

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/022425

発行日 令和3年8月12日(2021.8.12)

(43) 国際公開日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
CO4B 35/119 (2006.01)	CO4B 35/119	3K092
HO5B 3/10 (2006.01)	HO5B 3/10	C

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

出願番号 特願2020-532463 (P2020-532463)	(71) 出願人 000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2019/029205	
(22) 国際出願日 令和1年7月25日(2019.7.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2018-141505 (P2018-141505)	(74) 代理人 110002147 特許業務法人酒井国際特許事務所
(32) 優先日 平成30年7月27日(2018.7.27)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 王 雨叢 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内
	Fターム(参考) 3K092 PP16 PP20 RF11 RF17 RF19 VV31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ質磁器およびセラミックヒータ

(57) 【要約】

アルミナ結晶粒子と、ジルコニア結晶粒子と、Ti、MgおよびSiと、を含み、Ti、MgおよびSiの合計の含有量が、TiをTiO₂として換算し、MgをMgOとして換算し、SiをSiO₂として換算したときに1.4質量%以上であり、ジルコニア結晶粒子は、ジルコニア結晶粒子を構成するジルコニアをZrO₂と表したときに、ZrO₂に対する希土類元素の含有量が酸化物換算で2mol%以下であり、ジルコニア結晶粒子は、最大長さが1μm以上の単独粒子および最大長さが1μm以上の凝集粒子の少なくとも一方を含み、最大長さが1μm以上の前記単独粒子および最大長さが1μm以上の凝集粒子の比率の合計が、ジルコニア結晶粒子全体の50体積%以上である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナ結晶粒子と、ジルコニア結晶粒子と、Ti、MgおよびSiと、を含み、前記Ti、前記Mgおよび前記Siの合計の含有量が、前記TiをTiO₂として換算し、前記MgをMgOとして換算し、前記SiをSiO₂として換算したときに1.4質量%以上であり、

前記ジルコニア結晶粒子は、該ジルコニア結晶粒子を構成するジルコニアをZrO₂と表したときに、該ZrO₂に対する希土類元素の含有量が酸化物換算で2mol%以下であり、最大長さが1μm以上の単独粒子および最大長さが1μm以上の凝集粒子の少なくとも一方を含み、

最大長さが1μm以上の前記単独粒子および最大長さが1μm以上の前記凝集粒子の比率の合計が、前記ジルコニア結晶粒子全体の50体積%以上である、アルミナ質磁器。

【請求項 2】

Ca、Ba、Sr、Zn、MnおよびCeの合計の含有量が、前記CaをCaOとして換算し、前記BaをBaOとして換算し、前記SrをSrOとして換算し、前記MnをMnOとして換算し、前記CeをCe₂O₃として換算したときに、300ppm以下である、請求項1に記載のアルミナ質磁器。

【請求項 3】

前記希土類元素が、Yである、請求項1または2に記載のアルミナ質磁器。

【請求項 4】

前記ジルコニア結晶粒子に含まれる単斜晶の比率が、25%以下である、請求項1～3のいずれかに記載のアルミナ質磁器。

【請求項 5】

室温における3点曲げ強度が800MPa以上である、請求項1～4のいずれかに記載のアルミナ質磁器。

【請求項 6】

800 における3点曲げ強度が600MPa以上である、請求項1～5のいずれかに記載のアルミナ質磁器。

【請求項 7】

発熱体と、該発熱体を被覆する絶縁性磁器と、を備え、該絶縁性磁器が請求項1～6のいずれかに記載のアルミナ質磁器である、セラミックヒータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、アルミナ質磁器およびセラミックヒータに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体基板の加熱用ヒータ、石油ファンヒータの気化器のヒータ、温水ヒータ、あるいは酸素センサ等のガスセンサと一体化される加熱用ヒータがある。これらのヒータとして、セラミックヒータが利用されている。セラミックヒータは絶縁性セラミックスを用いた絶縁層中に金属発熱体が埋設された構造を成している。絶縁性セラミックスには、主にアルミナが使用されている。アルミナの場合、機械的強度を高める目的でアルミナの磁器中にZrO₂の粒子を分散させることがある。

