

(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
2022年12月1日(01.12.2022)



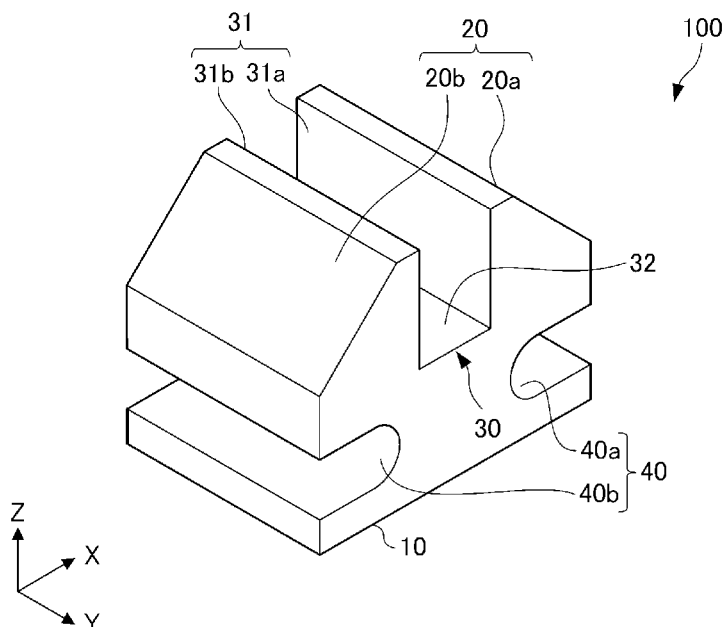
(10) 国際公開番号

WO 2022/250077 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/486 (2006.01) *C04B 35/645* (2006.01)
A61C 7/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021371
- (22) 国際出願日: 2022年5月25日(25.05.2022)
- (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 2021-089267 2021年5月27日(27.05.2021) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 下山 智隆 (SHIMOYAMA Tomotaka); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 藏本 泰式 (KURAMOTO Yasunori); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋 5 - 4 - 7 池袋トーセイビル 5 階 高岡 I P 特許事務所 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,

(54) Title: SINTERED BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ORTHODONTIC BRACKET

(54) 発明の名称: 焼結体及びその製造方法、並びに歯列矯正ブラケット



(57) Abstract: Provided is a sintered body having excellent mechanical strength and translucency, a method for manufacturing same, and an orthodontic bracket. This sintered body is characterized by comprising, as a matrix, zirconia that includes crystal particles having a cubic domain and a tetragonal domain and that is a solid solution of a stabilizing element and lanthanum, wherein the content of the stabilizing element is 1-6 mol%, the average torque strength is 1.00 kgf · cm or more, and the linear transmittance to visible light having a wavelength of 600 nm is 35% or more at a sample

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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

thickness of 1 mm.

(57) 要約: 優れた機械的強度及び透光性を兼備する、焼結体及びその製造方法、並びに歯列矯正ブラケットを提供する。立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する結晶粒子を含み、安定化元素及びランタンを固溶したジルコニアをマトリックスとし、前記安定化元素の含有量が1 mol%以上、6 mol%以下であり、平均トルク強度が1.00 kgf・cm以上であり、かつ、試料厚さ1 mmにおける、波長600 nmの可視光に対する直線透過率が35%以上であることを特徴とする焼結体。

明 細 書

発明の名称：

焼結体及びその製造方法、並びに歯列矯正ブラケット

技術分野

[0001] 本開示は焼結体及びその製造方法、並びに歯列矯正ブラケットに関する。

背景技術

[0002] ジルコニアを主成分とする焼結体であって透光性を有するもの（以下、「透光性ジルコニア焼結体」ともいう。）は、ガラスやアルミナよりも機械的強度に優れる。そのため、透光性ジルコニア焼結体は、光学特性のみならず機械的特性をも必要とする用途を目的とした素材として検討されている。

[0003] 例えば、特許文献１には歯科用材料や外装部材等に適した素材としての透光性ジルコニア焼結体が開示されている。該透光性ジルコニア焼結体は、３ｍｏｌ％のイットリアを含有するジルコニア焼結体であった。

[0004] 特許文献２には、歯科用材料、特に歯列矯正ブラケットに適した素材としての透光性ジルコニア焼結体が開示されている。該透光性ジルコニア焼結体は、８ｍｏｌ％のイットリアを含有するジルコニア焼結体であった。

[0005] 特許文献３には、安定化剤及びランタンをジルコニアに固溶させた透光性ジルコニア焼結体が開示されている。

[0006] 特許文献４には、研磨処理等の焼結後の処理を必須とすることなく、高い機械的強度を有する、安定化剤及びランタンをジルコニアに固溶させた透光性ジルコニア焼結体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００８－０５０２４７号公報

特許文献２：特開２００９－２６９８１２号公報

特許文献３：特開２０１７－１０５６８９号公報

特許文献４：特開２０２０－００１９８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献3及び4の透光性ジルコニア焼結体は、従来の透光性ジルコニア焼結体及び透光性アルミナと比べて透光性が高く、なおかつ、歯列矯正ブラケットに適用できる機械的強度を有していた。しかしながら、近年の歯列矯正ブラケットに対する更なる高強度化及び更なる審美性向上の要求から、透光性ジルコニア焼結体を含む歯列矯正ブラケットにおいては、より高い機械的強度及び透過性が求められてきた。

[0009] 本開示は、ランタンが固溶し、なおかつ、結晶粒子のドメイン構造が制御された透光性ジルコニア焼結体において、優れた機械的強度及び透光性を兼備する、焼結体及びその製造方法、並びに歯列矯正ブラケットの少なくともいずれかを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、焼結体及びその製造方法、並びに歯列矯正ブラケットについて検討した。その結果、特定の焼結条件で被焼結物の状態を制御することにより、優れた機械的強度及び透光性を兼備する焼結体及び歯列矯正ブラケットが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は特許請求の範囲の記載のとおりであり、本開示の要旨は以下のとおりである。

[1] 立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する結晶粒子を含み、安定化元素及びランタンを固溶したジルコニアをマトリックスとし、前記安定化元素の含有量が1mol%以上、6mol%以下であり、平均トルク強度が1,000kgf・cm以上であり、かつ、試料厚さ1mmにおける、波長600nmの可視光に対する直線透過率が35%以上であることを特徴とする焼結体。

[2] トルク強度の偏差が、0.30以下である、[1]に記載の焼結体。

[3] ランタン含有量が1mol%以上、10mol%以下である[1]又は[2]に記載の焼結体。

〔４〕前記安定化元素が、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも１種である〔１〕乃至〔３〕のいずれかに記載の焼結体。

〔５〕ランタン以外のランタノイド又は遷移金属の少なくとも１種を含む〔１〕乃至〔４〕のいずれかに記載の焼結体。

〔６〕ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る混合工程、得られた混合粉末を成形して成形体を得る成形工程、得られた成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して１６５０℃以上の焼結温度で焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、焼結温度から１０００℃までを１℃／min超の降温速度で降温する降温工程、を含むことを特徴とする〔１〕乃至〔５〕のいずれかに記載の焼結体の製造方法。

〔７〕前記外容器がカーボン製である、〔６〕に記載の焼結体の製造方法。

〔８〕〔１〕乃至〔５〕のいずれかに記載の焼結体を含む歯列矯正ブラケット。

〔９〕立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する結晶粒子を含み、安定化元素及びランタンを固溶したジルコニアをマトリックスとし、前記安定化元素の含有量が１mol％以上、６mol％以下である焼結体を含み、

平均トルク強度が１．００kgf・cm以上であり、かつ、１４０℃で７２時間の熱水処理後において、試料厚さ１mmにおける波長６００nmの可視光に対する直線透過率が１０％以上であることを特徴とする歯列矯正ブラケット。

〔１０〕トルク強度の偏差が、０．３０以下である、〔９〕に記載の歯列矯正ブラケット。

発明の効果

〔００１２〕 本開示により、優れた機械的強度及び透光性を兼備する、焼結体及びその製造方法、並びに歯列矯正ブラケットの少なくともいずれかを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]歯列矯正ブラケットの形状の一例を示す模式的な斜視図

[図2]歯列矯正ブラケットの形状の一例を示す模式的な平面図

[図3]図2の歯列矯正ブラケットを面(90)で切断した模式的な断面図

[図4]ワイヤスロット底面と歯肉側ワイヤスロット側面とが交差する角部に円弧状の曲面部分(R)を有する場合を示す図であって、角部近傍を拡大して示す拡大図

[図5]歯列矯正ブラケットにおいて、換算透過率の測定における測定試料の作製法の一例を説明するための模式的な側面図

[図6]歯列矯正ブラケットにおいて、換算透過率の測定における測定試料の作製法の一例を説明するための模式的な側面図

[図7]歯列矯正ブラケットの換算透過率を測定する際における、焼結体のアパチャー位置を説明するための、アパチャー位置近傍を拡大して示す拡大図

[図8]焼結工程における成形体の配置の一例を示す模式図

[図9]実施例1のXRDパターンの結果を示す図

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の焼結体について実施形態の一例を示しながら説明する。

[0015] 本実施形態の焼結体は焼結体中に単にランタン(La)を含むだけではなく、ジルコニアにランタンが固溶した焼結体(以下、「ランタン固溶ジルコニア焼結体」ともいう。)である。ランタンが固溶することで、焼結体の結晶粒子の組織構造が微細になる。

[0016] 本実施形態の焼結体において、ランタンがジルコニアに固溶していることは粉末X線回折(以下、「XRD」ともいう。)パターンから確認することができる。本実施形態の焼結体はCuK α 線($\lambda=0.15418\text{ nm}$)を線源とするXRD測定において、 $2\theta=30\pm2^\circ$ のピーク(以下、「メインピーク」ともいう。)を有する。メインピークは正方晶ジルコニアのXRDピーク($2\theta=30.0\pm2^\circ$)及び立方晶ジルコニアのXRDピーク($2\theta=29.6\pm2^\circ$)が重複したピークであり、なおかつ、焼結体のXRDパターンにおける回折強度が最も強いXRDピークである。メインピーク

から求められる格子定数 (L a t t i c e P a r a m e t e r) が、ランタンを固溶しない焼結体よりも大きいことから、本実施形態の焼結体においてランタンがジルコニアに固溶していることが確認できる。例えば、ランタン及び安定化元素として 3 m o l % のイットリウムを含有するランタン固溶ジルコニア焼結体である場合、その格子定数は、安定化元素として 3 m o l % のイットリウムのみを含有し、残部がジルコニアからなる焼結体の格子定数よりも大きくなる。格子定数が大きいことは、X R D パターンにおいてメインピークが低角側へシフトすることから確認できる。

[0017] さらに、本実施形態の焼結体は、ランタンとジルコニウムとからなる複合酸化物及びランタン酸化物（以下、「ランタン酸化物等」ともいう。）を実質的に含有しないことが好ましい。ランタン酸化物等を含まないことで、本実施形態の焼結体が、より透光性の高い焼結体となる。ランタン酸化物等を含まないことは、本実施形態の焼結体の X R D パターンにおいて、ジルコニアの X R D ピーク以外に相当する X R D ピークを有さないことから確認することができる。ランタン酸化物等としては $L a_2 Z r_2 O_7$ 及び $L a_2 O_3$ を例示することができる。

[0018] 本実施形態の焼結体のランタン含有量は 1 m o l % 以上であることが好ましい。ランタンを 2 m o l % 以上含有することで、結晶粒子中のドメインが微細になりやすい。ランタン含有量 (m o l %) は、焼結体中のジルコニア、酸化物換算した安定化元素及び酸化物換算したランタン ($L a_2 O_3$) の合計に対する、酸化物換算したランタンのモル割合である。例えば、安定化元素としてイットリウムを含む場合、ランタンの含有量 [m o l %] は、 $\{L a_2 O_3 [m o l] / (Y_2 O_3 + L a_2 O_3 + Z r O_2) [m o l]\} \times 100$ として求めればよい。

[0019] ジルコニアに全てのランタンを固溶させるため、焼結体のランタンの含有量は 10 m o l % 以下であることが好ましい。また、ランタン含有量としては、1 m o l % 以上、2 m o l % 以上、又は、3 m o l % 以上であることが好ましい。また、10 m o l % 以下、7 m o l % 以下、又は、6.5 m o l

