒子間の最近接距離の平均値をｄ　ａｖｅとすると、分散度は下記式で示される。

[0070] [数1]

$$\text{分散度評価指数} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (dn\min - d\ ave)^2}{n}} \Big/ d\ ave$$

[0071] ランダムに観察した５視野について上記の手順にて分散度を求め、その平均値を分散度評価指数とした。分散度評価指数の小さい方が、分散性が良いことを示す。

[0072] ＜セラミックス構造体の評価方法＞

（空隙率）

得られたセラミックス構造体に対して１０ｍｌの黒い油性インクを含浸させた。含浸後の構造体の表面をΦ１０ｍｍの紙やすりで研磨し、研磨した表面を光学顕微鏡を用いて倍率２０倍で観察した。

[0073] 観察した画像から、画像処理ソフト「ＩｍａｇｅＪ」（ｈｔｔｐｓ：／／ｉｍａｇｅｊ．ｎｉｈ．ｇｏｖ／ｉｊ／より入手可能）を使用し、二値化を行った。図２に二値化した画像の例を示す。二値化した画像の明部２０２がセラミックス構造体で、暗部２０１がセラミックス構造体内に存在する空隙に相当する。二値化した画像の暗部２０１の面積をＳｄ、画像全体の面積をＳとして、Ｓｄ×１００／Ｓを計算して空隙率とする。空隙率が小さいほど空隙が少ないことを示す。

[0074] 上記測定方法は、後述する気孔率で測定される空隙よりも小さな空隙にまでインクを浸透させ、その様子を直接可視化することが可能である。そのため気孔率の測定法では見ることのできない、より小さな隙間である空隙の優劣をつけて評価することが可能である。したがって、誘電正接のように細かい隙間であっても影響する物性との相関を得ることができる。

[0075] （気孔率）

気孔率はファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法のＪＩＳ規格であるＲ１６３４に基づいた方法によって評価する。具体的には、直径２０．０ｍｍ、厚さ１．０ｍｍの円柱型のセラミックス構造体３個について、構造体の乾燥質量をＷ１、水中質量をＷ２、飽水質量をＷ３として下記式の値を算出し、それらを平均した値を気孔率とする。気孔率が小さいほど、クラックなどの大きな気孔が少ないことを示す。

｛（Ｗ３－Ｗ１）／（Ｗ３－Ｗ２）｝×１００

[0076] 乾燥質量（Ｗ１）は、セラミックス構造体を恒温恒湿機に投入し、温度を１１０℃に１時間保持したあと、放冷して重量を測定する。水中質量（Ｗ２）は、針金で懸垂して煮沸槽の水面下に沈め、３時間以上煮沸した後室温まで放冷して得られる飽水試料の質量を、針金で水中に懸垂した状態のまま測

定し、治具の質量を加味して補正した値とする。飽水質量（Ｗ３）は、先の飽水試料を水中から取り出し、湿ったガーゼで手早く表面をぬぐって水滴を除去した後、測定した値とする。

[0077] （誘電正接）

評価用の試料として、直径２０．０ｍｍ、厚さ１．０ｍｍの円柱型のセラミックス構造体を作製し、周波数１ｋＨｚから１ＭＨｚの条件で複素誘電率の測定を３回繰り返す。それぞれの測定から１ＭＨｚにおける誘電正接を算出し、平均化した値を誘電正接とする。誘電正接の算出には式ｔａｎδ＝ε”／ε’を用いる。ここで、δは損失角、ε”は誘電損失率、ε’は誘電率を表す。

[0078] （寸法安定性）

寸法安定性は、狙いの寸法に対して、どのくらいの誤差があるかを確認した。５．０ｍｍ×４２．０ｍｍ×６．０ｍｍの直方体であるセラミックス構造体のうち、最も長い辺である４２．０ｍｍの部分において、実際に作製した構造体の長さを計測し、ＣＡＤ上で作成した３次元データの寸法に対しての差を、をとることで誤差（％）とする。誤差の値が小さいほど、寸法安定性が優れていることを示す。

[0079] （表面粗さ）

表面の粗さは、寸法安定性評価用に作製したセラミックス構造体の表面を、レーザー顕微鏡を用いてＲａ値を測定し、表面粗さとする。表面粗さの値が小さいほど、表面の平滑性が良好であることを示す。

[0080] （３点曲げ強度）

構造体の曲げ強度は、ファインセラミックスの室温曲げ強度のＪＩＳ規格であるＲ１６０１に基づいた３点曲げ試験によって評価する。

[0081] 具体的には、５．０ｍｍ×４２．０ｍｍ×６．０ｍｍの直方体のセラミックス構造体を１０個作製し、研磨加工を行って３．０ｍｍ×３０．０ｍｍ×４．０ｍｍとしたものを、評価試料とする。

[0082] それぞれの試料について、破壊されたときの最大荷重をＰ［Ｎ］とすると

外部支点間距離（Ｌ）が３０［ｍｍ］、試験片の幅（ｗ）が４［ｍｍ］、試験片の厚さ（ｔ）が３［ｍｍ］であるとき３×Ｐ×Ｌ／（２×ｗ×ｔ^2）の式を用いて算出し、それらを平均した値を３点曲げ強度とした。数値が高いほど、強度が高いことを示す。