【0003】

例えば、特許文献1には、Y₂O₃を2 - 6mol%固溶させたZrO₂をアルミナに添加し、焼結温度を低下させたアルミナ焼結基板が開示されている。

【0004】

また、ヒータには小型化の要求がある。このため、ヒータに用いられる絶縁性セラミックスは、小型の部品でも高い耐久性を実現するため、より機械的強度が高く、高温での耐久性が求められている。

10

20

30

40

50

【0005】

特許文献2には、粒径の小さい ZrO_2 をアルミナに添加して機械的強度を高めることが開示されている。粒径の小さい ZrO_2 を含有するアルミナは、 ZrO_2 の準安定相である正方晶の比率が高い。また、 ZrO_2 は、応力が付与されたときに、正方晶から単斜晶に相変態しやすい。その結果、機械的強度の高いアルミナ質磁器を得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平03-223157号公報

【特許文献2】特開2007-269552号公報

10

【発明の概要】

【0007】

本開示のアルミナ質磁器は、アルミナ結晶粒子と、ジルコニア結晶粒子と、Ti、MgおよびSiと、を含み、前記Ti、前記Mgおよび前記Siの合計の含有量が、前記Tiを TiO_2 として換算し、前記Mgを MgO として換算し、前記Siを SiO_2 として換算したときに1.4質量%以上であり、前記ジルコニア結晶粒子は、該ジルコニア結晶粒子を構成するジルコニアを ZrO_2 と表したときに、該 ZrO_2 に対する希土類元素の含有量が酸化物換算で2mol%以下であり、前記ジルコニア結晶粒子は、最大長さが $1\mu m$ 以上の単独粒子および最大長さが $1\mu m$ 以上の凝集粒子の少なくとも一方を含み、最大長さが $1\mu m$ 以上の前記単独粒子および最大長さが $1\mu m$ 以上の前記凝集粒子の比率の合計が、前記ジルコニア結晶粒子全体の50体積%以上である。

20

【0008】

本開示のセラミックヒータは、発熱体と、該発熱体を被覆する絶縁性磁器と、を備え、該絶縁性磁器が上述のアルミナ質磁器である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本開示のアルミナ質磁器は、アルミナ結晶粒子と、ジルコニア結晶粒子と、Ti、MgおよびSiと、を含んでいる。ジルコニア結晶粒子は、ジルコニアに対する希土類元素の含有量が酸化物換算で2mol%以下である。この場合、希土類元素としては、Y（イットリウム）の他に、ランタノイド（原子番号57～71）を挙げることができる。希土類元素を酸化物換算するというのは、希土類元素をREで表したときに、 RE_2O_3 として表したときのモルパーセントである。この場合、ジルコニアは ZrO_2 と表したときの分子量を用いる。

30

【0010】

また、このアルミナ質磁器はTi、MgおよびSiを含む。Ti、MgおよびSiの合計の含有量は、それぞれの元素を酸化物換算したときの合計量が1.4質量%以上である。この場合、Tiの含有量は TiO_2 と表したときの質量である。Mgの含有量は MgO と表したときの質量である。Siの含有量は SiO_2 と表したときの質量である。

【0011】

なお、このアルミナ質磁器の場合、アルミナとジルコニアとの合計量が93質量%以上であるのが良い。このとき、アルミナの含有量は Al_2O_3 としたときの質量である。ジルコニアの含有量は ZrO_2 と表したときの質量である。また、アルミナとジルコニアとの比率は、たとえば、アルミナを Al_2O_3 と換算し、ジルコニアを ZrO_2 として換算したときに、質量比で $Al_2O_3 : ZrO_2 = 95 : 5 \sim 80 : 20$ としてもよい。この場合、選択されるジルコニア結晶粒子は希土類元素を含んでいるものが良い。ジルコニア結晶粒子が希土類元素を含んでいる状態は、元素分析器を備えた電子顕微鏡を用いて確認できる。

40

【0012】

ジルコニア結晶粒子は、アルミナ結晶粒子間に単独粒子、すなわち単独のジルコニア結晶粒子として存在してもよいし、2個以上のジルコニア結晶粒子が少なくとも一部で接触

50

した状態の凝集粒子として存在してもよい。

【0013】

また、このアルミナ質磁器は、最大長さが1 μm以上の単独粒子となっているジルコニア結晶粒子、および最大長さが1 μm以上の凝集粒子となっているジルコニア結晶粒子の少なくとも一方を含んでいる。この場合、アルミナ質磁器に含まれるジルコニア結晶粒子の中で、最大長さが1 μm以上のジルコニアの単独粒子および最大長さが1 μm以上のジルコニアの凝集粒子を合わせた合計の比率は、50体積%以上であるのがよい。

