

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7249848号  
(P7249848)

(45)発行日 令和5年3月31日(2023.3.31)

(24)登録日 令和5年3月23日(2023.3.23)

(51)国際特許分類

C 0 4 B	35/576 (2006.01)	F I	C 0 4 B	35/576
C 0 4 B	38/00 (2006.01)		C 0 4 B	38/00 3 0 4 Z
C 0 4 B	35/64 (2006.01)		C 0 4 B	35/64
B 0 1 D	39/20 (2006.01)		B 0 1 D	39/20 D
F 2 7 B	9/04 (2006.01)		F 2 7 B	9/04

請求項の数 12 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-64908(P2019-64908)  
 (22)出願日 平成31年3月28日(2019.3.28)  
 (65)公開番号 特開2020-164353(P2020-164353)  
 A)  
 (43)公開日 令和2年10月8日(2020.10.8)  
 審査請求日 令和3年10月18日(2021.10.18)

(73)特許権者 000004064  
 日本碍子株式会社  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 (74)代理人 110000523  
 アクシス国際弁理士法人  
 亀井 良之  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内  
 島田 正人  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内  
 (72)発明者 松本 万晃  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内  
 (72)発明者 井原 爾史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

入口、加熱帯、冷却帯及び出口を順に備え、加熱帯及び冷却帯における炉内雰囲気が共に酸素濃度100体積ppm以下の不活性ガス雰囲気である連続炉に、炭化珪素を含有する坯土の成形体を入口から出口まで搬送することにより焼成する工程を含む炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法であって、

ここで、加熱帯とは、連続炉の入口から、炉内を加熱するための最も出口側に近い箇所に設置された加熱機器までの前記成形体の進行方向の範囲を指し、冷却帯とは最も出口側に近い箇所に設置された加熱機器の直後から、連続炉の出口までの前記成形体の進行方向の範囲を指す、炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## 【請求項2】

前記連続炉に供給する前記不活性ガスの流量は、炉内容積1m<sup>3</sup>当たり1Nm<sup>3</sup>/hr以下である請求項1に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## 【請求項3】

冷却帯は、炉壁に形成されて炉外及び炉内を結ぶ少なくとも一つの貫通孔と、当該貫通孔に挿通された少なくとも一本の冷却パイプとを備え、当該貫通孔と当該冷却パイプの隙間は少なくとも一つのゴムリングによってシールされている請求項1又は2に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## 【請求項4】

加熱帯は、炉壁に形成されて炉外及び炉内を結ぶ少なくとも一つの貫通孔と、当該貫通

孔に挿通された少なくとも一本の棒状ヒーターとを備え、当該貫通孔と当該棒状ヒーターの隙間は少なくとも一つの耐熱ゴムリングによってシールされている請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 5】

ゴムリングがフッ素ゴム製又はシリコーンゴム製である請求項 3 又は 4 に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 6】

前記坯土の成形体は、更に珪素を含有する請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 7】

前記坯土の成形体は、外周側壁と、外周側壁の内周側に配設され、一方の底面から他方の底面まで流体の流路を形成する複数のセルを区画形成する隔壁とを有する柱状ハニカム構造部を有する請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 8】

炭化珪素含有セラミックス製品の気孔率が 45 % 以上である請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 9】

加熱帯及び冷却帯における炉内圧力が炉外の気圧より高い請求項 1 ~ 8 の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 10】

前記焼成する工程を実施する前に、

予め、炉内の不活性ガスの炉壁からの漏れ出しをリークディテクターで検査する工程と、リークディテクターにより不活性ガスの漏れ出しが検出された場合に、漏れ出し箇所に対して炉外からの空気が炉内に流入することを防止するためのシールを行う工程とを含む請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 11】

炉内の不活性ガスの炉壁からの漏れ出しをリークディテクターで検査する工程は、炉壁に形成された、炉外及び炉内を結ぶ貫通孔に挿通された部品がある箇所に対して少なくとも実施される請求項 10 に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【請求項 12】

前記シールを行う工程はゴムリングを用いることを含む請求項 10 又は 11 に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法に関する。とりわけ、本発明は炭化珪素含有セラミックス製品の中でも、自動車排ガス浄化用のフィルタ又は触媒担体等に使用されるハニカム構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素 (SiC) は、高耐熱性、高硬度、優れた耐薬品性、優れた耐摩耗性といった特性を活かして、ヒートシンク、排ガスフィルタ、触媒担体、摺動部品、ノズル、熱交換器、及び半導体製造装置用部品といった種々のセラミックス製品に利用されている。中でも、炭化珪素多孔質体に金属珪素を含浸した Si 含浸 SiC 材料は、優れた熱伝導率からヒートシンク材としての用途がある。また、炭化珪素粒子が金属珪素によって結合された Si 結合 SiC 材料は、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性に優れた特性を持ち、内燃機関、ボイラ等の排ガス中の微粒子を捕集するフィルタや、排ガス浄化用触媒の触媒担体等に用いられるハニカム構造体の代表的な構成材料として知られている。