%以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、例えば、ランタン含有量として、1 mol %以上、10 mol %以下、更には1 mol %以上、7 mol %以下、また更には2 mol %以上、10 mol %以下、また更には2 mol %以上、7 mol %以下、また更には2 mol %以上、6.5 mol %以下、また更には3 mol %以上、6.5 mol %以下を挙げることができる。

[0020] 本実施形態の焼結体はランタン以外のランタノイド系希土類元素を含まないことが好ましい。ランタン以外のランタノイド系希土類元素として、例えば、ユーロピウム (Eu)、ガドリウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロジウム (Dy)、ホロニウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb) 及びルテチウム (Lu) を挙げることができる。本実施形態の焼結体はランタン以外のランタノイド系希土類元素を含まないことが好ましいが、組成分析の測定誤差を考慮すると本実施形態の焼結体におけるランタン以外のランタノイド系希土類元素の含有量は0.6 mol %以下であることが例示できる。

[0021] 本実施形態の焼結体は、安定化元素を含む。安定化元素はジルコニア中に固溶する。ランタン及び安定化元素がジルコニアに固溶することで、室温等の低温環境下においても、焼結体の結晶粒子 (Crystal Grain) が立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを含んだ状態となる。

[0022] 安定化元素は、ジルコニアを安定化させる機能を有する元素である。安定化元素は、例えば、イットリウム (Y)、スカンジウム (Sc)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、及びセリウム (Ce) からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、カルシウム、マグネシウム及びイットリウムの群から選ばれる少なくとも1種、更にはイットリウムであること、がより好ましい。

[0023] 本実施形態の焼結体に含まれる安定化元素の含有量は、ジルコニアを部分安定化させるため、1 mol %以上6 mol %以下である。安定化元素の含有量としては、1 mol %以上、又は、2 mol %以上であることが好まし

い。また、6 mol%以下、5 mol%以下、4.9 mol%以下、又は、4 mol%以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、安定化元素の含有量としては、例えば、2 mol%以上であることが好ましく、また、5 mol%以下、4.9 mol%以下又は4 mol%以下であること、が好ましい。安定化元素の含有量は、2 mol%以上であることが好ましく、また、5 mol%以下、4.9 mol%以下又は4 mol%以下であること、が好ましい。

なお、安定化元素の含有量 (mol%) は、焼結体中のジルコニア、それぞれ酸化物換算した、安定化元素及びランタン (La_2O_3) の合計に対する、安定化元素のモル割合である。安定化元素としてイットリウムを含む場合、安定化元素含有量 [mol%] は、 $\{ (\text{Y}_2\text{O}_3) [\text{mol}] / (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{mol}] \} \times 100$ として求めればよい。

[0024] 本実施形態の焼結体は、いわゆるジルコニア焼結体であり、ジルコニアをマトリックス（主成分）とする焼結体である。そのため、本実施形態の焼結体に含まれる安定化元素及びランタンの合計含有量は50 mol%未満であればよく、20 mol%以下又は10 mol%以下であり、また、1 mol%以上又は2 mol%以上であること、が好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。本実施形態の焼結体のジルコニア含有量は50 mol%超、60 mol%以上、80 mol%以上、83 mol%超、又は90 mol%以上、であることが好ましい。

[0025] 本実施形態の焼結体はアルミナ (Al_2O_3) を含んでいてもよい。アルミナを含有することで、特に強度が高い焼結体における透光性が高くなりやすい。本実施形態の焼結体がアルミナを含む場合、アルミナ含有量は100質量ppm以上、又は、200質量ppm以上であり、また、2000質量ppm以下、又は、1000質量ppm以下であること、が好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、アルミナ含有量は、例えば、100質量ppm以上2000質量ppm以下、更には200質量ppm以上1000質量ppm以下であることが好ましい。アルミナの含有

量（質量 ppm）は、焼結体中のジルコニア、それぞれ酸化物換算した安定化元素、ランタン（ La_2O_3 ）及び酸化物換算したアルミニウム（ Al_2O_3 ）の合計質量に対する、酸化物換算したアルミニウム（ Al_2O_3 ）の質量割合である。アルミナ及びランタンを含み、安定化元素としてイットリウムを含む場合、アルミナの含有量〔質量 ppm〕は、 $\{\text{Al}_2\text{O}_3 [\text{g}] / (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{g}]\} \times 1000000$ として求めればよい。

[0026] 本実施形態の焼結体は上記の組成を有するが、不可避不純物は含んでもよい。不可避不純物としては、ハフニア（ HfO_2 ）が挙げられる。なお、本実施形態における理論密度、安定化元素や添加成分などの含有量など、組成に関連した値の算出において、不可避不純物であるハフニア（ HfO_2 ）はジルコニア（ ZrO_2 ）とみなして計算すればよい。

[0027] 本実施形態の焼結体の好ましい組成として以下のモル組成を挙げることができる。

ジルコニア : 90 mol%以上、95 mol%以下
 安定化元素 : 2 mol%以上、5 mol%以下
 ランタン : 2 mol%以上、6.5 mol%以下

[0028] 本実施形態の焼結体の特に好ましい組成として以下のモル組成を挙げることができる。

ジルコニア : 92 mol%以上、94 mol%以下
 安定化元素 : 2 mol%以上、4 mol%以下
 ランタン : 3 mol%以上、5 mol%以下

[0029] 上記組成における安定化元素はイットリウムであることが好ましい。

[0030] 本実施形態の焼結体は、結晶粒子中に立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する。結晶粒子中に立方晶ドメインと正方晶ドメインとが含まれることで、透光性が高いだけでなく、強度が高くなる。本実施形態において、ドメインとは、結晶粒子中の結晶子（Crystal lite）又は結晶子の集合体の少なくともいずれかであって、同一の結晶構造が連続した部分である

。また、立方晶ドメインとは結晶構造が立方晶蛍石型構造であるドメイン、及び、正方晶ドメインとは結晶構造が正方晶蛍石型構造であるドメインである。本実施形態の焼結体が、その結晶粒子中に立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有することは、XRDパターンのリートベルト解析により確認することができる。すなわち、XRDパターンのリートベルト解析により、焼結体が立方晶と正方晶とを含むことが確認できる。なおかつ、リートベルト解析により算出される立方晶と正方晶のそれぞれの結晶子径が、結晶粒子径よりも小さいことから、結晶粒子中に立方晶ドメインと正方晶ドメインを含むことを確認することができる。なお、焼結体が結晶粒子中に立方晶ドメインと正方晶ドメインを含むことの確認は、後述の平均結晶子径が、平均結晶粒子径よりも小さいことを確認すればよい。本実施形態の焼結体は、立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する結晶粒子を含み、立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する結晶粒子からなることが好ましい。このように、本実施形態の焼結体は、少なくとも、結晶構造の異なる結晶子からなるドメインを含む結晶粒子を有する。そのため、本実施形態の焼結体は、結晶構造が立方晶ジルコニアのみからなる結晶粒子と、結晶構造が正方晶ジルコニアのみからなる結晶粒子と、から構成される焼結体とは異なる。

[0031] 本実施形態の焼結体は上記のドメインを含むため、その結晶構造は立方晶蛍石型構造及び正方晶蛍石型構造を含む。さらに、本実施形態の焼結体は、単斜晶を実質的に含まないことが好ましい。ここで、単斜晶を実質的に含まないとは、XRDパターンにおいて単斜晶のXRDピークが確認されないことが挙げられる。

[0032] 立方晶ドメイン及び正方晶ドメインのランタン濃度は同じであってもよいが、本実施形態の焼結体において、結晶粒子中の立方晶ドメイン及び正方晶ドメインは、それぞれのランタン濃度が異なってもよく、さらには立方晶ドメインのランタン濃度が正方晶ドメインのランタン濃度よりも高くなっているもよい。本実施形態において各ドメイン中のランタン濃度は透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」ともいう。）観察における組成分析により観察

することができる。

[0033] 本実施形態の焼結体は、メインピークの半値幅（以下、「FWHM」ともいう。）から算出される平均結晶子径（Average Crystallite Size；以下、単に「平均結晶子径」ともいう。）が255nm以下であることが好ましい。本実施形態において平均結晶子径は、立方晶の結晶子及び正方晶の結晶子を区別することなく算出されるものである。平均結晶子径が250nm以下、更には200nm以下、また更には150nm以下、また更には130nm以下であることで透光性が高くなりやすい。さらに、平均結晶子径が100nm以下、更には60nm以下、また更には50nm以下、また更には30nm以下であることで、光散乱がより抑制される。これにより焼結体の透光性がより高くなる。

[0034] 平均結晶子径は小さいことが好ましいが、本実施形態の焼結体においては、2nm以上、更には5nm以上、また更には10nm以上、また更には15nm以上であることが挙げられる。

[0035] 平均結晶子径が255nm以下であることは、本実施形態の焼結体のXRDパターンにおいてFWHMが 0.1536° 以上であることをもって確認することができる。そのため、本実施形態の焼結体はFWHMが 0.1536° 以上であることが好ましい。FWHMが大きくなるほど、平均結晶子径が小さくなる。例えば、FWHMは、平均結晶子径が250nm以下の場合には 0.154° 以上、200nm以下の場合には 0.1635° 以上、150nm以下の場合には 0.178° 以上、130nm以下の場合には 0.187° 以上、及び、100nm以下の場合には 0.25° 以上となる。FWHMは 0.3° 以上、更には 0.4° 以上であることが好ましい。一方、結晶性が高くなるほどXRDピークのFWHMは小さくなるが、通常のXRD測定において測定できるFWHMは 40° 程度までである。本実施形態の焼結体のメインピークのFWHMとして 1° 以下、更には 0.7° 以下であることが挙げられる。

[0036] 本実施形態におけるXRDパターンはCuK α 線を線源として測定され、

測定条件として、以下の条件が挙げられる。

加速電流・電圧 : 40 mA・40 kV
線源 : Cu K α 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)
測定モード : ステップスキャン
スキャン条件 : 0.04° / 秒
測定範囲 : $2\theta = 20^\circ$ から 80°
発散スリット : 0.5 deg
散乱スリット : 0.5 deg
受光スリット : 0.3 mm
検出器 : シンチレーションカウンター

[0037] XRDパターンは、一般的な粉末X線回折装置（例えば、Ultima I I、リガク社製）を使用して測定することができる。また、結晶性のXRDピークは、一般的な解析ソフト（例えば、JADE 7、MID社製）を使用したXRDパターンの解析においてピークトップの 2θ が特定され検出されるピークである。XRDパターンの解析条件として、以下の条件が挙げられる。

フィッティング条件 : 自動、バックグラウンドを精密化分散型擬Voigt関数（ピーク形状）

バックグラウンド除去方法 : フィッティング方式
K α 2 除去方法 : K α 1 / K α 2 比 = 0.497
平滑化方法 : B-Spline曲線
平滑化条件 : 二次微分法、 σ カット値 = 3、 χ 閾値 = 1.5

[0038] なお、本実施形態の焼結体の結晶粒子中に含まれる、立方晶及び正方晶それぞれの結晶子径は、本実施形態の焼結体のXRDパターンのリートベルト解析により求めることができる。すなわち、リートベルト解析により、焼結体のXRDパターンを、立方晶に起因するXRDピーク及び正方晶に起因す

るXRDピークに分離する。分離後の各結晶構造のXRDピークの半値幅を求め、得られた半値幅から以下のシェラー式によって結晶子径を求めればよい。

[0039]
$$D = K \times \lambda / ((\beta - B) \times \cos \theta)$$

上記式において、Dは各結晶の結晶子径 (nm)、Kはシェラー定数 (1.0)、 λ はCuK α の波長 (0.15418 nm)、 β は半値幅 (°)、Bは装置定数 (0.1177°)、及び、 θ はXRDピークの回折角 (°)である。半値幅を求める際のXRDピークは、正方晶が $2\theta = 30.0 \pm 2^\circ$ のXRDピーク、及び、立方晶が $2\theta = 29.6 \pm 2^\circ$ のXRDピークである。