【0014】

アルミナ結晶粒子間のジルコニア結晶粒子は準安定な正方晶を含む部分安定化ZrO₂結晶粒子を含んでいるのがよい。これによりアルミナ質磁器に亀裂が発生しても、その亀裂の進展を抑制することが可能になる。この場合、ジルコニア結晶粒子の中には正方晶から単斜晶へ相転移するものが存在するのがよい。ジルコニア結晶粒子が正方晶から単斜晶へ相転移すると、ジルコニア結晶粒子の体積が大きくなる。このジルコニア結晶粒子の体積変化により亀裂の先端における応力集中が緩和される。こうしてアルミナ質磁器に発生する亀裂の進展を抑制することができる。この場合、正方晶のジルコニア結晶粒子は、希土類元素等の固溶量が多いほど安定性が高い。

10

【0015】

しかし、正方晶の安定性が過度に高くなると、亀裂の先端の応力集中部で単斜晶への相転移が起こりにくくなる。その結果、機械的強度を高められないことがある。この場合、ジルコニア結晶粒子中の希土類元素の固溶量は、酸化物換算で2 mol%以下であるのがよい。また、希土類元素は、ジルコニア結晶粒子の粒径に応じて、正方晶を安定化できる範囲の固溶量を選択するのがよい。

20

【0016】

正方晶のジルコニア結晶粒子は粒径が小さいほど安定性が高い。このため、ジルコニア結晶粒子を微粒化することで正方晶の比率を増加させることができる。また、アルミナ質磁器中において、ジルコニア結晶粒子の分散性が向上する。なお、ジルコニア結晶粒子が微粒である場合には、希土類元素等の固溶量が少ないか、または、希土類元素等が固溶していない準安定な正方晶のジルコニア結晶粒子が含まれることがある。しかし、上述のように正方晶の安定性が過度に高くなると、亀裂の先端の応力集中部で単斜晶への相転移が起こりにくくなり、機械的強度を高められないことがある。

30

【0017】

本開示のアルミナ質磁器に含まれるジルコニア結晶粒子は、最大長さが1 μm以上の単独粒子、または最大長さが1 μm以上の凝集粒子を含んでいる。ジルコニア結晶粒子の最大長さが1 μm以上であることで、正方晶から単斜晶への相転移が起こりやすくなり、アルミナ質磁器がより破壊し難くなる。このような効果は、単独のジルコニア結晶粒子だけでなく、2個以上のジルコニア結晶粒子が少なくとも一部で接触した凝集粒子でも同様に、正方晶から単斜晶への相転移が起こりやすくなる。また、上記の最大長さが1 μm以上の単独粒子、または最大長さが1 μm以上の凝集粒子が一定量以上存在すると、高温でアルミナとジルコニアの相界面の滑りが発生しにくくなり、アルミナ質磁器の高温強度が改善される。

40

【0018】

特に、アルミナ質磁器中にジルコニア結晶粒子が含まれる場合には、室温(25)における曲げ強度を800 MPa以上にできる。また、高温(800)における曲げ強度を600 MPa以上にできる。ここでのジルコニア結晶粒子は、希土類元素を2 mol%以下の割合で含むものがよい。また、ジルコニア結晶粒子としては、最大長さが1 μm以上の単独粒子および最大長さが1 μm以上の凝集粒子の少なくとも一方であるのがよい。この場合、最大長さが1 μm以上の単独粒子および最大長さが1 μm以上の凝集粒子の少なくとも一方が含まれる割合は、希土類元素を含むジルコニア結晶粒子の全体に対して50体積%以上であるのがよい。

【0019】

50

アルミナ質磁器中のジルコニア結晶粒子の平均粒径は、たとえば $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。ジルコニア結晶粒子の凝集粒子は実質的に一つの粒子とみなしてもよい。凝集粒子の平均粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい、なお、凝集粒子の最大長さは $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0020】

アルミナ結晶粒子の平均粒径は、たとえば $1.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0021】