実施例

[0083] ［実施例１］

＜粉末１＞

表２に示すように、平均粒子径が２４μｍのAl_2O_3粉末、平均粒子径が１０μｍのSiO_2粉末、および平均粒子径が５μｍのＳｉＯ粉末を用意し、熱伝導率測定装置ＴＰＳ２５００（Ｈｏｔ　Ｄｉｓｋ社製）を用いてそれぞれの粉末の熱伝導率を測定した。表２に示すように、Al_2O_3粉末の質量分率が５４．０重量％、SiO_2粉末の質量分率が４４．０重量％、ＳｉＯ粉末の質量分率が２．０重量％となるように合計１０．０ｋｇを秤量した。秤量した各粉末を、Ｖ型混合機（Ｖ２０、セイシン企業社製）に投入し、回転数を２６ｒｐｍで１５分混合して粉末１を得た。各粒子の熱伝導率を表１に示す。粉末１について、走査型電子顕微鏡「ＪＳＭ－７８００」（日本電子株式会社製）を用いて得られた観察画像の二値化を行い、吸収体粒子の分散度を測定したものを、表４に示す。

[0084] ＜構造体１－Ａ＞

図１Ａ、図１Ｂ、図１Ｃ、図１Ｄ、図１Ｅ、図１Ｆ、図１Ｇ、図１Ｈを用いて説明した製造プロセスと同様にして、セラミックス構造体を作製した。

[0085] 造形には、５０Ｗファイバーレーザー（ビーム径６５μｍ）が搭載されている３Ｄ　ＳＹＳＴＥＭ社のＰｒｏＸＤＭＰ　１００（商品名）を用いた。

[0086] まず、ローラーを用いてアルミナ製の基台１３０の上に、粉末１を敷き均し、２０μ厚層の一層目の粉末層を形成した（図１Ａ、図１Ｂ）。

[0087] 次いで、４７．５Ｗのレーザー光を走査しながら前記粉末層に照射し、直径１０ｍｍの円形の領域にある材料粉末を溶融させた後に固化させ、固化部１００を形成した（図１Ｃ）。この時の描画速度は６０ｍｍ／ｓ、描画ピッ

チは８０μｍとした。

[0088] 続いて、固化部１００の表面を覆うように、厚さ２０μｍの粉末層を新たに形成し、レーザー光を走査しながら粉末層に照射し、直径１０ｍｍの円形の領域にある材料粉末を溶融および固化させ、固化部１００を形成した（図１Ｄ、図１Ｅ）。

[0089] この時、一層目の描画ラインと直交する方向にレーザーを走査させ、粉末を溶融および凝固させた。このような工程を、固化部の高さが１．０ｍｍになるまで繰り返し、直径１０．０ｍｍ×厚さ１．０ｍｍの円柱状の構造体を３個作製した。３個の構造体は、個別に空隙率、気孔率、誘電正接の評価に用いた。

[0090] 得られた構造体を電気炉に入れて焼成を行った。具体的には、大気雰囲気下において１６９０℃まで２時間４０分で昇温させ、１６９０℃で２０分保持した後、通電を終了して、５．０時間で２００℃以下に冷却し、３個の構造体１－Ａを得た。

[0091] ＜構造体１－Ｂ＞

材料粉末を固化させる領域を５．０ｍｍ×４２．０ｍｍの長方形とし、工程を繰り返す回数を固化部の高さが６．０ｍｍになるまでに変更した以外は、構造体１－Ａと同様にして、４２．０ｍｍ×５．０ｍｍ×６．０ｍｍの直方体の構造体を１０個作製した。

[0092] 得られた構造体を電気炉に入れて焼成を行った。具体的には、大気雰囲気下において１６９０℃まで２時間４０分で昇温させ、１６９０℃で２０分保持した後、通電を終了して、５．０時間で２００℃以下に冷却し、１０個の構造体１－Ｂを得た。

[0093] ＜評価＞

構造体１－Ａ、構造体１－Ｂついて、評価を行った。それぞれの評価項目および結果を表７、表８に示す。評価項目に対してランク付けを行ったものは、それぞれの基準に従った。

[0094] （空隙率）

構造体１－Ａに対して、前述の評価方法に従って空隙率を算出した。評価ランクは以下の基準に従った。

Ａ：９％以下

Ｂ：１０％以上１４％以下

Ｃ：１５％以上１９％以下

Ｄ：２０％以上

[0095] （気孔率）

構造体１－Ａに対して、先に述べた評価方法で、評価した。

[0096] （誘電正接）

構造体１－Ａに対して、前述の評価方法に従い、４２８４Ａプレシジョン ＬＣＲメーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、誘電正接を測定した。評価ランクは以下のように定義した。

Ａ：０．００５未満

Ｂ：０．００５以上０．００８未満

Ｃ：０．００８以上０．０１０未満

Ｄ：０．０１０以上

[0097] （寸法安定性）

得られた構造体１－Ｂに対して、先に述べた評価方法で、最も長い辺である４２．０ｍｍの部分において、ノギスで長さを測定し、ＣＡＤ上で作成した３次元データの寸法に対しての差を求めた。評価ランクは以下のように定義した。

Ａ：１０％未満

Ｂ：１０％以上１５％未満

Ｃ：１５％以上２０％未満

Ｄ：２０％以上

[0098] （表面粗さ）

１０個の構造体１－Ｂのうち１個に対して、前述の評価方法に従い、レーザー顕微鏡「Ｖｋ－Ｘ２００」（キーエンス社製）の線粗さ計測のモードを

用い、倍率５０倍でＲａの値を測定した。評価ランクは以下のように定義した。

Ａ：１０μ以下

Ｂ：１０μ以上２０μ以下

Ｃ：２０μ以上３０μ以下

Ｄ：３１μ以上

[0099] （３点曲げ強度）

寸法安定性、表面粗さの評価後、１０個の構造体１－Ｂに研磨加工を施して、１０個の３．０ｍｍ×３０．０ｍｍ×４．０ｍｍの直方体を得た。これらの直方体に対して、先に述べた評価方法に従って３点曲げ強度の値を求めた。