[0040] 本実施形態の焼結体の平均結晶粒子径 (Average Crystal Grain Size) は、 $20 \mu\text{m}$ 以上、又は、 $30 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、 $100 \mu\text{m}$ 以下、 $90 \mu\text{m}$ 以下、又は、 $60 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、焼結体の平均結晶粒子径は、例えば、 $20 \mu\text{m}$ 以上、 $100 \mu\text{m}$ 以下、 $30 \mu\text{m}$ 以上、 $90 \mu\text{m}$ 以下、更には $30 \mu\text{m}$ 以上、 $60 \mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。平均結晶粒子径がこの範囲であることで透光性が高い焼結体となる。本実施形態において、平均結晶粒子径はプラニメトリック法により測定することができる。

[0041] 本実施形態の焼結体は密度が高いことが好ましい。安定化元素及びランタンの量により、密度は異なる。本実施形態の焼結体の密度は、 6.0 g/cm^3 以上 6.2 g/cm^3 以下、更には 6.0 g/cm^3 以上 6.12 g/cm^3 以下を例示することができる。

[0042] 本実施形態の焼結体は、表面の算術平均粗さ (以下、「Ra」ともいう。) が、 20 nm 以上、又は、 25 nm 以上であることが好ましい。また、 60 nm 以下、又は、 45 nm 以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、表面の算術平均粗さは、例えば、 20 nm 以上 60 nm 以下であり、 25 nm 以上 45 nm 以下であること

が好ましい。R_aが60nmを超えると機械的強度、特に破断強度が低くなる。R_aは小さいほど好ましいが、研磨処理等を施した場合であっても焼結体のR_aは20nm程度である。

[0043] 本実施形態の焼結体は、表面の最大高さ（以下、「R_z」ともいう。）が、100nm以上、又は、300nm以上であることが好ましい。また、1000nm以下、又は、900nm以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、表面の最大高さは、例えば、100nm以上1000nm以下であることが挙げられ、300nm以上900nm以下であることが好ましい。

[0044] 本実施形態の焼結体は、表面の二乗平均平方根高さ（以下、「R_q」ともいう。）が、10nm以上、又は、20nm以上であることが好ましい。また、100nm以下、又は、50nm以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、表面の二乗平均平方根高さは、例えば、10nm以上100nm以下であることが挙げられ、20nm以上50nm以下であることが好ましい。

[0045] 本実施形態において、R_a、R_z及びR_qはJIS B 0601に準じた方法により測定することができる。

[0046] 本実施形態の焼結体は、その表面に研磨痕を有さないことが好ましい。通常、焼結直後の焼結体はその表面（「焼肌面」ともいう。）が粗いため、研磨等の後処理を施すことで表面を平滑化する。しかしながら、後処理により焼結体の表面に研磨痕が生じる。研磨痕は研磨に伴い発生し、例えば、規則的な筋状模様を挙げることができる。これに対し、本実施形態の焼結体は、焼結後の状態で実用的な平滑性を有することが好ましく、この場合、研磨痕を有せずに上記のR_a、R_z及びR_qを満たす。研磨痕は焼結体の表面をSEM観察することで確認することができる。

[0047] 本実施形態の焼結体は高い透光性（Translucency）を有する。本実施形態の焼結体は、試料厚さ1mmにおける、波長600nmの可視光に対する直線透過率が35%以上である。直線透過率が高ければ、より透

明性 (Transparency) が高い焼結体となるため好ましい。本実施形態の焼結体の試料厚さ 1 mm における、波長 600 nm の可視光に対する直線透過率は 40% 以上であることが好ましく、45% 以上であることがより好ましい。直線透過率は、50% 以下、更には 48% 以下であることが例示できる。

[0048] 本実施形態の焼結体は、これを本実施形態の焼結体からなる歯列矯正ブラケット（以下、「ブラケット」ともいう。）として使用した場合、更には、ブラケットとして長期間歯列に装着した場合であっても、透光性に由来する審美性が違和感のないものであることが好ましい。

以下、図面を参照しながら、本実施形態の焼結体からなるブラケットについて説明する。なお、以下の図面においては、各構成をわかり易くするために、実際の構造と各構造における縮尺及び数等を異ならせる場合がある。

[0049] また、図面においては、適宜 3 次元直交座標系として XYZ 座標系を示す。XYZ 座標系において、Y 軸方向はワイヤスロットの奥行方向とする。X 軸方向はワイヤスロットの幅方向とする。Z 軸方向は、X 軸方向と Y 軸方向との両方と直交する方向とする。X 軸方向、Y 軸方向、及び Z 軸方向のいずれにおいても、図中に示す矢印が指す側を＋側、反対側を－側とする。

[0050] また、以下の説明においては、X 軸方向の正の側（＋X 側）を「歯肉側」と呼び、X 軸方向の負の側（－X 側）を「咬合側」と呼ぶ。さらに、Z 軸方向の正の側（＋Z 側）を「唇・頬側」と呼び、Z 軸方向の負の側（－Z 側）を「歯面側」と呼ぶ。

さらに、以下の説明においては、ブラケットの各構成の形状、構造等は特に限定されず、あらゆる公知のブラケットにおける各構成の形状、構造等を用いることができる。

[0051] 図 1 は、歯列矯正ブラケットの形状の一例を示す模式的な斜視図である。

図 1 に示すように、本実施形態の歯列矯正ブラケット (100) は、歯冠へ装着されるベース (10) 上に、歯肉側－咬合側方向に対向する一対の側壁部 (20) 及び側壁部 (20) 間にアーチワイヤを保持するためのワイヤ

スロット（３０）を備える。

[0052] 側壁部（２０）は、歯肉側側壁部（２０ａ）及び咬合側側壁部（２０ｂ）を有する。さらに側壁部（２０）は、歯肉側－咬合側方向に対向する一対の凹部（４０）を有する。凹部（４０）は、歯肉側凹部（４０ａ）及び咬合側凹部（４０ｂ）を有する。

[0053] ワイヤスロット（３０）は、歯肉側－咬合側方向に対向する一対のワイヤスロット側面（３１）及びワイヤスロット底面（３２）を有する。ワイヤスロット側面（３１）は、歯肉側ワイヤスロット側面（３１ａ）及び咬合側ワイヤスロット側面（３１ｂ）を有する。

[0054] 図２は、歯列矯正ブラケットの形状の一例を示す模式的な平面図である。面（９０）は、ワイヤスロット奥行方向に直交し、ワイヤスロット奥行幅を二等分する面である。図３は、図２の歯列矯正ブラケットを面（９０）で切断した断面図である。

[0055] 図３に示すように、本実施形態においてインアウト寸法（以下、「 I/O 」ともいう。）とは、ワイヤスロット奥行方向に直交し、ワイヤスロット奥行幅を二等分する面での歯列矯正ブラケット断面視において、ワイヤスロット（３０）を歯肉側－咬合側に２等分する線上の、ワイヤスロット底面（３２）とベース（１０）の歯面側の面との距離（ $d1$ ）をいう。

[0056] 図３に示すように、本実施形態において歯肉側側壁厚とは、ワイヤスロット奥行方向に直交し、ワイヤスロット奥行幅を二等分する面での歯列矯正ブラケット断面視において、ワイヤスロット底面（３２）と歯肉側ワイヤスロット側面（３１ａ）とが交差する角部を点Ａ、最も咬合側にある歯肉側凹部（４０ａ）の縁部を点Ｂ、点Ａを通りワイヤスロット（３０）を歯肉側－咬合側に２等分する線に平行な直線と、点Ｂを通り該直線に垂直な垂線と、の交点を点Ｃ、とした場合に、点Ｂと点Ｃとの距離（ $d2$ ）をいう。

[0057] 図４は、ワイヤスロット底面と歯肉側ワイヤスロット側面とが交差する角部に円弧状の曲面部分（Ｒ）を有する場合を示す図であって、角部近傍を拡大して示す拡大図である。

図4に示すように、本実施形態における歯列矯正ブラケット（100）は、ワイヤスロット底面（32）と歯肉側ワイヤスロット側面（31a）とが交差する角部に円弧状の曲面部分（R）を有する場合がある。換言すれば、ワイヤスロット底面（32）及び歯肉側ワイヤスロット側面（31a）は、平面部分（P1）と円弧状の曲面部分（R1）とを有する場合がある。この場合、ワイヤスロット底面（32）と歯肉側ワイヤスロット側面（31a）とが交差する角部である上記点Aは、ワイヤスロット歯肉側面（31a）における平面部分（P1）と曲面部分（R1）との境界点をいう。

[0058] 本実施形態の焼結体からなるブラケットの透光性に由来する審美性は、例えば、140℃で72時間の熱水処理後のワイヤスロット部の直線透過率を、試料厚み1mmに換算した値（以下、「換算透過率」ともいう。）により評価することができる。

図5及び図6は、歯列矯正ブラケットにおいて、換算透過率の測定における測定試料の作製法の一例を説明するための模式的な側面図である。

ブラケットにおける、換算透過率の測定における測定試料は、図5又は図6に示す一点鎖枠の領域（Q）が含まれるように切削して取り出されたものである。

[0059] 図5に示す領域（Q）は、寸法（q1）、寸法（q2）、寸法（q3）及び寸法（q4）を備える。

寸法（q1）は、ワイヤスロット底面（32）から歯面側方向に向かって、0.1mm以上であり、0.3mm以上であることが好ましい。また、3mm以下、2mm以下、又は、1mm以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、寸法（q1）は、ワイヤスロット底面（32）から歯面側方向に向かって、例えば、0.1mm以上3mm以下、好ましくは0.1mm以上2mm以下、より好ましくは0.3mm以上1mm以下の寸法を有する。

寸法（q2）は、ワイヤスロット底面（32）から唇・頬側方向に向かって、0.1mm以上、又は、0.3mm以上であることが好ましい。また、

3 mm以下、2 mm以下、又は、1 mm以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、寸法（q 2）は、ワイヤスロット底面（3 2）から唇・頬側方向に向かって、例えば、0. 1 mm以上3 mm以下、好ましくは0. 1 mm以上2 mm以下、より好ましくは0. 3 mm以上1 mm以下の寸法を有する。

寸法（q 3）は、ワイヤスロット底面（3 2）と歯肉側ワイヤスロット側面（3 1 a）とが交差する角部から歯面側方向に向かって、0. 1 mm以上、又は、0. 3 mm以上であることが好ましい。また、3 mm以下、2 mm以下、又は、1 mm以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、寸法（q 3）は、ワイヤスロット底面（3 2）と歯肉側ワイヤスロット側面（3 1 a）とが交差する角部から歯面側方向に向かって、例えば、0. 1 mm以上3 mm以下、好ましくは0. 1 mm以上2 mm以下、より好ましくは0. 3 mm以上1 mm以下の寸法を有する。

寸法（q 4）は、ワイヤスロット底面（3 2）と咬合側ワイヤスロット側面（3 1 b）とが交差する角部から咬合側方向に向かって、0. 1 mm以上、又は、0. 3 mm以上であることが好ましい。また、3 mm以下、2 mm以下、又は、1 mm以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、寸法（q 4）は、ワイヤスロット底面（3 2）と咬合側ワイヤスロット側面（3 1 b）とが交差する角部から咬合側方向に向かって、例えば、0. 1 mm以上3 mm以下、好ましくは0. 1 mm以上2 mm以下、より好ましくは0. 3 mm以上1 mm以下の寸法を有する。

なお、領域（Q）におけるワイヤスロット（3 0）の奥行方向の寸法（図示していない）は特に制限されず、例えば、歯列矯正ブラケット（1 0 0）のワイヤスロット（3 0）幅と同じ寸法であってもよい。

[0060] 領域（Q）は上記の寸法を有していればよいが、領域（Q）としては、直線透過率の測定精度の観点から、入射光が側壁部の一部によって散乱するこ

とを防止するため、図6に示すように、上記寸法（ q_1 ）のみを有するもの、すなわち、 $q_1 > 0$ 、かつ、 $q_2 = q_3 = q_4 = 0$ であるもの、が好ましい。例えば上記で取り出した領域（Q）を含む試料をさらに切削して、 $q_1 > 0$ 、かつ、 $q_2 = q_3 = q_4 = 0$ の測定試料としてもよい。