なお、アルミナ質磁器中に含まれる各種粒子の最大径としては、 $15\ \mu\text{m}$ が好適なものとなる。各種粒子の最大径が $15\ \mu\text{m}$ 以下であれば破壊の起点になり難いからである。ここで、各種粒子とは、アルミナ結晶粒子およびジルコニア結晶粒子である。ジルコニア結晶粒子には上記した単独粒子および凝集粒子が含まれる。

【0022】

アルミナ質磁器は、Ti、MgおよびSiを含む。Ti、MgおよびSiの合計の含有量は、Tiを TiO_2 換算し、MgをMgO換算し、Siを SiO_2 換算したときに、 1.4 質量%以上であるのが良い。なお、平衡状態図を参考にすると、これらの酸化物、すなわち TiO_2 、MgO、および SiO_2 の共晶温度は 1300 以下である。このため、ヒータの発熱体となる金属と、これらの成分を含むアルミナ質磁器とを同時焼成したときには、アルミナ質磁器の構成成分であるAl、Zr、Ti、Mg、Siおよび希土類元素の少なくとも一種の成分が、場合によっては金属酸化物の状態が発熱体に拡散しやすくなる。

【0023】

また、Ti、MgおよびSiをそれぞれ酸化物として含むことで、アルミナ磁器中に含まれるジルコニア結晶粒子を粒成長させることができる。例えば、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のジルコニア粉末を原料粉末として用いても、アルミナ質磁器中に、最大長さが $1\ \mu\text{m}$ 以上のジルコニアの単独粒子、または最大長さが $1\ \mu\text{m}$ 以上のジルコニアの凝集粒子を形成しやすくなる。

【0024】

Ti含有量は、酸化物(TiO_2)換算で 0.5 質量%以上 1.0 質量%以下であってもよい。Mgの含有量は酸化物換算(MgO)で 0.2 質量%以上 4.0 質量%以下であってもよい。Siの含有量は酸化物換算(SiO_2)で 0.7 質量%以上 1.4 質量%以下であってもよい。Ti、MgおよびSiの合計の含有量は、Tiを TiO_2 換算し、MgをMgO換算し、Siを SiO_2 換算したときの割合で 6.4 質量%以下、特に 5.0 質量%以下でもよい。Ti、MgおよびSiの上記換算での合計の含有量を 6.4 質量%以下とすることで、ジルコニア結晶粒子の過剰な粒成長を抑制し、高い機械的強度を有するアルミナ質磁器とすることができる。

【0025】

また、アルミナ質磁器は、 1.0 %以下の気孔率を有していてもよい。気孔率が 1.0 %以下であると、機械的な破壊の起点となる気孔を低減することができる。こうして高い機械的強度を有するアルミナ質磁器を得ることができる。

【0026】

アルミナ質磁器は、Ca、Ba、Sr、Zn、MnおよびCeの合計の含有量が、CaをCaO換算し、BaをBaO換算し、SrをSrO換算し、前記MnをMnO換算し、前記Ceを Ce_2O_3 換算したときに、 $300\ \text{ppm}$ 以下であってもよい。これらの元素が酸化物換算したときの合計で $300\ \text{ppm}$ 以下であると、アルミナ質磁器の高温における曲げ強度をより高めることができる。なお、Ca、Ba、Sr、Zn、MnおよびCeの一部は、部分安定化ジルコニアの固溶元素として用いられ場合がある。また、主成分であるアルミナ結晶粒子、および/または助剤成分であるTi、MgおよびSiを含む酸化物と反応して粒界相を形成することがある。Ca、Ba、Sr、Zn、MnおよびCeをそれぞれ金属酸化物として含む粒界相は、 700 以上で軟化することがある。Ca、Ba

10

20

30

40

50

、Sr、Zn、MnおよびCeの合計の含有量を酸化物換算で300ppm以下とすることで、高温での機械的強度が高いアルミナ質磁器とすることができる。ここで、ppmは、 1×10^{-6} のオーダーの質量比を略して表したものである。

【0027】

ジルコニア結晶粒子に含まれる希土類元素は、Yであってもよい。Yは、部分安定化ジルコニアの固溶元素として用いられる希土類元素の中でも、特に正方晶を安定化させる効果が高い。なお、ジルコニア結晶粒子にYが Y_2O_3 換算で2mol%含まれるというのは、 ZrO_2 に対し Y_2O_3 が2mol%含まれることを意味する。