[0100] ［実施例２～２４］

＜粉末２～２４＞

表２に示すように、実施例２～２４にかかる構造体を製造するための粉末として、粒子Ａ、Ｂおよび吸収体粒子それぞれの種類、混合する量、および条件の少なくとも１つを変更した以外は、粉体１と同様の手順で粉末２～２４を得た。粉末２～２４は、いずれも吸収体粒子と粒子Ａと粒子Ｂを合わせて１００［重量%］としている。粉末１と同様にして、粉末２～２４について、粉末の混合条件と、吸収体粒子の分散度を求めた結果とを、表３に示す。

[0101] ＜構造体２～２４＞

粉末２～２４を用いて、実施例２～２４にかかる、構造体２－Ａ～構造体２４－Ａおよび構造体２－Ｂ～構造体２４－Ｂを、構造体１－Ａ、構造体１－Ｂと同様にして作製し、焼成した。混合する粒子の種類に応じて焼成条件を変更したため、各構造体と粉末と焼成条件との対応を表６に示す。

[0102] 構造体２～２４を用いて、実施例１と同様の評価を行い、その結果を表７および表８に示した。

[0103] ［比較例１～７］

＜粉末２５～３１＞

表４に示すように、比較例１～７にかかる構造体の製造に用いる粉末として、粒子Ａ、Ｂおよび吸収体粒子それぞれの種類、混合する量、および条件の少なくとも１つを変更した以外は、粉体１と同様の手順で粉末２５～３１を得た。粉末２５～３１は、いずれも吸収体粒子と粒子Ａと粒子Ｂを合わせて１００［重量%］としている。粉末１と同様にして、粉末２５～３１について、粉末の混合条件と、吸収体粒子の分散度を求めた結果とを、表５に示す。

[0104] ＜構造体２５～３１＞

粉末２５～３１を用いて、比較例１～７にかかる、構造体２５－Ａ～３１－Ａおよび構造体２５－Ｂ～３１－Ｂを、構造体１－Ａおよび構造体１－Ｂと同様にして作製し、焼成を行った。混合する粒子の種類に応じて焼成条件を変更したため、各構造体と粉末と焼成条件との対応を表６に示す。

[0105] 構造体２５～３１を用いて、実施例１と同様の評価を行い、その結果を表７および表８に示す。

[0106] これらの結果から、吸収体を添加しない原料粉末では、造形が困難であることが確認された。

[0107] 粒子Ａが酸化アルミニウム粒子、粒子Ｂが二酸化珪素の粒子の原料粉末において、式（１）～（４）すべてを満たしていると、空隙率が２０%以下、誘電正接が０．０１以下のセラミックス構造体を得ることができた。一方、式（４）を満たさない粉末は、空隙率が２０%を超え、低い誘電正接を実現することができず、Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）が４００を超える粉末３１は、造形もできなかった。

[0108]

[表2]

セラミックス粉末	吸収体粒子		無機粒子A				無機粒子B				平均粒子径の比率	熱伝導率の比
	成分	平均粒子径（μm）	成分	W(A)	D(A)	K(A)	成分	W(B)	D(B)	K(B)	D(A)/D(B)	K(A)/K(B)
粉末1	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末2	SiO	5.0	Al_2O_3	50.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	40.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末3	SiO	5.0	Al_2O_3	45.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	35.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末4	SiO	5.0	Al_2O_3	72.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	26.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末5	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	20.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末6	SiO	5.0	Al_2O_3	88.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	10.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末7	SiO	5.0	Al_2O_3	93.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	5.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末8	SiO	5.0	Al_2O_3	30.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	68.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末9	SiO	5.0	Al_2O_3	18.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	80.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末10	SiO	5.0	Al_2O_3	8.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	90.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末11	SiO	5.0	Al_2O_3	5.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	93.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末12	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	2.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	1.0	1.5	2.0	20.0
粉末13	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	70.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	50.0	1.5	1.4	20.0
粉末14	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	20.0	1.5	1.2	20.0
粉末15	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	60.0	30.0	非晶性SiO_2	20.0	1.2	1.5	50.0	20.0
粉末16	SiO	5.0	Al_2O_3	78.0	60.0	30.0	非晶性SiO_2	20.0	1.0	1.5	60.0	20.0
粉末17	SiO	5.0	Al_2O_3	88.0	80.0	30.0	非晶性SiO_2	10.0	0.2	1.5	400.0	20.0
粉末18	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	結晶性SiO_2	44.0	10.0	10.0	2.4	3.0
粉末19	SiO	5.0	結晶性SiO_2	54.0	24.0	10.0	$3Al_2O_3$・2SiO2	44.0	10.0	5.0	2.4	2.0
粉末20	ZrSi	5.0	Y_2O_3	54.0	24.0	11.4	結晶性SiO_2	44.0	10.0	10.0	2.4	1.1
粉末21	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	Y_2O_3	44.0	10.0	11.4	2.4	2.6
粉末22	AlN	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	Y_2O_3	44.0	10.0	11.4	2.4	2.6
粉末23	Tb_4O_7	5.0	ZrO_2・Y_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	10.0	1.5	2.4	2.4
粉末24	Tb_4O_7	25.0	Y_2O_3	95.0	72.0	11.4	結晶性SiO_2	3.0	0.5	10.0	140.0	1.1

[0109]

[表3]

セラミックス粉末	粉末の混合		
	装置	条件	吸収体粒子分散度
粉末1	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末2	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末3	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末4	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末5	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末6	V型混合機	26rpm, 15min	0.78
粉末7	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末8	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末9	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末10	V型混合機	26rpm, 15min	0.78
粉末11	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末12	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末13	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末14	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末15	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末16	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末17	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末18	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末19	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末20	ロッキングミキサー	60min	0.87
粉末21	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末22	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末23	ロッキングミキサー	120min	0.80
粉末24	ロッキングミキサー	60min	0.87

[0110] [表4]