換算透過率の測定における測定試料は、表面粗さ $R_a \leq 0.02 \mu m$ とすればよい。

[0061] 換算透過率の測定における直線透過率は、一般的な顕微分光光度計（例えば、MSV-370、日本分光社製）を用いて、上記の換算透過率の測定における測定試料のワイヤスロット底面と対向する面（以下、「接着面」ともいう）に入射光を照射し、ワイヤスロット底面から透過光が得られるようにアパチャー位置を調整して、測定することができる。アパチャー位置とは、換算透過率の測定において直線光を透過させる面積範囲をいう。図7は、歯列矯正ブラケットの換算透過率を測定する際における、焼結体のアパチャー位置を説明するための、アパチャー位置近傍を拡大して示す拡大図である。図7に示すように、アパチャー（200）位置は、焼結体（102）のワイヤスロット底面（32）内に位置する。

測定の条件として以下の条件が挙げられる。

光源	: ハロゲンランプ
測定波長	: $600 nm$
アパチャーサイズ	: $400 \times 100 \mu m$ （ $100 \mu m$ はワイヤスロット底面の幅方向）
光透過方向	: 接着面（研磨仕上げ）からワイヤスロット底面方向（無加工）
測定箇所数	: 5箇所

[0062] 本実施形態において、ブラケットの換算透過率は、上記の換算透過率の測定における測定試料について直線透過率を測定し、以下の式（1）により、試料厚さ $1 mm$ における直線透過率に換算することで得ることができる。例えば、厚さ $x mm$ （例えば、 x は0.1以上3以下、好ましくは x が0.2

以上 2 以下、より好ましくは x が 0.3 以上 1 以下、更に好ましくは x が 0.3 以上 0.5 以下) の試料における直線透過率を測定し、式 (1) を用いて、厚さ 1 mm の試料における換算透過率を算出することができる。

$$T_1 = (T_x \times 0.01)^{(1/x)} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots (1)$$

T_1 : 換算透過率 [%]

T_x : 試料厚さ x mm における直線透過率の測定値 [%]

x : 測定試料厚さ [mm]

[0063] 測定試料は、エージング処理を施したものであればよい。エージング処理は、表面粗さを $R_a \leq 0.02 \mu m$ とした後、純水及び試料をステンレス製の耐圧容器に入れ、さらにこれをオートクレーブ内に入れ、 $140^\circ C$ で 72 時間保持する処理、であればよい。

[0064] 換算透過率は、10%以上、12%以上又は14%以上であることが好ましく、また、25%以下又は18%以下であることが好ましい。

[0065] なお、本実施形態の焼結体からなるブラケットの換算透過率の測定において、ワイヤスロット底面は、平面部分を意味しており、例えば底面の形状の一部に円弧状の曲面部分を有する場合、曲面部分はワイヤスロット底面に含まれない。

[0066] 本実施形態の焼結体は高い強度を有する。本実施形態の焼結体からなる歯列矯正ブラケットのトルク強度は、ブラケットの寸法により変動する場合もある。例えば、ブラケットにおけるトルク強度は、主としてブラケットの寸法であるインアウト寸法及び歯肉側側壁厚に依存する。具体的には、インアウト寸法及び歯肉側側壁厚が大きくなれば、トルク強度の値も大きくなる傾向がある。本実施形態のブラケットは、トルク強度が、インアウト寸法及び歯肉側側壁厚がともに 1.0 mm 以下の場合において、 $1.0 \text{ kgf} \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、インアウト寸法及び歯肉側側壁厚がともに 0.6 mm 以下の場合において、 $1.0 \text{ kgf} \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。また、インアウト寸法及び歯肉側側壁厚がともに 0.4 mm 以上、又

は0.3mm以上の場合において、1.0kgf・cm以上であることが好ましい。

本実施形態において、本実施形態の焼結体からなるブラケットのトルク強度は、ワイヤスロットにステンレススチールワイヤを押し込み、ブラケットが破断される際の値を求めることにより得られる。

[0067] ブラケットにおけるトルク強度の偏差は、0.30以下、更には0.25以下、また更には0.20以下であることが好ましく、また、0.01以上又は0.05以上であることが挙げられる。

本実施形態において、本実施形態の焼結体からなるブラケットのトルク強度の偏差は、複数個（例えば、2個以上50個以下）作製したブラケットのトルク強度をそれぞれ測定した各測定値と、それらの平均値との差分の絶対値であって、最も大きい値をいう。

[0068] 本実施形態の焼結体の曲げ強度として500MPa以上、更には600MPa以上であることが好ましい。適用できる用途が広がるため、本実施形態の焼結体の曲げ強度は800MPa以上、更には1000MPa以上であることが好ましい。

[0069] 本実施形態の焼結体は、8mol%のイットリウムを含有し、残部がジルコニアからなる焼結体など、立方晶ジルコニアからなる透光性ジルコニア焼結体と同等以上の破壊靱性を有することが好ましい。これにより、本実施形態の焼結体を、従来の透光性ジルコニア焼結体が使用されている部材として使用することができる。本実施形態の焼結体の破壊靱性として1.7MPa・m^{0.5}以上、更には1.8MPa・m^{0.5}以上、また更には2MPa・m^{0.5}以上、また更には2.2MPa・m^{0.5}以上であることが挙げられ、2.5MPa・m^{0.5}以下又は3.0MPa・m^{0.5}以下であることが挙げられる。

[0070] 本実施形態において、破壊靱性はJIS R1607に準じたIF法又はSEPB法のいずれかにより測定することができ、特にSEPB法による測定された値であることが好ましい。なお、IF法により測定された破壊靱性は、SEPB法により測定された破壊靱性値より高い値を示す。

[0071] 以上説明したように、本実施形態の焼結体は、優れた機械的強度及び透光性を兼備するため、窓材、装飾部材、電子機器の外装部材をはじめとする公知の透光性ジルコニア焼結体の用途に使用することができ、特に、審美性が要求される歯列矯正用部材、歯列矯正ブラケットに好適に使用することができる。

[0072] 次に、本実施形態の焼結体の製造方法について説明する。

[0073] 本実施形態においては、ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る混合工程、得られた混合粉末を成形して成形体を得る成形工程、得られた成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して1650℃以上の焼結温度で焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、焼結温度から1000℃までを1℃/min超の降温速度で降温する降温工程、を含むことを特徴とする製造方法、により本実施形態の焼結体を製造することができる。

[0074] 混合工程では、ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る。ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料が均一に混合されれば、混合方法は任意であり、湿式混合又は乾式混合のいずれであってもよい。得られる混合粉末の均一性がより高くなるため、混合方法は、好ましくは湿式混合、より好ましくは湿式ボールミル及び湿式攪拌ミルの少なくともいずれかによる湿式混合である。

[0075] ジルコニア原料は、ジルコニア又はその前駆体であり、BET比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるジルコニア粉末を挙げることができる。

[0076] 安定化元素原料は、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む化合物の粉末であり、好ましくはイットリウムを含む化合物の粉末又はその前駆体が挙げられる。

[0077] さらに、ジルコニア原料は安定化元素を含むジルコニア粉末（以下、「安定化元素含有ジルコニア」ともいう。）であることが好ましい。このような

ジルコニア粉末は、ジルコニア原料及び安定化元素原料となる。ジルコニア粉末が含有する安定化元素は、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、イットリウムであることがより好ましい。安定化元素含有ジルコニア粉末は酸化物換算で1 mol %以上6 mol %以下の安定化元素を含有するジルコニア粉末であり、BET比表面積が4 m²/g以上20 m²/gであり1 mol %以上6 mol %以下の安定化元素を含有するジルコニア粉末であることが好ましい。安定化元素含有ジルコニア粉末が含有する安定化元素量は酸化物換算で2 mol %以上5 mol %以下、更には2 mol %以上4 mol %以下であることが好ましい。

[0078] ランタン原料は、ランタンを含む化合物を挙げることができ、酸化ランタン、水酸化ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、塩化ランタン、炭酸ランタン及びパイロクロア型La₂Zr₂O₇の群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができ、好ましくは水酸化ランタン、酸化ランタン及びLa₂Zr₂O₇の群から選ばれる少なくともいずれかであり、より好ましくは水酸化ランタン及び酸化ランタンの少なくともいずれかであり、更に好ましくは水酸化ランタンである。

[0079] 混合粉末は、アルミナ原料を含んでいてもよい。アルミナ原料はアルミニウムを含む化合物を挙げることができ、好ましくはアルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム及びスピネルの群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはアルミナである。好ましいアルミナとしてα型アルミナ及びγ型アルミナの少なくともいずれか、更にはα型アルミナが挙げられる。

[0080] 混合粉末の組成は所望の割合であればよいが、酸化物換算でジルコニアが84 mol %以上98 mol %以下、安定化元素が1 mol %以上6 mol %以下、ランタンが1 mol %以上10 mol %以下であることが挙げられる。

[0081] 好ましい混合粉末の組成として以下のモル組成が挙げられる。

ジルコニア : 90 mol %以上、95 mol %以下

好ましくは92mol%以上、94mol%以下
安定化元素 : 2mol%以上、5mol%以下
好ましくは2mol%以上、4mol%以下
ランタン : 2mol%以上、6.5mol%以下
好ましくは3mol%以上、5mol%以下

[0082] 上記組成における安定化元素はイットリウムであることが好ましい。

[0083] 成形工程では、混合粉末を成形して成形体を得る。所望の形状の成形体を得られれば成形方法は任意である。成形方法として、プレス成形、射出成形、シート成形、押出成形、及び鋳込み成形の群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができ、プレス成形及び射出成形の少なくともいずれかであることが好ましい。

[0084] 成形体の形状は任意であるが、例えば、円板状、円柱状、及び多面体状などの形状や、歯列矯正ブラケットや半導体製造治具、その他の複雑形状など、目的や用途に応じた任意の形状を例示することができる。

焼結工程においては、成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して焼結することにより、高い平滑性の表面を有する焼結体を得られる。焼結時の容器は、焼結炉の雰囲気媒体の流れに被焼結物が直接接することによる焼結体表面の平滑性の低下を避けるため、すなわち系外から焼結炉に導入される雰囲気ガスの流れに直接被焼結物が晒されることによる焼結体表面粗さの増大を避けるために使用されている。

[0085] 図8は焼結工程における成形体の配置の一例を示す模式図である。成形体(300)は内容器(301)の内部に配置されており、该内容器(301)は外容器(302)の内部に配置されている。内容器は成形体をその内部に配置できる任意の形状であればよく、外容器は内容器をその内部に配置できる任意の形状であればよい。

[0086] 内容器及び外容器は、密封容器以外、すなわち雰囲気ガスの流れを遮断しない容器であればよく、例えば、系外から焼結炉に導入される雰囲気ガスの流れに直接被焼結物を晒すことなく、該容器内の雰囲気が、焼結炉中の雰囲気

気に対して閉鎖系とはならない状態となる容器である。具体的な容器として、蓋付容器、例えば、蓋付るつぼ又は蓋付匣鉢を挙げることができる。なお、図8において、内容器（301）及び外容器（302）は、それぞれ、蓋付容器として示しており、内容器（301）は、被焼結物を収納して该内容器（301）を密封することなく蓋を配置した状態、及び、外容器（302）は内容器（301）を収納して該外容器（302）を密封することなく蓋を配置した状態を示している。

[0087] 内容器の材質は、金属酸化物及び金属窒化物の少なくともいずれかであり、好ましくは金属酸化物、より好ましくはアルミナ、ジルコニア、ムライト、イットリア、スピネル、マグネシア、窒化ケイ素及び窒化ホウ素の群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはアルミナ、ジルコニア、ムライト及びイットリアの群から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはイットリアが挙げられる。

[0088] 外容器の材質は、カーボン、金属酸化物及び金属窒化物の群から選ばれる少なくともいずれかである。中でも、優れた機械的強度及び透光性を兼備した焼結体を得られ、かつ、焼結体間の機械的強度のばらつきを抑制する観点から、外容器の材質はカーボンが好ましい。また、金属酸化物製又は金属窒化物製の外容器と比較して安価であり、工業的利用価値が高いため、外容器は、カーボン製の外容器が好ましい。本実施形態の製造方法においては、容器の二重化を行っているため、容器由来のカーボンが被焼結物の表面に付着せず、機械的強度及び透光性に優れる焼結体を得られやすくなる。さらに、本発明者等は、カーボン製の外容器を用いた場合、特に焼結体同士で機械的強度のばらつきが抑制されることを見出した。