【0003】

10

20

30

40

50

炭化珪素含有セラミックス製品は、例えば、炭化珪素粉末原料に、金属シリコン、有機バインダー、及びアルカリ土類金属を添加し、混合及び混練して得られた坯土を、所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成することにより製造される。本焼成の際は、窯道具（窯材及び匣鉢など）内に成形体を載置して Ar ガス雰囲気で行うことで、製品特性を発現（又は向上）している。

【0004】

特開 2007-254237 号公報（特許文献 1）には、金属シリコン及び有機バインダーを含む原料から得られた坯土を所定の形状に成形し、得られた成形体を、ガスの流通のためのスリットが形成されている匣鉢内に設置し、仮焼して前記成形体中の有機バインダーを除去した後、N<sub>2</sub>や Ar 等の不活性ガス雰囲気中で 1600 以下の温度で本焼成することにより元素として Si を含む含 Si 非酸化物セラミックス体を製造する方法が開示されている。

10

【0005】

特開 2004-292197 号公報（特許文献 2）には、炭化珪素粉末原料に、金属シリコン原料、有機バインダ、及びアルカリ土類金属を含む原料を添加し、混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成することにより製造されるハニカム構造体の製造方法であって、前記仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、アルミニウムを成分として含有する固体を炭化珪素質の窯材内に載置して行うことを特徴とするハニカム構造体の製造方法が開示されている。特許文献 2 には、本焼成は Ar 等の不活性雰囲気にして行うことが記載されている。

20

【0006】

特開 2018-154536 号公報（特許文献 3）には、押出成形された炭化珪素質成分を含むハニカム成形体を焼成用部材とともに、焼成炉に導入して焼成し、炭化珪素質ハニカム構造体を製造する焼成工程を備える炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法であって、前記焼成用部材は、アルミナ含有率が 70 wt % 以上のセラミックス材料を用いて形成され、前記焼成工程は、前記焼成炉の炉内空間に不活性ガスを供給する不活性ガス供給工程と、前記炉内空間に還元性ガスを添加するガス添加工程とを更に備える炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法が開示されている。

30

【0007】

特許文献 3 によれば、前記焼成用部材は、前記ハニカム成形体を載置する棚板、及び、前記棚板に載置された前記ハニカム成形体の周りを囲み、前記ハニカム成形体を上下に載置する枠体を含み得る。また、還元性ガスは、所謂「酸素ゲッター」として機能し、焼成工程の際に炉内空間に残存する酸素成分と反応し、炉内空間を安定した低酸素状態にすることができる。これにより、炉内空間は低酸素状態を維持することができ、ハニカム成形体の焼成条件に偏りが生じることなく、安定した品質のハニカムセグメントを製造することができるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開 2007-254237 号公報

40

特開 2004-292197 号公報

特開 2018-154536 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このように、炭化珪素含有セラミックス製品を製造する際の焼成工程（本焼成）は、窯道具（窯材及び匣鉢など）内に成形体を配置して不活性ガス雰囲気で行われてきた。また、焼成工程においては、炉内の酸素濃度を低減することで製品の品質管理を行うことも知られている。

50

## 【0010】

焼成工程における雰囲気制御は、バッチ炉であれば比較的容易に行うことができ、製品の品質管理も可能である。ところが、連続炉においては、上記のような手法によって焼成工程における雰囲気制御を行ったとしても、窯道具内で炉内雰囲気の影響を受けやすい場所（例：窯道具の外周付近）にワークを載置すると、焼成体の強度低下、気孔特性の低下（具体的には細孔径の縮小）及び変色といった問題が生じていた。この問題は特に、炭化珪素含有セラミックス製品の気孔率が高いほど顕著であることが分かった。このため、窯道具内でデッドスペースが発生して成形体を載置することができる領域が小さくなり、生産効率の低下を招いていた。

## 【0011】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、一側面において、生産効率の向上に寄与する、連続炉を用いた炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明者は上記問題の原因を探るため炉内の酸素濃度分布を調査した。その結果、冷却帯の酸素濃度は150体積ppm程度であり、加熱帯に比べて酸素濃度が若干高いことが判明した。これは、冷却帯においては間接冷却用の冷却パイプが炉壁を貫通するところ、冷却パイプと炉壁の間のシール性が確保しにくいという理由によると考えられる。低温度領域である冷却帯においては焼成品が酸化されにくくことも考慮すると、150体積ppm程度という酸素濃度は十分に低酸素条件であるともいえる。しかしながら、本発明者の検討結果によると、冷却帯の酸素濃度を更に厳密に管理することで、窯道具内で成形品を載置可能な領域を有意に広げられることが分かった。本発明は当該知見に基づき創作されたものであり、以下に例示される。