セラミックス粉末	吸収体粒子		無機粒子A				無機粒子B				平均粒子径の比率	熱伝導率の比
	成分	平均粒子径（μm）	成分	W(A)	D(A)	K(A)	成分	W(B)	D(B)	K(B)	D(A)/D(B)	K(A)/K(B)
粉末25	未使用		Al_2O_3	55.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	45.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末26	SiO	5.0	Al_2O_3	95.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	3.0	10.0	1.5	2.4	20.0
粉末27	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末28	SiO	5.0	Al_2O_3	95.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	3.0	10.0	1.5	0.8	20.0
粉末29	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末30	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	24.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	30.0	1.5	0.8	20.0
粉末31	SiO	5.0	Al_2O_3	54.0	200.0	30.0	非晶性SiO_2	44.0	0.4	1.5	500	20.0

[0111] [表5]

セラミックス粉末	粉末の混合		
	装置	条件	吸収体粒子分散度
粉末25	V型混合機	26rpm, 15min	-
粉末26	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末27	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末28	V型混合機	26rpm, 15min	0.76
粉末29	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末30	V型混合機	26rpm, 15min	0.77
粉末31	V型混合機	26rpm, 15min	0.77

[0112]

[表6]

作製した構造体		用いた粉末	焼成条件
直径20.0mm×厚さ1.0mm 円柱	42.0mm×5.0mm×6.0mm直方体		
構造体1－A	構造体1－B	粉末1	1690℃、20min
構造体2－A	構造体2－B	粉末2	1690℃、20min
構造体3－A	構造体3－B	粉末3	1690℃、20min
構造体4－A	構造体4－B	粉末4	1690℃、20min
構造体5－A	構造体5－B	粉末5	1690℃、20min
構造体6－A	構造体6－B	粉末6	1690℃、20min
構造体7－A	構造体7－B	粉末7	1690℃、20min
構造体8－A	構造体8－B	粉末8	1690℃、20min
構造体9－A	構造体9－B	粉末9	1690℃、20min
構造体10－A	構造体10－B	粉末10	1690℃、20min
構造体11－A	構造体11－B	粉末11	1690℃、20min
構造体12－A	構造体12－B	粉末12	1690℃、20min
構造体13－A	構造体13－B	粉末13	1690℃、20min
構造体14－A	構造体14－B	粉末14	1690℃、20min
構造体15－A	構造体15－B	粉末15	1690℃、20min
構造体16－A	構造体16－B	粉末16	1690℃、20min
構造体17－A	構造体17－B	粉末17	1690℃、20min
構造体18－A	構造体18－B	粉末18	1690℃、20min
構造体19－A	構造体19－B	粉末19	1690℃、20min
構造体20－A	構造体20－B	粉末20	1690℃、20min
構造体21－A	構造体21－B	粉末21	1690℃、20min
構造体22－A	構造体22－B	粉末22	1690℃、20min
構造体23－A	構造体23－B	粉末23	1690℃、20min
構造体24－A	構造体24－B	粉末24	1690℃、20min
構造体25－A	構造体25－B	粉末25	1690℃、20min
構造体26－A	構造体26－B	粉末26	1690℃、20min
構造体27－A	構造体27－B	粉末27	1690℃、20min
構造体28－A	構造体28－B	粉末28	1690℃、20min
構造体29－A	構造体29－B	粉末29	1720℃、20min
構造体30－A	構造体30－B	粉末30	1740℃、20min
構造体31－A	構造体31－B	粉末31	1690℃、20min

[0113] [表7]

実施例・比較例	セラミックス構造体	空隙率		気孔率	誘電正接	
		ランク	測定値(%)	測定値(%)	ランク	測定値
実施例1	構造体1-A	A	3	1	A	0.002
実施例2	構造体2-A	A	2	1	A	0.001
実施例3	構造体3-A	A	2	1	A	0.001
実施例4	構造体4-A	A	7	2	A	0.003
実施例5	構造体5-A	A	9	2	A	0.004
実施例6	構造体6-A	B	14	3	B	0.007
実施例7	構造体7-A	C	17	4	C	0.008
実施例8	構造体8-A	A	3	1	A	0.002
実施例9	構造体9-A	A	2	1	A	0.001
実施例10	構造体10-A	A	2	1	A	0.001
実施例11	構造体11-A	A	1	1	A	0.001
実施例12	構造体12-A	A	7	2	A	0.003
実施例13	構造体13-A	A	9	2	A	0.004
実施例14	構造体14-A	B	13	3	B	0.006
実施例15	構造体15-A	A	4	1	A	0.002
実施例16	構造体16-A	A	4	1	A	0.002
実施例17	構造体17-A	A	4	1	A	0.002
実施例18	構造体18-A	A	9	2	A	0.004
実施例19	構造体19-A	B	14	2	B	0.007
実施例20	構造体20-A	C	15	4	C	0.008
実施例21	構造体21-A	B	13	4	B	0.006
実施例22	構造体22-A	B	13	4	B	0.006
実施例23	構造体23-A	B	13	1	B	0.006
実施例24	構造体24-A	C	19	5	C	0.009
比較例1	構造体25-A	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				
比較例2	構造体26-A	D	28	5	D	0.015
比較例3	構造体27-A	D	30	3	D	0.016
比較例4	構造体28-A	D	31	3	D	0.016
比較例5	構造体29-A	D	26	2	D	0.013
比較例6	構造体30-A	D	22	2	D	0.012
比較例7	構造体31-A	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				

[0114]

[表8]