[0089] なお、焼結工程が後述の二段焼結法である場合、成形体に代わり一次焼結体を内容器に配置すればよい。すなわち、二次焼結において、一次焼結体を内容器内に配置し、该内容器を外容器内に配置して焼結すればよい。

[0090] 焼結工程において、前記成形工程で得られた成形体を1650℃以上の焼結温度で焼結する。1650℃以上で焼結することで、焼結体の結晶構造が

高温型の結晶構造になると考えられる。高温型の結晶構造を有する焼結体が降温工程を経ることにより、結晶粒子中の結晶構造に立方晶ドメインと正方晶ドメインとが生成し、本実施形態の焼結体の結晶構造を含む焼結体を得ることができる。焼結温度は 1650°C 以上であり、好ましくは 1700°C 以上、より好ましくは 1725°C 以上、更に好ましくは 1750°C 以上である。汎用の焼成炉を使用する場合、焼結温度は 2000°C 以下、 1900°C 以下又は 1800°C 以下であることが例示できる。

[0091] 上記の焼結温度で焼結すれば、焼結方法は任意である。焼結方法として、例えば、常圧焼結、加圧焼結及び真空焼結の群から選ばれる少なくともいずれかを挙げることができ、常圧焼結及び加圧焼結であることが好ましい。

[0092] 好ましい焼結工程として、常圧焼結のみで行う焼結方法（以下、「一段焼結法」ともいう。）、又は、成形体を 1000°C 以上 1650°C 未満で焼成して一次焼結体を得る一次焼結及び該一次焼結体を 1650°C 以上で焼結する二次焼結を含む焼結工程（以下、「二段焼結法」ともいう。）を挙げることができる。

[0093] 一段焼結法は、焼結工程を常圧焼結（Pressureless Sintering）に供することで焼結体を得ればよい。常圧焼結とは、焼結時に被焼結物に対して外的な力を加えず単に加熱することにより焼結する方法である。本実施形態においては成形工程で得られた成形体を常圧焼結し焼結体とすればよい。焼結温度は 1600°C 以上であればよく、 1700°C 以上 1900°C 以下であることが好ましい。焼結雰囲気は酸化雰囲気又は還元雰囲気の何れであってもよい。簡便であるため大気雰囲気であることが好ましい。

[0094] 二段焼結法は、成形体を一次焼結することにより一次焼結体とし、該一次焼結体を二次焼結する方法である。一次焼結は、成形体を 1000°C 以上 1650°C 未満で焼結することが好ましい。一次焼結の雰囲気は酸化雰囲気又は還元雰囲気であることが好ましく、酸化雰囲気、更には大気雰囲気であることが好ましい。好ましい一次焼結として、大気中、 1000°C 以上又は 1

400℃以上であり、また、1650℃未満又は1520℃以下の常圧焼結、を挙げられる。これにより、得られる一次焼結体の組織が微細となる。これに加え、一次焼結体の結晶粒子内に気孔が生成しにくくなる。

[0095] 二次焼結は、一次焼結体を1650℃以上、好ましくは1700℃以上、より好ましくは1725℃以上、更に好ましくは1750℃以上で焼結する。高い強度を有する焼結体を得るため、二次焼結温度は2000℃以下、好ましくは1900℃以下、より好ましくは1800℃以下である。二次焼結温度を2000℃以下とすることで、粗大な結晶粒子が生成しにくくなる。

[0096] より高密度な焼結体を得るために、二次焼結は熱間静水圧プレス（以下、「HIP」ともいう。）処理であることが好ましい。

[0097] HIP処理の時間（以下、「HIP時間」ともいう。）は、10分以上又は30分以上であり、4時間以下又は2時間以下であることが例示できる。HIP処理中に、焼結体の気孔が十分に除去されるため、HIP時間が10分以上であることが好ましい。

[0098] HIP処理の圧力媒体（以下、単に「圧力媒体」ともいう。）は、アルゴンガス、窒素ガス、酸素などが例示できるが、一般的なアルゴンガスが簡便である。

[0099] HIP処理の圧力（以下、「HIP圧力」ともいう。）は、5MPa以上、更には50MPa以上であることが好ましい。HIP圧力が5MPa以上であることで、焼結体中の気孔の除去がより促進される。圧力の上限に関しては特に指定はないが、通常のHIP装置を使用した場合、HIP圧力は200MPa以下である。

[0100] 降温工程では、二次焼結温度から1000℃までを1℃/min超の降温速度で降温する。二次焼結温度を1650℃以上、かつ、降温速度を1℃/min超、好ましくは5℃/min以上、より好ましくは8℃/min以上とすることで、焼結体のジルコニア結晶粒子が立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有し、透光性の高い焼結体を得られる。降温速度が1℃/min以下の場合は、析出物や単斜晶が生成するため、得られる焼結体が透光性の低

いものとなる。より高い透光性を有するランタン固溶ジルコニア焼結体を得るため、焼成温度から1000℃への降温は、降温速度を好ましくは10℃/min以上、より好ましくは15℃/min以上、更に好ましくは30℃/min以上、更により好ましくは50℃/min以上とすることが挙げられる。該降温速度の上限は特にないが、150℃/min以下又は100℃/min以下が例示できる。

[0101] 本実施形態の製造方法は、降温工程後の焼結体を熱処理するアニール工程を有していてもよい。焼結体をアニール工程に供することで、焼結体の透光性をより高くすることができる。アニール工程は、酸化雰囲気中、900℃以上1200℃以下、好ましくは980℃以上1030℃以下で焼結体を処理することが挙げられる。

[0102] 上記の方法で得られる焼結体は、機械的強度のばらつきが小さくなる傾向がある。具体的には、ブラケット形状を有する本実施形態の焼結体におけるトルク強度の偏差は、0.30以下、更には0.25以下、また更には0.20以下であることが挙げられ、また、0.01以上又は0.05以上であることが挙げられる。トルク強度の偏差は上記範囲内であることが好ましく、小さいほうがより好ましい。

ブラケットの強度不良の発生を効果的に抑制することができるため、焼結体の最低トルク強度を高水準に維持し、焼結体の信頼性が向上するほか、歩留まりの改善により、生産安定性が向上する。

実施例

[0103] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。しかしながら、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0104] (平均結晶粒子径の測定)

焼結体試料を平面研削した後、9μm、6μm及び1μmのダイヤモンド砥粒を順に用いて鏡面研磨した。研磨面を1400℃で1時間保持し、熱エッチングした後、SEM観察し、得られたSEM観察図からプランメトリック法により平均結晶粒子径を求めた。

[0105] (結晶構造の同定)

焼結体試料のXRD測定によって得られたXRDパターンを同定分析することで、各焼結体試料の結晶構造の同定、及び、不純物層の有無を確認した。XRD測定は、一般的な粉末X線回折装置（装置名：Ultima III、リガク社製）を用い、鏡面研磨をした焼結体試料について行った。

XRD測定はCuK α 線を線源として、以下の条件で行った。

加速電流・電圧	: 40 mA・40 kV
線源	: CuK α 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)
測定モード	: ステップスキャン
スキャン条件	: 0.04° / 秒
測定範囲	: $2\theta = 20^\circ$ から 80°
発散スリット	: 0.5 deg
散乱スリット	: 0.5 deg
受光スリット	: 0.3 mm
検出器	: シンチレーションカウンター

[0106] XRDパターンは一般的な粉末X線回折装置（装置名：Ultima III、リガク社製）を使用して測定した。また、結晶性のXRDピークは、一般的な解析ソフト（製品名：JADE 7、MID社製）を使用したXRDパターンの解析においてピークトップの 2θ を特定し、これを検出した。XRDパターンの解析は、以下の条件で行った。

フィッティング条件 : 自動、バックグラウンドを精密化分散型擬Voigt関数（ピーク形状）

バックグラウンド除去方法	: フィッティング方式
K α 2 除去方法	: K α 1 / K α 2 比 = 0.497
平滑化方法	: B-Spline 曲線
平滑化条件	: 二次微分法、 σ カット値 = 3、 χ

閾値 = 1.5

[0107] (平均結晶子径の測定)

結晶相の同定と同様な測定方法で得られたXRDパターンについて、シェラー式を使用して焼結体試料の平均結晶子径を求めた。

$$D = K \times \lambda / ((\beta - B) \times \cos \theta)$$

上記式において、Dは平均結晶子径 (nm)、Kはシェラー定数 (1.0)、 λ はCuK α の波長 (0.15418 nm)、 β は半値幅 (°)、Bは装置定数 (0.1177°)、及び θ はメインピークの回折角 (°)である。半値幅を求める際のXRDピークは、正方晶が $2\theta = 30.0 \pm 2^\circ$ のXRDピーク、及び、立方晶が $2\theta = 29.6 \pm 2^\circ$ のXRDピークである。

なお、メインピークは、ジルコニアの立方晶 (111) 面に相当するピーク、及び、正方晶 (111) 面に相当するピークが重複するピークを単一ピークとみなした。

また、FWHMは、Rigaku社製Integral Analysis for Windows (Version 6.0) を用いて求めた。

[0108] (トルク強度の測定)

トルク強度の測定は、ブラケット形状のものを試料として用いた。ブラケットを試料として台座に固定し、試料のワイヤスロットにステンレススチールワイヤ (0.019×0.025インチ) を通して固定した。試料のワイヤスロットの表面はHIP処理後の状態とした。ワイヤスロットにステンレススチールワイヤを押し込み、ブラケットが破断される際のトルク強度を測定した。測定は各実施例及び比較例について1以上の試料を作製して行い、最小トルク強度、最大トルク強度、各測定値の平均値である平均トルク強度及び各測定値と平均値との最大偏差であるトルク強度偏差を求めた。

[0109] (直線透過率の測定)

直線透過率の測定は、試料として、各実施例及び比較例について、テストピース形状の焼結体を用いた。

[0110] JIS K321-1の方法に準じた方法によって、テストピース形状の焼結体 (30mm×25mm、厚さ1.0mmの矩形板状成形体。以下、単

に「テストピース」ともいう。)の直線透過率を測定した。波長600nmの可視光を測定試料に照射し、該測定試料を透過した光束を積分球によって検出することによって、直線透過率を測定した。これにより得られた直線透過率を「1mm厚透過率」とした。測定には一般的なヘーズメーター（装置名：ヘーズメーターNDH2000、NIPPON DENSOKU製）を用いた。

なお、測定に先立ち、テストピースの両面を平面研削した後、9 μ m、6 μ m及び1 μ mのダイヤモンド砥粒を順に用いて表面粗さRaが0.02 μ m以下となるよう、鏡面研磨した。

[0111]（換算透過率の測定）

換算透過率の測定は、試料として、各実施例及び比較例について、ブラケット形状の焼結体をエージング処理したものについて測定した。エージングは、純水及び試料をステンレス製の耐圧容器に入れ、さらにこれをオートクレーブ内に入れ、140℃で72時間保持することにより行った。

[0112] ブラケットを図5に示す領域Qが含まれるように切削して切削部分を取り出した後、ブラケットの切削部分をテストピースと同様な方法で、表面粗さRaが0.02 μ m以下となるよう、鏡面研磨した。純水と研磨したブラケットをステンレス製の耐圧容器に入れ、さらにこれをオートクレーブ内に入れ、140℃で72時間保持させたエージング処理し、測定試料を調製した。

[0113] 測定は、顕微分光光度計（装置名：MSV-370、日本分光社製）を用いた。測定試料の接着面に入射光を照射し、ワイヤスロットの底面から透過光が得られるようにアパチャー位置を調整して測定した。これにより得られた直線透過率をブラケットの直線透過率とした。測定は、以下の条件で行った。

光源	: ハロゲンランプ
測定波長	: 600nm
アパチャーサイズ	: 400×100 μ m（100 μ mはワイヤス

ロット底面の幅方向)

光透過方向 : 接着面 (研磨仕上げ) からワイヤスロットの
底面方向 (無加工)