## 【0013】

## [1]

入口、加熱帯、冷却帯及び出口を順に備え、加熱帯及び冷却帯における炉内雰囲気が共に酸素濃度100体積ppm以下の不活性ガス雰囲気である連続炉に、炭化珪素を含有する坯土の成形体を入口から出口まで搬送することにより焼成する工程を含む炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## [2]

前記連続炉に供給する前記不活性ガスの流量は、炉内容積1m<sup>3</sup>当たり1Nm<sup>3</sup>/hr以下である[1]に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## [3]

冷却帯は、炉壁に形成されて炉外及び炉内を結ぶ少なくとも一つの貫通孔と、当該貫通孔に挿通された少なくとも一本の冷却パイプとを備え、当該貫通孔と当該冷却パイプの隙間は少なくとも一つのゴムリングによってシールされている[1]又は[2]に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## [4]

加熱帯は、炉壁に形成されて炉外及び炉内を結ぶ少なくとも一つの貫通孔と、当該貫通孔に挿通された少なくとも一本の棒状ヒーターとを備え、当該貫通孔と当該棒状ヒーターの隙間は少なくとも一つの耐熱ゴムリングによってシールされている[1]～[3]の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## [5]

ゴムリングがフッ素ゴム製又はシリコーンゴム製である[3]又は[4]に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## [6]

前記坯土の成形体は、更に珪素を含有する[1]～[5]の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

## [7]

10

20

30

40

50

前記坯土の成形体は、外周側壁と、外周側壁の内周側に配設され、一方の底面から他方の底面まで流体の流路を形成する複数のセルを区画形成する隔壁とを有する柱状ハニカム構造部を有する〔1〕～〔6〕の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

〔8〕

炭化珪素含有セラミックス製品の気孔率が45%以上である〔1〕～〔7〕の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

〔9〕

加熱帯及び冷却帯における炉内圧力が炉外の気圧より高い〔1〕～〔8〕の何れか一項に記載の炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法。

〔10〕

入口、加熱帯、冷却帯及び出口を順に備え、炉内雰囲気が不活性ガス雰囲気である連続炉に、炭化珪素を含有する坯土の成形体を入口から出口まで搬送することにより焼成する工程を備えた炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法を実施する前に、

予め、炉内の不活性ガスの炉壁からの漏れ出しをリークディテクターで検査する工程と、リークディテクターにより不活性ガスの漏れ出しが検出された場合に、漏れ出し箇所に対して炉外からの空気が炉内に流入することを防止するためのシールを行う工程とを含む炉内酸素濃度の低減のためのシール方法。

〔11〕

炉内の不活性ガスの炉壁からの漏れ出しをリークディテクターで検査する工程は、炉壁に形成された、炉外及び炉内を結ぶ貫通孔に挿通された部品がある箇所に対して少なくとも実施される〔10〕に記載の炉内酸素濃度の低減のためのシール方法。

〔12〕

前記シールを行う工程はゴムリングを用いることを含む〔10〕又は〔11〕に記載の炉内酸素濃度の低減のためのシール方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明の一実施形態によれば、連続炉においては、窯道具内で炉内雰囲気の影響を受けやすい場所（例：窯道具の外周付近）にワークを載置したときの、焼成体の強度低下、気孔特性の低下及び変色が抑制可能である。このため、窯道具内に載置可能なワーク（すなわち、炭化珪素を含有する坯土の成形体）の領域を大きくすることができ、生産効率が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態に係る連続炉の全体構成を示す模式図である。

【図2】実施例1及び比較例1における、ヒートカーブと炉内の酸素濃度分布を示すグラフである。

【図3】窯道具の構造例を示す模式的な分解斜視図である。

【図4】冷却パイプが炉壁に挿通されている箇所の断面構造を説明するための模式図である。

【図5】棒状ヒーターが炉壁に挿通されている箇所の断面構造を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

次に本発明の実施形態を図面を参照しながら詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0017】

<1. 連続炉の全体構成>

図1は、本発明の一実施形態に係る連続炉（10）の全体構成を示す模式図である。本

10

20

30

40

50

実施形態に係る連続炉(10)は、入口(11)、加熱帯(12)、冷却帯(13)及び出口(14)を順に備え、台板(15)に積載したワーク(ここでは、炭化珪素を含有する坯土の成形体)を入口(11)から出口(14)に向かって搬送しながら加熱処理することができる。本実施形態における連続炉(10)はプッシャーキルンであり、台板(15)に積載したワークは、台板(15)を油圧プッシャー(19)で押すことで、搬送される。