実施例・比較例	セラミックス構造体	表面粗さ(Ra)		寸法安定性		曲げ強度
		ランク	測定値(μm)	ランク	測定値(%)	測定値(MPa)
実施例1	構造体1-B	A	7	A	5	100
実施例2	構造体2-B	A	7	A	9	95
実施例3	構造体3-B	A	8	B	13	92
実施例4	構造体4-B	A	7	A	4	90
実施例5	構造体5-B	A	8	A	3	92
実施例6	構造体6-B	A	7	A	6	88
実施例7	構造体7-B	A	6	A	5	82
実施例8	構造体8-B	A	7	A	6	103
実施例9	構造体9-B	A	6	A	9	102
実施例10	構造体10-B	A	7	B	14	104
実施例11	構造体11-B	A	7	C	18	105
実施例12	構造体12-B	A	8	A	5	97
実施例13	構造体13-B	A	7	A	6	96
実施例14	構造体14-B	A	7	A	7	96
実施例15	構造体15-B	A	7	A	6	102
実施例16	構造体16-B	B	15	A	5	101
実施例17	構造体17-B	C	26	A	7	100
実施例18	構造体18-B	A	7	A	6	98
実施例19	構造体19-B	A	8	A	7	100
実施例20	構造体20-B	C	23	A	8	45
実施例21	構造体21-B	A	6	A	7	47
実施例22	構造体22-B	C	24	A	8	45
実施例23	構造体23-B	C	27	C	19	42
実施例24	構造体24-B	C	30	C	19	40
比較例1	構造体25-B	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				
比較例2	構造体26-B	C	25	A	6	39
比較例3	構造体27-B	C	24	A	7	38
比較例4	構造体28-B	C	27	A	7	34
比較例5	構造体29-B	C	26	C	17	37
比較例6	構造体30-B	C	23	D	25	35
比較例7	構造体31-B	レーザー照射で粉末が溶融せず、造形不可				

[0115] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0116] 本願は、２０２１年１１月１２日提出の日本国特許出願特願２０２１－１８４８９４を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全て

をここに援用する。

符号の説明

[0117] １００　固化部

１０１　粉末

１０２　粉末層

１０３　未固化の粉末

１１０　造形物

１３０　基台

１５１　ステージ

１５２　ローラー

１８０　エネルギービーム源

１８１　スキャナ部

請求の範囲

[請求項1] レーザー光を照射して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、

無機化合物の粒子Ａと、

前記粒子Ａよりも熱伝導率が低い無機化合物の粒子Ｂと、

前記レーザー光に含まれる波長の光に対し、前記粒子Ａおよび前記粒子Ｂより高い吸収能を示す吸収体粒子と、

を含み、

前記粒子Ａの平均粒子径をＤ（Ａ）μｍ、前記粒子Ｂの平均粒子径をＤ（Ｂ）μｍとし、前記粉末における前記粒子Ａの質量分率をＷ（Ａ）重量％、前記粒子Ｂの質量分率をＷ（Ｂ）重量％としたとき、式（１）～式（４）を満たすことを特徴とする粉末。

５．０≦Ｗ（Ａ） 式（１）

５．０≦Ｗ（Ｂ） 式（２）

６０．０≦Ｗ（Ａ）＋Ｗ（Ｂ） 式（３）

１．２≦Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）≦４００ 式（４）

[請求項2] 前記Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）が、１．４以上１５０以下であることを特徴とする、請求項１に記載の粉末。

[請求項3] 前記Ｄ（Ａ）／Ｄ（Ｂ）が、１．４以上６０以下であることを特徴とする、請求項２に記載の粉末。

[請求項4] 前記粒子Ａの熱伝導率をＫ（Ａ）、前記粒子Ｂの熱伝導率をＫ（Ｂ）としたとき、Ｋ（Ａ）／Ｋ（Ｂ）が２．０以上５０．０以下であることを特徴とする、請求項１乃至３のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項5] 前記吸収体粒子のレーザー光に含まれる波長の光に対する吸収率が１０％以上であることを特徴とする、請求項１乃至４のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項6] 前記粒子Ａおよび粒子Ｂが、金属酸化物および／または半金属酸化物で構成されることを特徴とする、請求項１乃至５のいずれか一項に

記載の粉末。

[請求項7] 前記粒子Ａが、前記粒子Ｂを構成する組成物と共晶を成す組成物を含んでいることを特徴とする、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項8] 前記吸収体粒子が、前記粒子Ａまたは前記粒子Ｂに含まれる半金属元素または金属元素を含むことを特徴とする、請求項１乃至７のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項9] 前記粒子Ｂの融点が、前記粒子Ａの融点よりも低いことを特徴とする、請求項１乃至８のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項10] 前記Ｗ（Ｂ）が、１０．０［重量％］以上９０．０［重量％］以下であることを特徴とする、請求項９に記載の粉末。

[請求項11] 吸収体粒子の吸収能は、使用されるレーザー光に含まれる波長の光に対して、１０％以上であることを特徴とする、請求項１乃至１０のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項12] 前記吸収体粒子がSiO、TiO、Ti_2O_3、ZnO、アンチモンドープ酸価スズ（ＡＴＯ）、インジウムドープ酸価スズ（ＩＴＯ）、MnO、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、FeO、Fe_2O_3、Fe_3O_4、Cu_2O、CuO、Cr_2O_3、CrO_3、
NiO、V_2O_3、VO_2、V_2O_5、V_2O_4、Co_3O_4、CoO、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ZrN、ZrC、$ZrSi$、ＡｌＮからなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項１乃至１１のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項13] 前記吸収体粒子がSiOを含むことを特徴とする、請求項１２に記載の粉末。

[請求項14] 前記粒子Ｂの融点が１９００℃以下であることを特徴とする、請求項１乃至１３のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項15] 前記粒子Ａが酸化アルミニウムを含み、前記粒子Ｂが二酸化珪素を含み、前記吸収体粒子がSiOを含むことを特徴とする、請求項１乃

至１４のいずれか一項に記載の粉末。

補正された請求の範囲
[2023年3月10日(10.03.2023) 国際事務局受理]