測定箇所数 : 5 箇所

[0114] 本実施例及び比較例において、換算透過率は、試料厚さ 1 mm における直線透過率、すなわち、以下の式 (1) によって試料厚さを 1 mm に換算した場合の直線透過率として求めた。

$$T_1 = (T_x \times 0.01)^{(1/x)} \times 100 \quad [\%] \quad \dots (1)$$

T_1 : 換算透過率 [%]

T_x : 試料厚さ x mm におけるブラケットの直線透過率 [%]

x : 測定試料厚さ [mm]

[0115] 実施例 1

3 mol % イットリウム含有ジルコニア粉末 (BET 比表面積 $7 \text{ m}^2/\text{g}$) に対する $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末の質量割合が 11.7 質量% となるように、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末をジルコニア粉末に添加し、これを純水中に分散させて固形分 50 質量% のスラリーを作製した。得られたスラリーを直径 10 mm のジルコニアボールを用いた湿式ボールミルにより、粉砕した。得られた混合粉末の平均粒子径は $0.4 \mu\text{m}$ であった。このスラリーを、スプレードライヤーにて乾燥・造粒することで原料粉末を作製した。

[0116] 得られた混合粉末と、ワックス、可塑剤及び熱可塑性樹脂を含む有機バインダーとを混合した後、これを射出成形して $30 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 、厚さ 1.0 mm の矩形板状成形体 (テストピース形状) 及び $1/0 : 0.506 \text{ mm}$ 、歯肉側側壁厚 : 0.506 mm の寸法を有するブラケット形状の成形体を得た。

[0117] 得られた成形体を、それぞれ、大気中、 450°C で加熱した後、大気中、 1500°C で 2 時間焼成して一次焼結体を得た。得られた一次焼結体をイットリア製の内容器の内部に配置した。一次焼結体を含む内容器をカーボン製

の外容器の内部に配置した。

[0118] これをこの状態で99.9%のアルゴンガス雰囲気中、昇温速度600℃/h、HIP温度1750℃、HIP圧力150MPa及び保持時間1時間で一次焼結体をHIP処理した。HIP処理後、焼結温度から室温まで降温しHIP処理体を得た。なお、HIP温度から1000℃までの降温速度は45℃/minであった。

[0119] 得られたHIP処理体を、大気中、1000℃で1時間熱処理をすることで、無色かつ透光性を有する焼結体を得られた。得られた焼結体は4.1mol%のランタンと2.9mol%のイットリウムが固溶したジルコニアからなる焼結体であり、その平均結晶粒子径は45μmであり、また、図9に示すXRDパターンから、平均結晶粒子径は27nmであった。平均結晶粒子径が平均結晶粒子径よりも小さいことから、得られた焼結体は結晶粒子中に正方晶ドメイン及び立方晶ドメインを含むことが確認された。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度及び直線透過率を測定した。ブラケット形状の焼結体については、研磨切削により試料厚さq1が0.3mmである測定試料を取り出し、エージング処理した後、試料厚さ0.3mmにおける直線透過率 $T_{0.3}$ [%]を測定し、式(1)により試料厚さを1mmとした場合の直線透過率 T_1 [%]を算出し、換算透過率とした。

[0120] 実施例2

ブラケット形状の成形体の形状をI/O:0.813mm、歯肉側側壁厚:0.813mmとして射出成形したこと以外は実施例1と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度及び換算透過率を測定した。

[0121] 比較例1

標準的な歯列矯正ブラケットである、アルミナ製の歯列矯正ブラケットを以下の方法で作製した。

高純度アルミナ粉末（純度 99.99%、BET 比表面積が $14 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と、ワックス、可塑剤及び熱可塑性樹脂を含む有機バインダーとを混合し、アルミナコンパウンドを得た。

[0122] 得られたアルミナコンパウンドを射出成形して $30 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 、厚さ 1.0 mm の矩形板状成形体及び $I/O : 0.508 \text{ mm}$ 、歯肉側側壁厚： 0.508 mm の寸法を有するブラケット形状の成形体を得た。

[0123] 得られた成形体を大気中、 450°C で加熱した後、大気中、 1300°C で 2 時間焼成して一次焼結体を得た。得られた一次焼結体を、99.9% のアルゴンガス雰囲気中、昇温速度 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 、HIP 温度 1500°C 、HIP 圧力 150 MPa 及び保持時間 1 時間で HIP 処理した。HIP 処理後、焼結温度から室温まで降温し HIP 処理体を得、これを本比較例の焼結体とした。本比較例の焼結体は、無色かつ透光性を有していた。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度及び換算透過率を測定した。ブラケット形状の焼結体については、研磨切削により試料厚さ q_1 が 0.3 mm である測定試料を取り出し、試料厚さ 0.3 mm における直線透過率 $T_{0.3} [\%]$ を測定したのち、式（1）により試料厚さを 1 mm とした場合の直線透過率 $T_1 [\%]$ を算出し、換算透過率とした。

[0124] 比較例 2

ブラケット形状の成形体の形状を $I/O : 0.814 \text{ mm}$ 、歯肉側側壁厚： 0.814 mm として射出成形したこと以外は比較例 1 と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度及び換算透過率を測定した。

[0125] 比較例 3

HIP 温度を 1300°C としたこと以外は比較例 1 と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度及び換算透過率を測定

した。ブラケット形状の焼結体については、研磨切削により試料厚さ q_1 が 0.3 mm である測定試料を取り出し、試料厚さ 0.3 mm における直線透過率 $T_{0.3} [\%]$ を測定したのち、式 (1) により試料厚さを 1 mm とした場合の直線透過率 $T_1 [\%]$ を算出し、換算透過率とした。

[0126] 比較例 4

ブラケット形状の成形体の形状を $I/O : 0.814\text{ mm}$ 、歯肉側側壁厚 : 0.814 mm として射出成形したこと以外は比較例 3 と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度及び換算透過率を測定した。

[0127] 比較例 5

外容器を使用しなかったこと、内容器として蓋付きのジルコニア製の容器を使用したこと、及び、ブラケット形状の成形体の形状を $I/O : 1.016\text{ mm}$ 、歯肉側側壁厚 : 0.864 mm として射出成形したこと以外は、実施例 1 と同様な方法で、 $4.1\text{ mol}\%$ のランタンと $2.9\text{ mol}\%$ のイットリウムが固溶したジルコニアからなる焼結体を得、これを本比較例の焼結体とした。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度を測定した。

[0128] 比較例 6

カーボン製の外容器の代わりに、イットリア製の外容器を用いたこと、及び、ブラケット形状の成形体の形状を $I/O : 1.016\text{ mm}$ 、歯肉側側壁厚 : 0.864 mm として射出成形したこと以外は、実施例 1 と同様な方法で $4.1\text{ mol}\%$ のランタンと $2.9\text{ mol}\%$ のイットリウムが固溶したジルコニアからなる焼結体を得、これを本比較例の焼結体とした。得られたテストピース形状の焼結体について、直線透過率を、ブラケット形状の焼結体について、トルク強度を測定した。

[0129] 表 1 に、実施例及び比較例における焼結体の組成、歯列矯正ブラケットの寸法及びHIP 温度を示す。

[0130] [表1]

	組成 [mol%]				歯列矯正ブラケットの寸法		HIP温度 [°C]
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	インアウト 寸法 [mm]	歯肉側 側壁厚 [mm]	
実施例1	93.0	2.9	4.1	0.0	0.506	0.506	1750
実施例2	93.0	2.9	4.1	0.0	0.813	0.813	1750
比較例1	0.0	0.0	0.0	100.0	0.508	0.508	1500
比較例2	0.0	0.0	0.0	100.0	0.814	0.814	1500
比較例3	0.0	0.0	0.0	100.0	0.508	0.508	1300
比較例4	0.0	0.0	0.0	100.0	0.814	0.814	1300
比較例5	93.0	2.9	4.1	0.0	1.016	0.864	1750
比較例6	93.0	2.9	4.1	0.0	1.016	0.864	1750

[0131] 表2に、実施例及び比較例における焼結体のトルク強度、直線透過率及び換算透過率の結果を示す。

また表3に、ブラケットの寸法当たりのトルク強度として、トルク強度をインアウト寸法又は歯肉側側壁厚で除した計算値を表3に示す。

[0132] [表2]

	トルク強度					直線透過率 [%]	換算透過率 [%]
	平均トルク 強度 [kgf・cm]	最大トルク 強度 [kgf・cm]	最小トルク 強度 [kgf・cm]	トルク強度 測定数N	トルク強度 偏差	テストピース	歯列矯正ブラケット
実施例1	1.05	1.14	0.98	11	0.05	45	14
実施例2	1.33	1.67	1.09	15	0.16	45	14
比較例1	0.63	0.76	0.51	12	0.13	11	8.1
比較例2	1.00	1.13	0.78	14	0.15	11	8.1
比較例3	0.98	1.21	0.60	14	0.17	13	2.4
比較例4	1.33	1.82	0.62	5	0.49	13	2.4
比較例5	0.98	-	-	3	-	46	-
比較例6	1.34	-	-	1	-	34	-

[0133]

[表3]

	トルク強度をインアウト寸法又は歯肉側側壁厚で除した計算値	
	平均トルク強度[kgf・cm]／ インアウト寸法[mm]	平均トルク強度[kgf・cm]／ 歯肉側側壁厚[mm]
実施例1	2.08	2.08
実施例2	1.64	1.64
比較例1	1.24	1.24
比較例2	1.23	1.23
比較例3	1.93	1.93
比較例4	1.63	1.63
比較例5	0.96	1.13
比較例6	1.32	1.55

[0134] 実施例1及び2の焼結体の測定結果から、本実施形態様の焼結体は、優れた機械的強度及び透過性を兼備し、さらに機械的強度のばらつきが小さいものであることが確認できる。一方、比較例1乃至4の焼結体は、総じて透過性に劣るものであることが確認できる。また、焼結時において内容器及び外容器の二重容器を用いていない比較例5、焼結時においてカーボン製の外容器を用いていない比較例6の焼結体は、実施例ほど優れた機械的強度及び透過性を兼備するものではないことが確認できる。

[0135] 本出願は、2021年5月27日に出願された日本特許出願である特願2021-89267号に基づく優先権を主張し、当該日本特許出願のすべての記載内容を援用する。

符号の説明

[0136] 10…ベース、20…側壁部、20a…歯肉側側壁部、20b…咬合側壁部、30…ワイヤスロット、31…ワイヤスロット側面、31a…歯肉側ワイヤスロット側面、31b…咬合側ワイヤスロット側面、32…ワイヤスロット底面、40…凹部、40a…歯肉側凹部、40b…咬合側凹部、100…歯列矯正ブラケット