【0028】

ジルコニア結晶粒子に含まれる単斜晶のジルコニア結晶粒子の比率は25%以下であってもよい。単斜晶のジルコニア結晶粒子の比率が25%以下であると、正方晶ジルコニア結晶粒子の比率が高くなり、正方晶から単斜晶への相変態によるアルミナ質磁器の機械的強度を高める効果がより大きくなる。

10

【0029】

アルミナ質磁器は、JIS R 1601:2008に準拠する室温(25℃)での3点曲げ強度が800MPa以上であってもよい。室温での3点曲げ強度が800MPa以上であると、高い機械的強度とともに信頼性に優れ、かつ耐振動性の高いセラミックヒータを得ることができる。この場合、アルミナセラミックヒータに占める、アルミナ質磁器(絶縁性磁器)の体積は半分ほど(40体積%以上60体積%以下)であってもよい。

【0030】

アルミナ質磁器は、JIS R 1604:2008に準拠する高温での3点曲げ強度が600MPa以上であってもよい。この場合、試験温度としては800℃以上の温度を例示することができる。例えば、800℃の温度における3点曲げ強度が600MPa以上であると、高温下で放置(保持)する試験あるいは温度サイクル試験に対する耐性が高くなる。この場合も、アルミナセラミックヒータに占めるアルミナ質磁器(絶縁性磁器)の体積は半分(40体積%以上60体積%以下)ほどであってもよい。

20

【0031】

セラミックヒータは、発熱体と、この発熱体を被覆する絶縁性磁器と、を備える。ここで、発熱体は金属材料によって形成される。絶縁性磁器として上記のアルミナ質磁器を用いると、発熱体と絶縁性磁器との密着性(接着性または接合性と言い換えても良い。)の高いセラミックヒータを得ることができる。この場合も、アルミナセラミックヒータにおけるアルミナ質磁器の体積割合は半分ほど(40体積%以上60体積%以下)であってもよい。このようにして得られるセラミックヒータは、振動や温度サイクルに対して高い耐久性を有するものとなる。

30

【0032】

セラミックヒータは、たとえば金属発熱体を2枚の絶縁性磁器で挟んだ平板状のセラミックヒータであってもよい。また、いずれも絶縁性磁器である内筒と外筒との間に発熱体を有する筒状または柱状のセラミックヒータであってもよい。また、セラミックヒータは、種々のガスセンサを内部または外部に備えていてもよい。

【0033】

セラミックヒータは、上述の形態に限定されるものではない。言い換えると、発熱体と、当該発熱体を被覆する絶縁性磁器とを備えるが、絶縁性磁器が上述のアルミナ質磁器であれば、他のどのような形態を有していてもよい。例えば、発熱体およびガスセンサ以外の構成要素を備えていてもよい。

40

【0034】

上述のアルミナ質磁器は、たとえば以下のような方法で作製してもよい。

【0035】

たとえば、平均粒径が0.1 μ m以上0.3 μ m以下のジルコニア粉末と、平均粒径が0.6 μ m以上3.0 μ m以下のアルミナ粉末とを主原料粉末として準備する。ジルコニア粉末は、希土類元素を1~2mol%含む部分安定化ジルコニアであるのが良い。アル

50

ミナ粉末とジルコニア粉末との配合比率は、たとえば質量比でアルミナ粉末：ジルコニア粉末 = 95 : 5 ~ 80 : 20としてもよい。

【0036】

さらに焼結助剤として、酸化チタン粉末、酸化マグネシウム粉末（酸化マグネシウム粉末の代わりに、炭酸マグネシウム粉末、水酸化マグネシウム粉末を用いてもよい）、および酸化ケイ素粉末を準備する。酸化チタン粉末、酸化マグネシウム粉末、炭酸マグネシウム粉末、水酸化マグネシウム粉末および酸化ケイ素粉末は、純度が99質量%以上であり、平均粒径が2 μm以下であるのが良い。平均粒径は0.1 μm以上2 μm以下が良い。ここで、上記した主原料粉末および焼結助剤は、便宜上、それぞれ、以下のように表しても良い。アルミナは Al_2O_3 、ジルコニアは ZrO_2 、酸化チタンは TiO_2 、酸化マグネシウムは MgO 、炭酸マグネシウムは $MgCO_3$ 、水酸化マグネシウムは $Mg(OH)_2$ 、酸化ケイ素は SiO_2 。以下、後者の表記を用いることがある。