［請求項1］ （補正後） 加熱して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、
第1無機化合物の粒子Aと、
第2無機化合物の粒子Bと、
を含み、
前記第2無機化合物の熱伝導率が、前記第1無機化合物の熱伝導率よりも低く、前記第2無機化合物の融点が、前記第1無機化合物の融点よりも低く、
前記粒子Bの粒子径が、前記粒子Aの粒子径よりも小さく、
前記粒子Aの平均粒子径をD(A)μm、前記粒子Bの平均粒子径をD(B)μmとし、前記粉末における前記粒子Aの質量分率をW(A)重量%、前記粒子Bの質量分率をW(B)重量%としたとき、式(1)～式(4)を満たすことを特徴とする粉末。
5.0≦W(A) 式(1)
5.0≦W(B) 式(2)
60.0≦W(A)＋W(B) 式(3)
D(A)／D(B)≦400 式(4)

［請求項2］ （補正後） 加熱して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、
第1無機化合物の粒子Aと、
第2無機化合物の粒子Bと、
を含み、
前記第2無機化合物の熱伝導率が、前記第1無機化合物の熱伝導率よりも低く、
前記第2無機化合物の比重が、前記第1無機化合物の比重よりも低く、
前記粒子Bの粒子径が、前記粒子Aの粒子径よりも小さく、
前記粒子Aの平均粒子径をD(A)μm、前記粒子Bの平均粒子径をD(B)μmとし、前記粉末における前記粒子Aの質量分率をW(A)重量%、前記粒子Bの質量分率をW(B)重量%としたとき、式(1)～式(4)を満たすことを特徴とする粉末。
5.0≦W(A) 式(1)
5.0≦W(B) 式(2)
60.0≦W(A)＋W(B) 式(3)
D(A)／D(B)≦400 式(4)

［請求項3］ （補正後） 加熱して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、

第1無機化合物の粒子Aと、
第2無機化合物の粒子Bと、
を含み、
前記第2無機化合物の熱伝導率が、前記第1無機化合物の熱伝導率よりも低く、
前記粒子Bの粒子径が、前記粒子Aの粒子径よりも小さく、
前記粒子Aの平均粒子径をD(A)μm、前記粒子Bの平均粒子径をD(B)μmとし、前記粉末における前記粒子Aの質量分率をW(A)重量%、前記粒子Bの質量分率をW(B)重量%としたとき、前記W(A)が前記W(B)よりも大きく、式(1)～式(4)を満たすことを特徴とする粉末。
5.0≦W(A) 式(1)
5.0≦W(B) 式(2)
60.0≦W(A)＋W(B) 式(3)
D(A)／D(B)≦400 式(4)

［請求項4］ (補正後) 加熱して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、
第1無機化合物の粒子Aと、
融点が1900℃以下である第2無機化合物の粒子Bと、
を含み、
前記第2無機化合物の熱伝導率が、前記第1無機化合物の熱伝導率よりも低く、
前記粒子Bの粒子径が、前記粒子Aの粒子径よりも小さく、
前記粒子Aの平均粒子径をD(A)μm、前記粒子Bの平均粒子径をD(B)μmとし、前記粉末における前記粒子Aの質量分率をW(A)重量%、前記粒子Bの質量分率をW(B)重量%としたとき、式(1)～式(4)を満たすことを特徴とする粉末。
5.0≦W(A) 式(1)
5.0≦W(B) 式(2)
60.0≦W(A)＋W(B) 式(3)
D(A)／D(B)≦400 式(4)

［請求項5］ (補正後) 加熱して造形を行う付加製造法に用いられる粉末であって、
第1無機化合物の粒子Aと、
第2無機化合物の粒子Bと、
を含み、
前記第1無機化合物は酸化アルミニウムであり、
前記第2無機化合物は二酸化珪素であり、
前記粒子Bの粒子径が、前記粒子Aの粒子径よりも小さく、
前記粒子Aの平均粒子径をD(A)μm、前記粒子Bの平均粒子

径をD(B)μmとし、前記粉末における前記粒子Aの質量分率をW(A)重量%、前記粒子Bの質量分率をW(B)重量%としたとき、式(1)～式(4)を満たすことを特徴とする粉末。

5.0≦W(A) 式(1)

5.0≦W(B) 式(2)

60.0≦W(A)＋W(B) 式(3)

D(A)／D(B)≦400 式(4)

[請求項6] (補正後) 前記D(A)／D(B)が、1.2以上であることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の粉末。

[請求項7] (補正後) 前記D(A)／D(B)が、150以下であることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の粉末。

[請求項8] (補正後) 前記D(A)／D(B)が、60以下であることを特徴とする、請求項1乃至7のいずれか1項に記載の粉末。

[請求項9] (補正後) 前記第1無機化合物の熱伝導率をK(A)、前記第2無機化合物の熱伝導率をK(B)としたとき、K(A)／K(B)が2.0以上50.0以下であることを特徴とする、請求項1乃至8のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項10] (補正後) 前記粒子Bは非晶性の前記第2無機化合物を含むことを特徴とする、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項11] (補正後) 前記第1無機化合物が、金属酸化物および／または半金属酸化物であり、前記第2無機化合物が、金属酸化物および／または半金属酸化物であることを特徴とする、請求項1乃至10のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項12] (補正後) 前記粒子Aが、前記粒子Bを構成する組成物と共晶を成す組成物を含んでいることを特徴とする、請求項1乃至11のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項13] (補正後) 前記粒子Bの融点が、前記粒子Aの融点よりも低いことを特徴とする、請求項1乃至12のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項14] (補正後) 前記W(B)が、10.0[重量%]以上90.0[重量%]以下であることを特徴とする、請求項1乃至13に記載の粉末。