請求の範囲

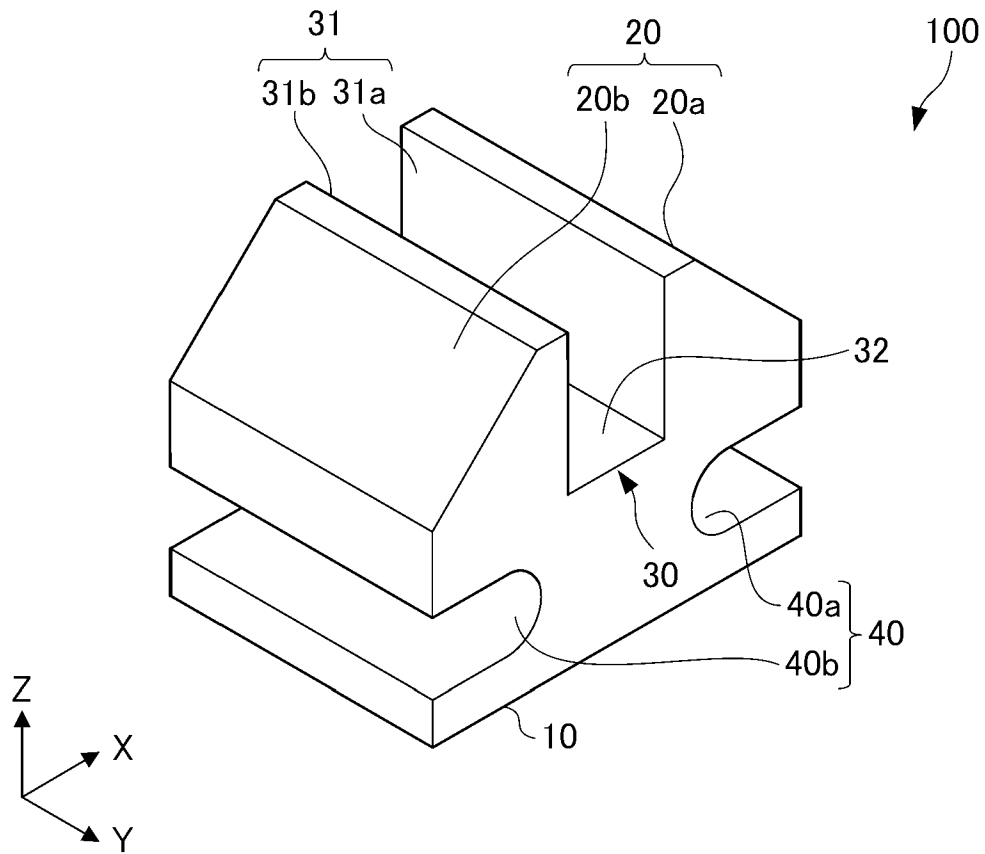
- [請求項1] 立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する結晶粒子を含み、安定化元素及びランタンを固溶したジルコニアをマトリックスとし、前記安定化元素の含有量が1 mol %以上、6 mol %以下であり、
- 平均トルク強度が1,000 kgf・cm以上であり、かつ、試料厚さ1 mmにおける、波長600 nmの可視光に対する直線透過率が35 %以上であることを特徴とする焼結体。
- [請求項2] トルク強度の偏差が、0.30以下である、請求項1に記載の焼結体。
- [請求項3] ランタン含有量が1 mol %以上、10 mol %以下である請求項1又は2に記載の焼結体。
- [請求項4] 前記安定化元素が、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の焼結体。
- [請求項5] ランタン以外のランタノイド又は遷移金属の少なくとも1種を含む請求項1又は2に記載の焼結体。
- [請求項6] ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る混合工程、得られた混合粉末を成形して成形体を得る成形工程、得られた成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して1650℃以上の焼結温度で焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、焼結温度から1000℃までを1℃/min超の降温速度で降温する降温工程、を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の焼結体の製造方法。
- [請求項7] 前記外容器がカーボン製である、請求項6に記載の焼結体の製造方法。
- [請求項8] 請求項1又は2のいずれか一項に記載の焼結体を含む歯列矯正ブラケット。
- [請求項9] 立方晶ドメイン及び正方晶ドメインを有する結晶粒子を含み、安定

化元素及びランタンを固溶したジルコニアをマトリックスとし、前記安定化元素の含有量が1 mol %以上、6 mol %以下である焼結体を含み、

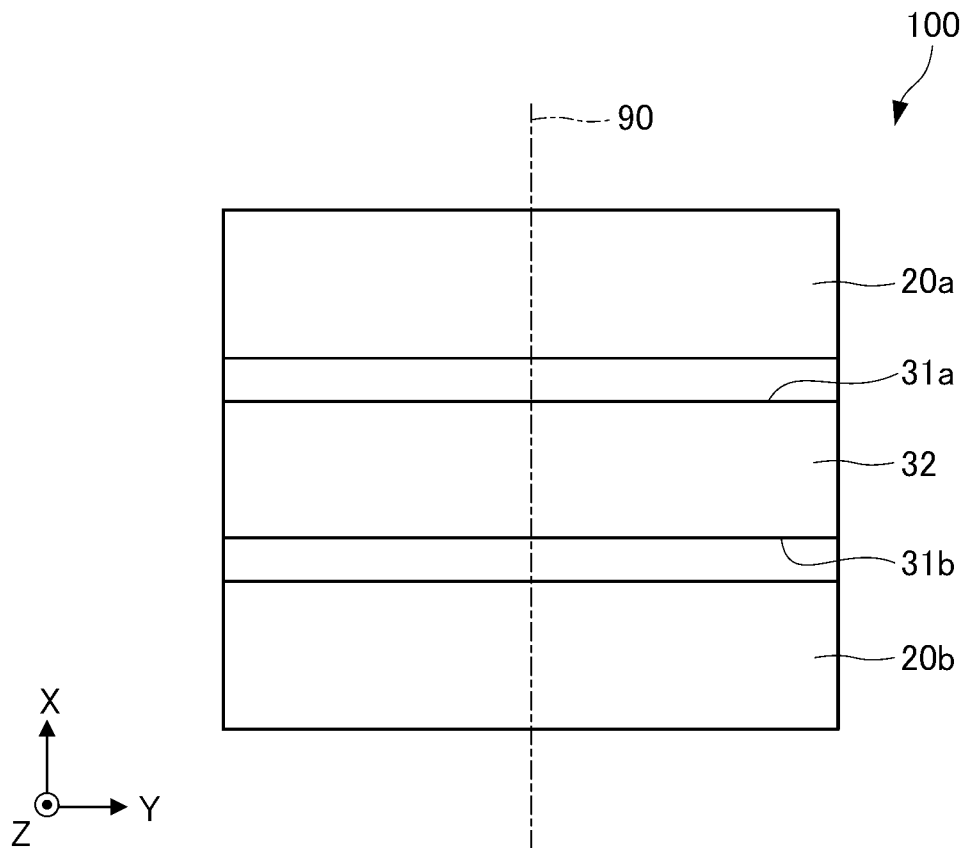
平均トルク強度が1.00 kgf・cm以上であり、かつ、140℃で72時間の熱水処理後において、試料厚さ1 mmにおける波長600 nmの可視光に対する直線透過率が10%以上であることを特徴とする歯列矯正ブラケット。

[請求項10] トルク強度の偏差が、0.30以下である、請求項9に記載の歯列矯正ブラケット。

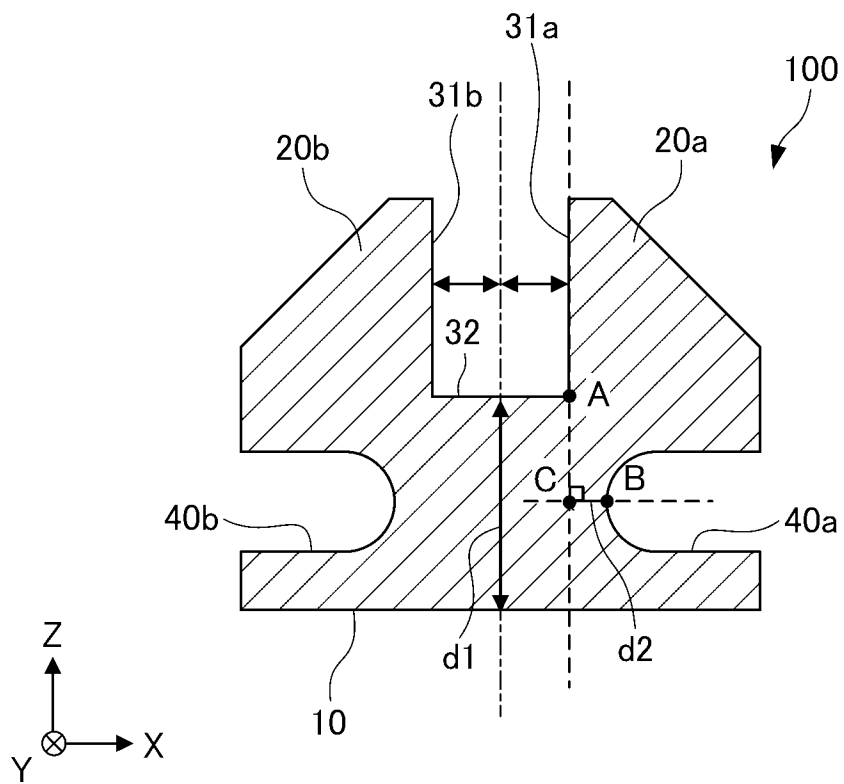
[図1]



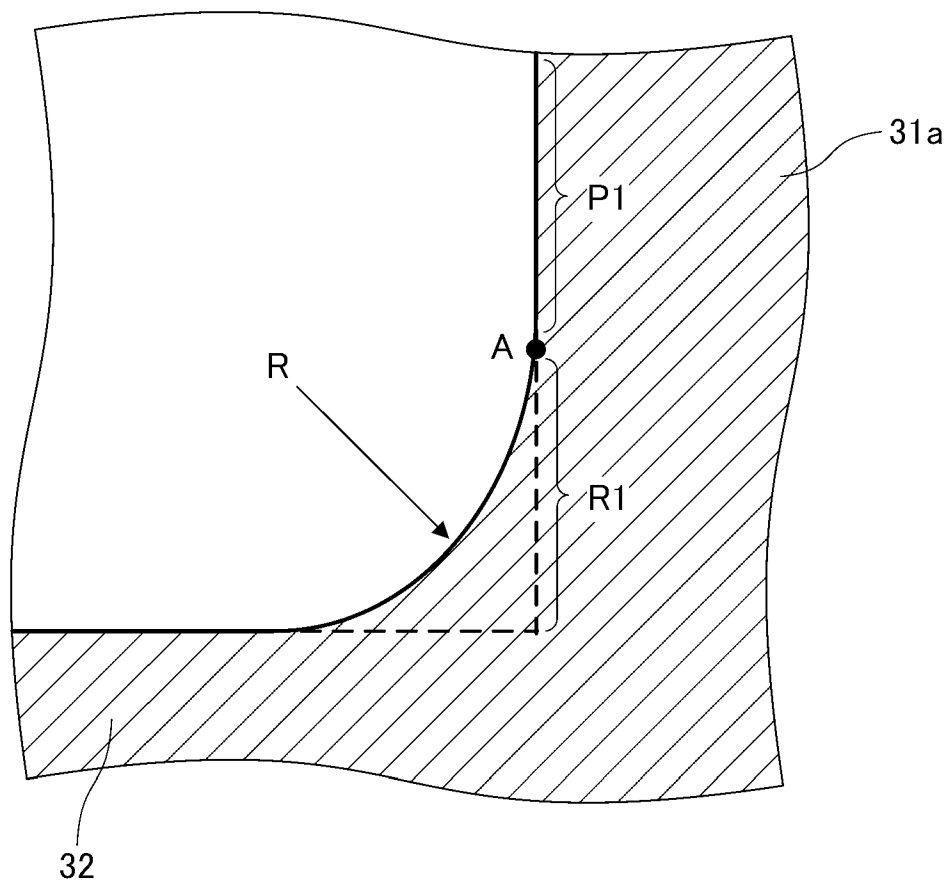
[図2]



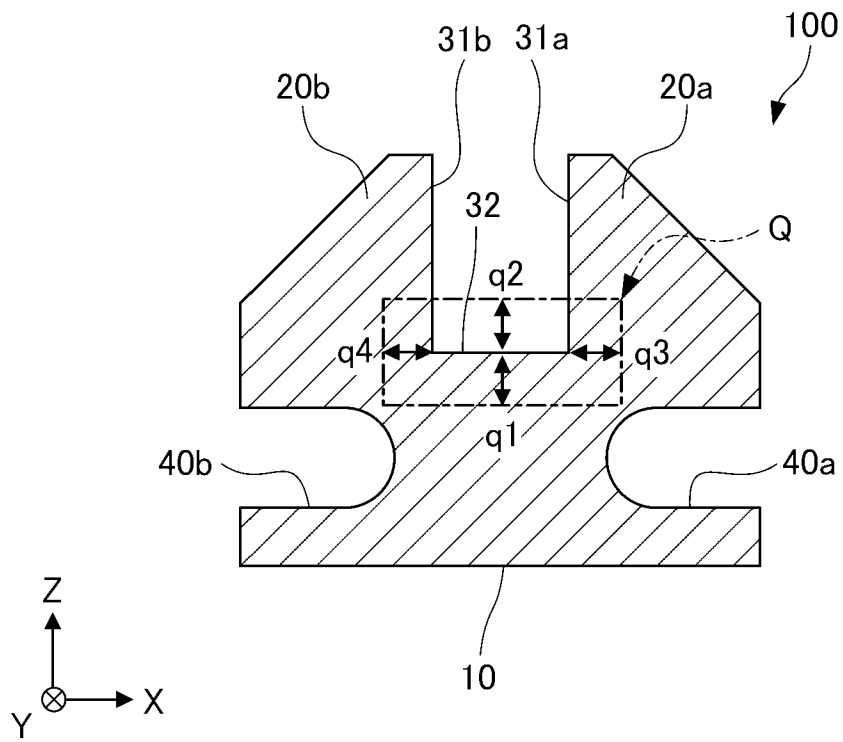
[図3]