10

【0037】

主原料粉末と焼結助剤との配合組成として、例えば、以下を例示することができる。 Al_2O_3 粉末、 ZrO_2 粉末および焼結助剤を合計で100質量%としたとき、 TiO_2 は、0.5質量%以上1.0質量%以下、 MgO は0.2質量%以上4.0質量%以下、 SiO_2 は0.7質量%以上1.4質量%以下とする。合計は、1.4質量%以上とする。 TiO_2 、 MgO 、および SiO_2 の合計は、6.0質量%以下、特に5.0質量%以下でもよい。

20

【0038】

所定の比率で配合した Al_2O_3 粉末、 ZrO_2 粉末、 TiO_2 粉末、 MgO 粉末、および SiO_2 粉末を、例えばボールミルで湿式混合し、乾燥後にプレス成形、テープ成形、鋳込み成形、射出成形など周知の成形法を用いて成形体を作成してもよい。得られた成形体に、たとえば冷間静水圧プレス(CIP)処理を行ってもよい。

【0039】

得られた成形体を、脱脂し、助剤の組成と量に応じて、たとえば大気中で1400以上1600以下の温度で焼成することでアルミナ質磁器を得ることができる。

【0040】

発熱体は、たとえば、タングステン(W)粉末と Al_2O_3 粉末とを所定量配合した導電ペーストを用いて形成してもよい。アルミナ質磁器となる成形体の表面に導電性ペーストを印刷する。必要に応じて、成形体に設けたビアホールに導電性ペーストを埋め込む。こうして導体パターンを形成する。この後、導体パターンと成形体とを同時焼成する。このとき、焼成雰囲気は還元雰囲気であってもよい。

30

【0041】

このように微細な ZrO_2 粉末を用い、上記の焼結助剤とともに焼成することで、ジルコニア結晶粒子が粒成長して最大長さが1 μm以上の単独粒子または最大長さが1 μm以上の凝集粒子を形成できる。このような方法によれば、粒径が1 μm以下のジルコニア結晶粒子が均一に分散した結晶組織にするよりも、アルミナ質磁器の室温(25)および高温(800)での曲げ強度(3点曲げ強度)を高めることができる。

40

【0042】

また、焼結助剤として、 TiO_2 、 MgO 、および SiO_2 を用いることで、アルミナ質磁器の構成成分、すなわち、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 SiO_2 および希土類元素物の少なくとも一種の成分のその一部が発熱体の金属側に拡散しやすくなる。こうして、アルミナ質磁器と発熱体とを強固に密着させることができる。

【実施例】

【0043】

平均粒径(D50)0.6 μm、純度99.8質量%の Al_2O_3 粉末、および Y_2O_3 が所定量固溶した平均粒径(D50)0.1 μmの ZrO_2 粉末を準備した。また、焼結助剤として、いずれも純度99.8%以上の TiO_2 粉末、 SiO_2 粉末、および $MgCO_3$ 粉末を準備した。なお、試料No.4については、表1に記載の原料に加え、 $SrCO_3$

50

粉末を添加した。

【0044】

これらを所定量配合し、バインダとしてセルロース、および溶剤としてトルエンを加えて混合してスラリーを調製した。表1における ZrO_2 の組成は、 Al_2O_3 粉末と ZrO_2 粉末とを合計100質量%としたときの比率である。表1における TiO_2 、 MgO 、および SiO_2 の組成は、 Al_2O_3 、希土類元素(Y)を含む ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、および SiO_2 の合計を100質量%としたときの比率である。

【0045】

得られたスラリーを、ドクターブレード法でシート成形し、乾燥させて、厚さ0.4 mmのグリーンシートを作製した。次いで、得られたグリーンシートを15層積層し、厚さ6 mmの成形体を得た。

10

【0046】

得られた成形体を所定の形状にカットし、大気中、500 で10時間の脱脂処理を行った後、大気中、表1に示す最高温度で5時間焼成し、アルミナ質磁器を得た。試料No. 13は、焼成の最高温度での保持時間を2時間に設定した。