[請求項15] (補正後) 前記粉末に照射される光に対し、前記粒子Aおよび前記粒子Bより高い吸収能を示す吸収体粒子を含むことを特徴とする、請求項1乃至14のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項16] (追加) 前記吸収体粒子が、前記粒子Aまたは前記粒子Bに含まれる半金属元素または金属元素と同じ元素を含むことを特徴とする、請求項15に記載の粉末。

[請求項17] (追加) 前記吸収体粒子の前記光に対する吸収率が10%以上であることを特徴とする、請求項15または16に記載の粉末。

[請求項18] (追加) 前記吸収体粒子がSiO、TiO、Ti_2O_3、ZnO、アンチモンドープ酸価スズ(ATO)、インジウムドープ酸価スズ(ITO)、MnO、M

nO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、FeO、Fe_2O_3、Fe_3O_4、Cu_2O、CuO、Cr_2O_3、CrO_3、NiO、V_2O_3、VO_2、V_2O_5、V_2O_4、Co_3O_4、CoO、Tb_4O_7、Pr_6O_{11}、ZrN、ZrC、ZrSi、AlNからなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項15乃至18のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項19] （追加） 前記吸収体粒子がSiOを含むことを特徴とする、請求項15乃至17のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項20] （追加） 前記粒子Bの融点が1900℃以下であることを特徴とする、請求項1乃至19のいずれか一項に記載の粉末。

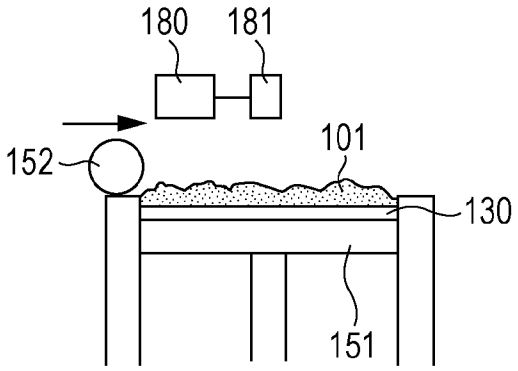
[請求項21] （追加） 前記粒子Aが酸化アルミニウムを含み、前記粒子Bが二酸化珪素を含むことを特徴とする、請求項1乃至20のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項22] （追加） 前記W（A）が前記W（B）よりも大きいことを特徴とする、請求項1乃至21のいずれか一項に記載の粉末。

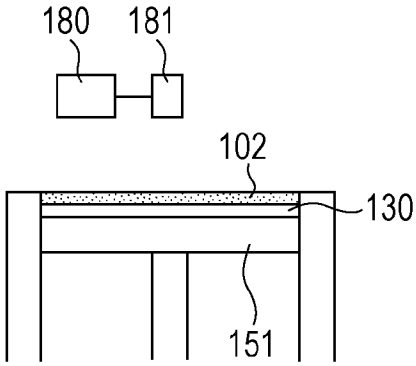
[請求項23] （追加） 請求項1乃至22のいずれか一項に記載の粉末を用いた粉末床溶融結合法によって造形する、セラミックス構造体の製造方法。

[請求項24] （追加） 請求項1乃至22のいずれか一項に記載の粉末にレーザー光を照射して加熱することによって造形する、セラミックス構造体の製造方法。

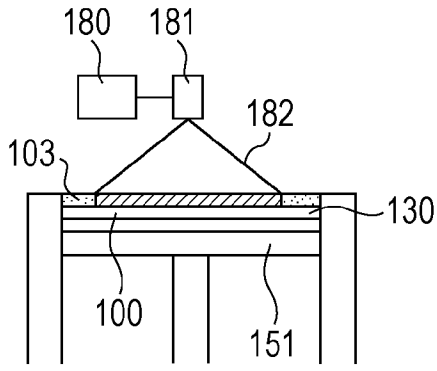
[図1A]


180
181
152
101
130
151

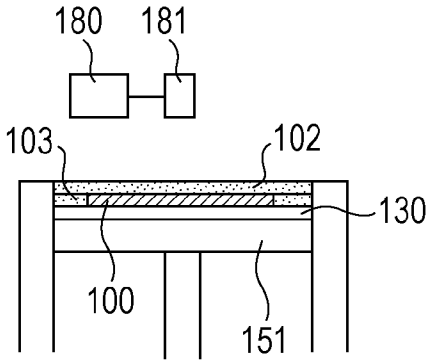
[図1B]


180
181
102
130
151

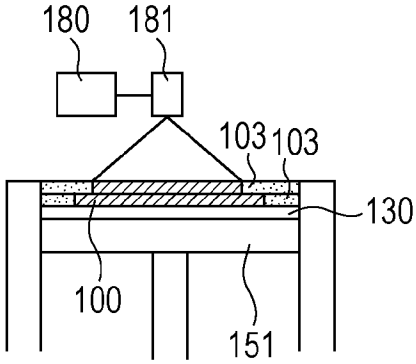
[図1C]


180
181
182
103
130
100
151

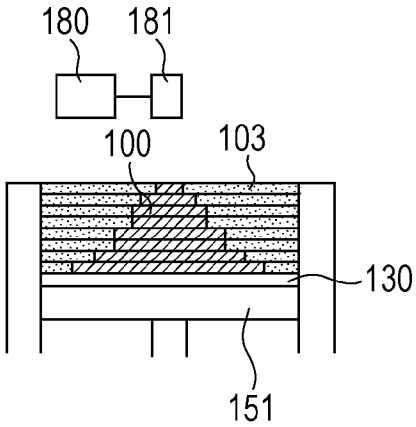
[図1D]