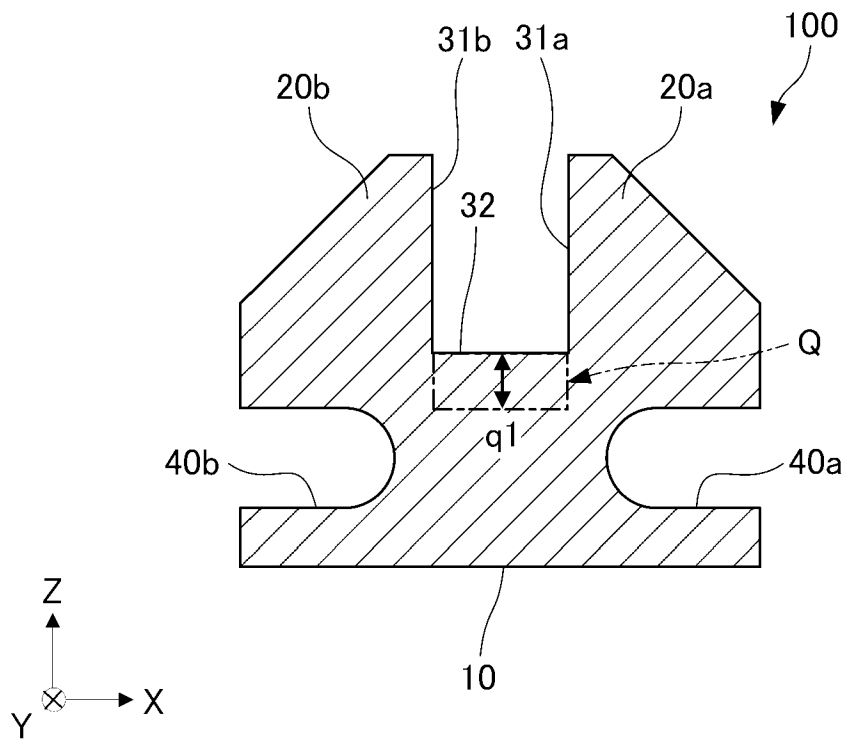
[図4]



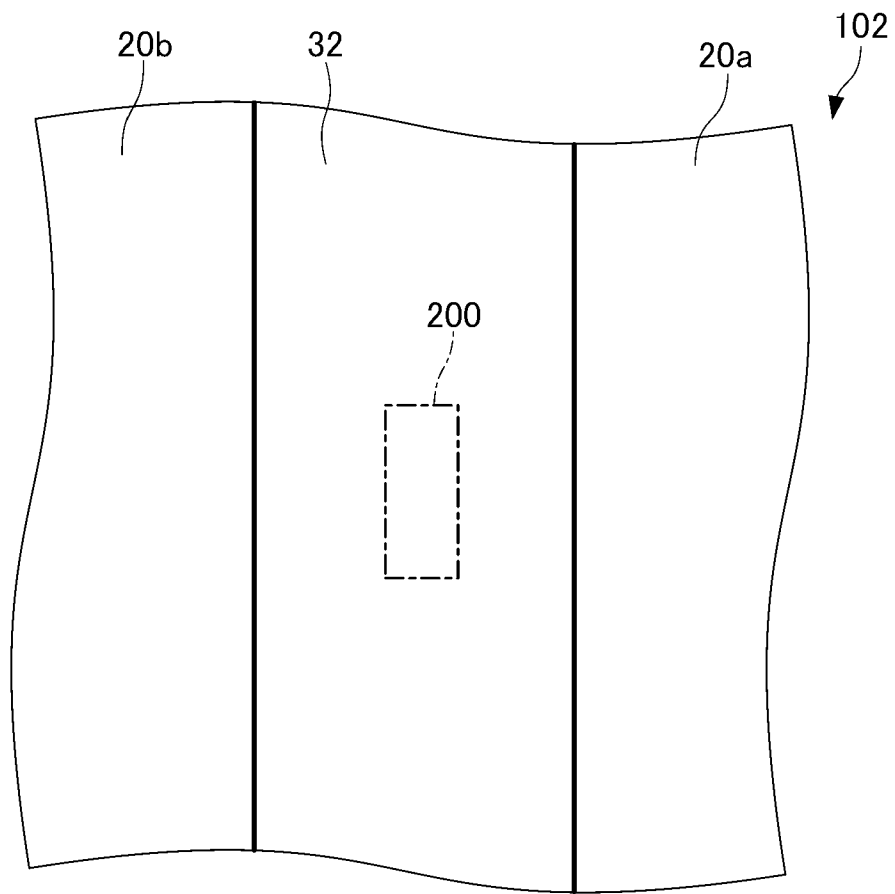
[図5]



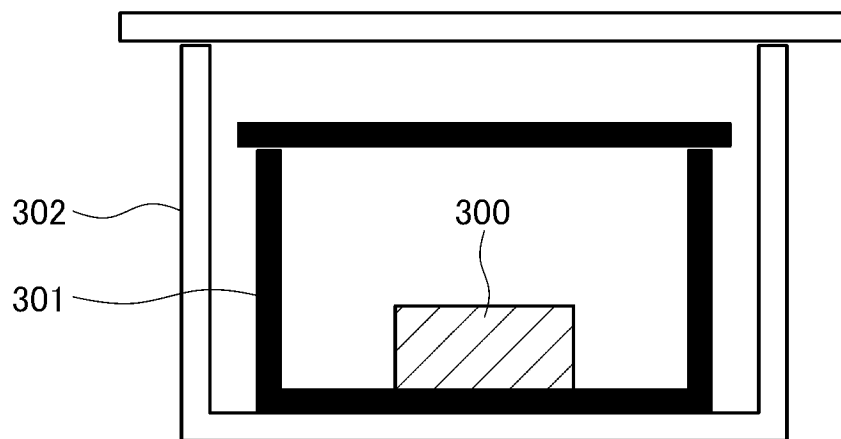
[図6]



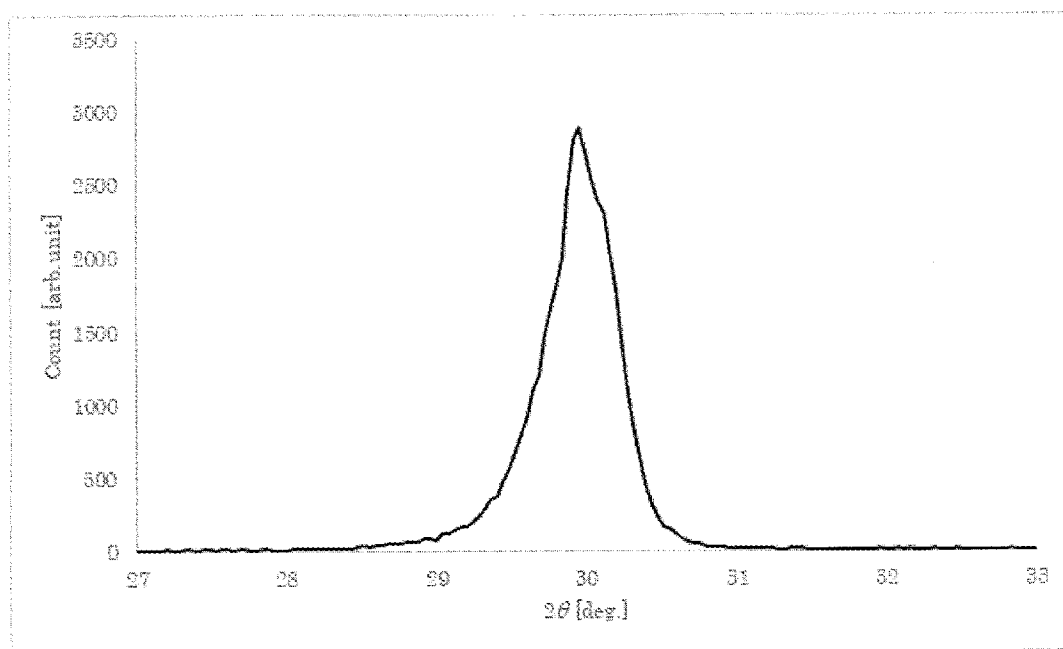
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C04B 35/486**(2006.01)i; **A61C 7/14**(2006.01)i; **C04B 35/645**(2006.01)i

FI: C04B35/486; C04B35/645; A61C7/14

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)

C04B35/486; A61C7/14; C04B35/645

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)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-002495 A (TOSOH CORP) 11 January 2018 (2018-01-11) claim 1, paragraphs [0042]-[0066], fig. 3-7, 9-12	1-10
X	JP 2017-214266 A (TOSOH CORP) 07 December 2017 (2017-12-07) claim 1, paragraphs [0046]-[0074], fig. 5	1-10
X	JP 2017-105689 A (TOSOH CORP) 15 June 2017 (2017-06-15) claim 8	6, 7
X	JP 2020-001988 A (TOSOH CORP) 09 January 2020 (2020-01-09) claim 7	6, 7
A	JP 2011-051881 A (TOSOH CORP) 17 March 2011 (2011-03-17) claims 1-13	1-10
A	JP 2000-095564 A (DAIICHI KIGENSOKAGAKU KOGYO CO LTD) 04 April 2000 (2000-04-04) claims 1-8	1-10



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

05 July 2022

Date of mailing of the international search report

19 July 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

International application No.

PCT/JP2022/021371

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-515671 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 09 May 2013 (2013-05-09) claim 1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/021371

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-002495	A	11 January 2018	(Family: none)	
JP	2017-214266	A	07 December 2017	(Family: none)	
JP	2017-105689	A	15 June 2017	US 2017/0349494	A1
				claim 8	
				CN 107108374	A
JP	2020-001988	A	09 January 2020	(Family: none)	
JP	2011-051881	A	17 March 2011	US 2012/0094823	A1
				claims 1-14	
				CN 102471168	A
JP	2000-095564	A	04 April 2000	(Family: none)	
JP	2013-515671	A	09 May 2013	US 2012/0277088	A1
				claim 1	
				CN 102686536	A
				WO 2011/082022	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/486(2006.01)i; A61C 7/14(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i FI: C04B35/486; C04B35/645; A61C7/14										
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）） C04B35/486; A61C7/14; C04B35/645										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			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
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） JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamII)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2018-002495 A（東ソー株式会社）11.01.2018（2018-01-11） 請求項1、段落0042-0066、図3-7、9-12	1-10								
X	JP 2017-214266 A（東ソー株式会社）07.12.2017（2017-12-07） 請求項1、段落0046-0074、図5	1-10								
X	JP 2017-105689 A（東ソー株式会社）15.06.2017（2017-06-15） 請求項8	6, 7								
X	JP 2020-001988 A（東ソー株式会社）09.01.2020（2020-01-09） 請求項7	6, 7								
A	JP 2011-051881 A（東ソー株式会社）17.03.2011（2011-03-17） 請求項1-13	1-10								
A	JP 2000-095564 A（第一稀元素化学工業株式会社）04.04.2000（2000-04-04） 請求項1-8	1-10								
A	JP 2013-515671 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 09.05.2013（2013-05-09） 請求項1	1-10								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 05.07.2022	国際調査報告の発送日 19.07.2022									
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） 神▲崎▼ 賢一 4T 6109 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

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/JP2022/021371

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-002495	A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-214266	A	07.12.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-105689	A	15.06.2017	US 2017/0349494	A1
				請求項 8	
				CN 107108374	A
JP	2020-001988	A	09.01.2020	(ファミリーなし)	
JP	2011-051881	A	17.03.2011	US 2012/0094823	A1
				請求項 1 - 14	
				CN 102471168	A
JP	2000-095564	A	04.04.2000	(ファミリーなし)	
JP	2013-515671	A	09.05.2013	US 2012/0277088	A1
				請求項 1	
				CN 102686536	A
				WO 2011/082022	A1