【0047】

【表1】

試料 No.	ZrO_2	Y_2O_3	TiO_2	MgO	SiO_2	Ti,Mg,Si 合計	焼成温度 °C
	質量%	mol%	質量%	質量%	質量%	質量%	
1	5	2	0.8	1.0	1.0	2.8	1500
2	10	2	0.8	1.0	1.0	2.8	1500
3	15	1	1.0	1.0	0.7	2.7	1450
4	15	1	1.0	1.0	0.7	2.7	1450
5	15	2	0.5	0.2	0.7	1.4	1600
6	15	2	0.5	0.2	0.5	1.2	1500
7	15	2	0.8	1.0	1.0	2.8	1500
8	15	2	1.0	2.2	1.2	4.4	1450
9	15	2	1.0	4.0	1.4	6.4	1400
10	15	2	1.2	3.8	2.0	7.0	1400
11	15	3	1.0	1.0	0.7	2.7	1450
12	20	2	0.8	1.0	1.0	2.8	1500
13	15	1	1.0	1.0	0.7	2.7	1450

20

30

【0048】

得られたアルミナ質磁器の組成は、蛍光X線(XRF)で確認した。 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、および SiO_2 の組成は、調合時と誤差の範囲で一致した。また、その他として示したCa、Ba、Sr、Zn、MnおよびCeの含有量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光(ICP)で確認した。作製した試料(試料No. 1~13)のCa、Ba、Sr、Zn、MnおよびCeの含有量は、いずれの試料も400 ppm以下であった。

40

【0049】

アルミナ結晶粒子の粒径およびジルコニア結晶粒子の粒径は以下のようにして確認した。アルミナ質磁器の断面を鏡面研磨したのち、表1の焼成温度より50 ~ 100 低い温度で10分間の熱処理を行い、粒界をエッチングした。粒界をエッチングした断面の写真を、走査型電子顕微鏡を用いて倍率3000倍で撮影した。得られた断面写真を画像解析し、アルミナ結晶粒子およびジルコニア結晶粒子、それぞれ50個ずつの円換算による

50

平均粒径を算出した。なお、ジルコニア結晶粒子については、凝集粒子も一つの粒子とみなして平均粒径を算出した。また、断面写真を用いてジルコニア結晶粒子の最大長さを測定して、最大長さが1 μm 以上の単独粒子および最大長さが1 μm 以上の凝集粒子の面積比率からその体積比率を算出した。なお、得られたアルミナ質磁器の気孔率を断面写真の画像解析により測定したところ、いずれの試料も気孔率は1%以下であった。

【0050】

ジルコニア結晶粒子の単斜晶比率は、アルミナ質磁器のX線回折(CuK α)パターンを解析することにより算出した。単斜晶は2 θ が28.3°付近の(11-1)面、31.5°付近の(111)面の回折ピークを用い、正方晶は2 θ が30.2°付近の(111)面の回折ピークを用いた。単斜晶と正方晶の上記回折強度の和に占める単斜晶の上記回折強度のパーセントをジルコニア中単斜晶の比率とした。

10

【0051】

アルミナ質磁器の曲げ強度は、得られたアルミナ質磁器から所定の形状の機械的強度測定用試料を作製し、JIS R 1601:2008およびJIS R 1604:2008に準拠して室温(25)および800における3点曲げ強度を測定することで評価した。結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

試料 No.	平均粒径		ZrO ₂		その他	3点曲げ強さ	
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	最大長さが 1 μm 以上 の割合	単斜晶比率	Ca,Ba,Sr, Zn,Mn,Ce	室温	800°C
	μm	μm	体積%	%	ppm	MPa	MPa
1	3.3	0.7	50	7	120	805	620
2	2.9	0.9	54	11	120	825	643
3	1.9	1.3	57	21	100	855	653
4	2.0	1.1	54	20	450	838	491
5	4.2	1.5	53	25	30	814	669
6	2.6	0.8	40	15	40	660	548
7	2.4	1.2	59	17	110	836	633
8	2.3	1.5	66	24	180	822	625
9	1.8	1.3	61	19	300	865	617
10	2.5	1.6	78	29	270	800	601
11	1.9	1.2	54	5	100	745	515
12	2.1	1.4	63	23	90	877	646
13	1.8	0.4	0	4	30	620	420