180
181
103
102
130
100
151

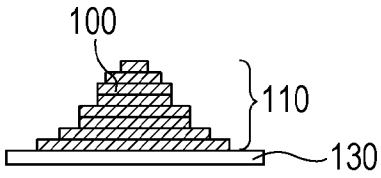
[図1E]


180
181
103
103
130
100
151

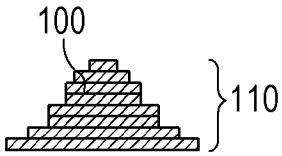
[図1F]


180
181
100
103
130
151

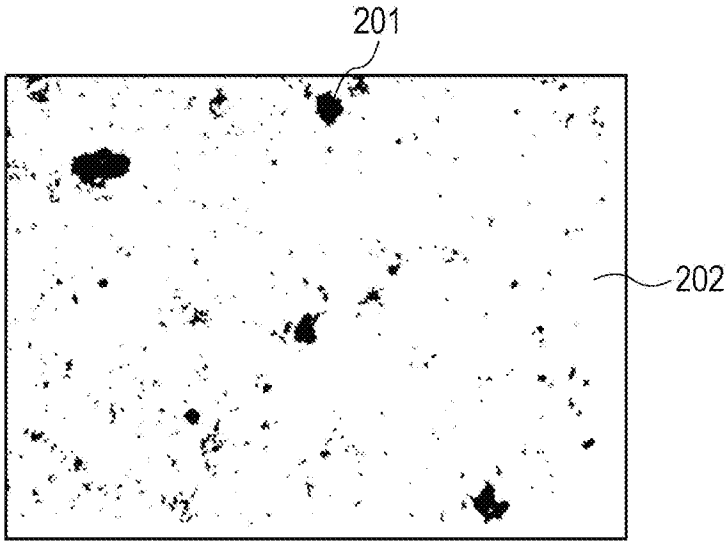
[図1G]



[図1H]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/041997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B28B 1/30(2006.01)i; ***B33Y 70/10***(2020.01)i
FI: B28B1/30; B33Y70/10

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)

B28B1/30; B33Y70/10

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-19051 A (CANON KK) 07 February 2019 (2019-02-07) paragraphs [0030], [0042]-[0049], [0099]-[0109]	1-12, 14
Y		13, 15
Y	WO 2020/129958 A1 (CANON KK) 25 June 2020 (2020-06-25) paragraph [0007]	13, 15
A	JP 2021-516293 A (HERAEUS ADDITIVE MANUFACTURING GMBH) 01 July 2021 (2021-07-01) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2021-66177 A (CANON KK) 30 April 2021 (2021-04-30) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2017-113952 A (FUJIMI INC) 29 June 2017 (2017-06-29) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2019-84823 A (CANON KK) 06 June 2019 (2019-06-06) entire text, all drawings	1-15

☐ 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
08 December 2022	**20 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2022/041997

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-19051 A	07 February 2019	US 2020/0140340 A1 paragraphs [0041], [0054]-[0061], [0103]-[0112] WO 2019/013334 A1 EP 3636403 A1 CN 110944814 A	
WO 2020/129958 A1	25 June 2020	US 2021/0292240 A1 paragraph [0007] EP 3885089 A1 CN 113195184 A JP 2020-100141 A	
JP 2021-516293 A	01 July 2021	US 2021/0114094 A1 whole document, whole drawing WO 2019/179680 A1 EP 3542925 A1 KR 10-2020-0101984 A CN 111801187 A	
JP 2021-66177 A	30 April 2021	US 2022/0227021 A1 whole document, whole drawing WO 2021/079909 A1 EP 4049989 A1	
JP 2017-113952 A	29 June 2017	US 2018/0369909 A1 whole document, whole drawing WO 2017/110829 A1 EP 3395782 A1	
JP 2019-84823 A	06 June 2019	US 2019/0135705 A1 whole document, whole drawing	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/041997

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B28B 1/30(2006.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i
FI: B28B1/30; B33Y70/10

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））

B28B1/30; B33Y70/10

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2019-19051 A (キヤノン株式会社) 07.02.2019 (2019-02-07) 段落[0030],[0042]-[0049],[0099]-[0109]	1-12,14
Y		13,15
Y	WO 2020/129958 A1 (キヤノン株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) [0007]	13,15
A	JP 2021-516293 A (ヘレウス　アディティブ　マニュファクチュアリング　ゲーエムベーハー) 01.07.2021 (2021-07-01) 全文,全図	1-15
A	JP 2021-66177 A (キヤノン株式会社) 30.04.2021 (2021-04-30) 全文,全図	1-15
A	JP 2017-113952 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 29.06.2017 (2017-06-29) 全文,全図	1-15
A	JP 2019-84823 A (キヤノン株式会社) 06.06.2019 (2019-06-06) 全文,全図	1-15

☐ 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
08.12.2022	20.12.2022

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）
田中　永一 4T 9539
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/JP2022/041997

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-19051 A	07.02.2019	US 2020/0140340 A1 [0041][0054]-[0061], [0103]-[0112] WO 2019/013334 A1 EP 3636403 A1 CN 110944814 A	
WO 2020/129958 A1	25.06.2020	US 2021/0292240 A1 [0007] EP 3885089 A1 CN 113195184 A JP 2020-100141 A	
JP 2021-516293 A	01.07.2021	US 2021/0114094 A1 whole document, whole drawing WO 2019/179680 A1 EP 3542925 A1 KR 10-2020-0101984 A CN 111801187 A	
JP 2021-66177 A	30.04.2021	US 2022/0227021 A1 whole document, whole drawing WO 2021/079909 A1 EP 4049989 A1	
JP 2017-113952 A	29.06.2017	US 2018/0369909 A1 whole document, whole drawing WO 2017/110829 A1 EP 3395782 A1	
JP 2019-84823 A	06.06.2019	US 2019/0135705 A1 whole document, whole drawing	