20

30

40

【0053】

試料No. 1~5、7~10、および12は、希土類元素が固溶した最大長さが1 μm 以上のジルコニアの単独粒子または最大長さが1 μm 以上となっている、ジルコニアの凝集粒子を50体積%以上含み、室温(25)における3点曲げ強度が800MPa以上であった。また、試料No. 1~3、5、7~10、および12は、Ca、Ba、Sr、Zn、MnおよびCeの含有量が、酸化物換算で合計300ppm以下であり、高温(800)における3点曲げ強度が600MPa以上であった。

【0054】

なお、試料No. 3と同じ組成の成形体を同じ温度で保持時間を2時間として作製した試料の結果を表2に試料No. 13として示した。試料No. 13のアルミナ質磁器は、

50

最大長さが1 μm 以上のジルコニアの単独粒子および最大長さが1 μm 以上となっている、ジルコニアの凝集粒子を含まないものであった。試料No. 13のアルミナ質磁器は、室温(25)における3点曲げ強度620 MPa、高温(800)における3点曲げ強度が420 MPaであり、他の試料(試料No. 1~12)に比べて低かった。これは、試料No. 13のアルミナ質磁器は、他の試料のアルミナ質磁器に比べて、ジルコニア結晶粒子が微粒であったことに因るものと考えられる。室温では、正方晶の安定性が高いため、応力下での相変態が起きにくいことが考えられる。また、高温において、アルミナ結晶粒子とジルコニア結晶粒子との間あるいはジルコニア結晶粒子同士の間で粒界すべりが起こりやすいことが考えられる。その結果、室温と高温(800)における3点曲げ強度が低くなったものと考えられる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C04B35/119 (2006.01) i, H01B3/12 (2006.01) i, H05B3/14 (2006.01) i 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) Int.Cl. C04B35/119, H01B3/12, H05B3/14		
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	1971-2019
	Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
	Published registered utility model applications of Japan	1994-2019
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 Y	JP 2005-75659 A (KYOCERA CORP.) 24 March 2005, paragraphs [0022]-[0026], tables 1, 2, sample no. 4, 5, 8, 10, claim 1 & US 2005/0049137 A1, paragraphs [0044]-[0059], tables 1, 2, sample no. 4, 5, 8, 10, claim 1 & EP 1510509 A2	1-6 7
X Y	JP 2007-269524 A (KYOCERA CORP.) 18 October 2007, paragraphs [0096]-[0102], claims 1-5 (Family: none)	7 1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 October 2019 (02.10.2019)		Date of mailing of the international search report 15 October 2019 (15.10.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 3-223157 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 02 October 1991, page 3, upper left column, line 11 to upper right column, line 14, claims & US 5279886 A, column 3, paragraphs [0035]-[0063], claim 1	7 1-6
A	JP 2006-122634 A (KYOCERA CORP.) 18 May 2006 & US 2008/0275568 A1 & WO 2005/042047 A1 & EP 1679089 A1	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 2 9 2 0 5									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/119(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H05B3/14(2006.01)i											
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)) Int.Cl. C04B35/119, H01B3/12, H05B3/14											
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>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019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	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 Y	JP 2005-75659 A (京セラ株式会社) 2005.03.24, 段落 [0022] - [0026]、表1、2、試料No. 4、5、8、10、請求項1 & US 2005/0049137 A1, [0044]-[0059], tables 1, 2, sample No. 4, 5, 8, 10, claim 1 & EP 1510509 A2	1-6 7									
Y A	JP 2007-269524 A (京セラ株式会社) 2007.10.18, 段落 [0096] - [0102]、請求項1-5 (ファミリーなし)	7 1-6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的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矛盾するものではなく、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 02.10.2019		国際調査報告の発送日 15.10.2019									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 武 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 1784								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 2 9 2 0 5
C (続き) . 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
Y A	JP 3-223157 A (日本特殊陶業株式会社) 1991. 10. 02, 第 3 頁左上欄 第 1 1 行—右上欄第 1 4 行、特許請求の範囲 & US 5279886 A, column 3, paragraphs 35-63, claim 1	7 1-6
A	JP 2006-122634 A (京セラ株式会社) 2006. 05. 18, & US 2008/0275568 A1 & WO 2005/042047 A1 & EP 1679089 A1	1-7

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。