#### 【0018】

加熱帯(12)とは、連続炉(10)の入口(11)から、炉内を加熱するための最も出口(14)側に近い箇所に設置された加熱機器(17)までのワーク進行方向の範囲を指す。冷却帯(13)とは、最も出口(14)側に近い箇所に設置された加熱機器(17)の直後から、連続炉(10)の出口(14)までのワーク進行方向の範囲を指す。冷却帯(13)には冷却器(16)を設置することができる。「加熱」の概念には「焼成」が含まれる。また、加熱帯(12)には、脱バインダーが行われる「予熱帯」を設けることも可能である。

10

#### 【0019】

生産性を高めるため、多数のワークを載置するための窯道具を使用することができる。一実施形態において、窯道具はセラミックス製とすることができます、例えば、炭化珪素(SiC)、窒化珪素含有炭化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)よりなる群から選択される一種又は二種以上を含有するセラミックスを使用することができる。窯道具は、複数のハニカム成形体を載置可能な棚板を繰り返し積み重ねてタワー状に形成することができる。

20

#### 【0020】

図3には、窯道具(30)の一実施形態に係る構造例が示されている。図示の実施形態に係る窯道具(30)の作製方法について説明する。最下部に配された平板状の台板(32)の上に矩形状の棚板(33)を載せ、更に当該棚板(33)の棚板面(上面)(33a)に複数のワーク(31)を整列された状態で載置する。その後、ワーク(31)の高さよりも高い枠高さで形成された角筒状の枠体(34)を、載置されたワーク(31)を囲むようにして棚板面(33a)に載置する。その後、載置した枠体(34)の枠体上面(34a)に新たな棚板(33)を載せる。この作業を繰り返し、最上段の枠体(34)の枠体上面(34a)に天板(35)を設置することで、棚板(33)を多段に積重したタワー状の窯道具(30)が作製される。なお、枠体(34)の下面には、炉内ガスが流通可能な切欠(39)がそれぞれの辺に二箇所ずつ設けられている。

30

#### 【0021】

連続炉の種類に特に制約はない。図示の連続炉はプッシャーキルンであるが、その他、例えば、トンネルキルン又はローラーハースキルン等とすることができます。また、本実施形態において使用される連続炉は雰囲気炉であり、加熱帯及び冷却帯における炉内雰囲気と共に酸素濃度100体積ppm以下の不活性ガス雰囲気とすることができます。これにより、窯道具の外周付近にあるワークにおいても酸化が有意に抑制される。このため、窯道具の外周付近にあるワークの焼成体の強度低下、気孔特性の低下及び変色が抑制可能となり、窯道具内に載置可能なワークの領域を大きくすることができるので生産効率の向上に繋がる。

40

#### 【0022】

炉内の酸素濃度は、加熱帯及び冷却帯共に、50体積ppm以下であることが好ましく、40体積ppm以下であることがより好ましく、30体積ppm以下であることが更により好ましく、20体積ppm以下であることが最も好ましい。炉内の酸素濃度に下限は設定されないが、加熱帯及び冷却帯共に、1体積ppm以上とすることができます、更には3体積ppm以上としても十分な酸化抑制効果を得ることができる。

#### 【0023】

炉内雰囲気を構成する不活性ガスとしては、アルゴンガス等の希ガスが挙げられる。不活性ガスを使用することで、ワークが酸化等の意図しない化学反応を起こすのを防止可能

50

である。ワークの窒化を防止するため炉内雰囲気として窒素は使用しないことが望ましい。

【0024】

再び図1を参照すると、入口(11)及び出口(14)には炉内と炉外の間でそれぞれ開放及び気密性を保った状態で閉鎖可能な気密シャッタが設けられている。また、炉内には不活性ガスの供給口(20)及び排出口(21)が設けられ、供給口(20)から炉内に導入された不活性ガスは、炉内を流れた後、排出口(21)から排出される。

【0025】

炉外からの空気の混入を抑制するため、加熱帯及び冷却帯の炉内圧力が炉外の気圧より高くなるように、炉内に不活性ガスを流すことが好ましい。具体的には、加熱帯及び冷却帯の炉内圧力は、炉外の気圧に対してそれぞれ+10Pa以上であることが好ましく、+30Pa以上であることがより好ましく、+50Pa以上であることが更に好ましい。加熱帯及び冷却帯の気圧に特に上限は設定されないが、炉内圧力を高くし過ぎてもコスト高になる。そこで、加熱帯及び冷却帯の炉内圧力は、炉外の気圧に対してそれぞれ+500Pa以下であることが好ましく、+300Pa以下であることがより好ましく、+100Pa以下であることが更に好ましい。

10

【0026】

炉内圧力が炉外の気圧より高ければ、炉外からの空気の流入は理論的には起きないはずである。しかしながら、本発明者の検討結果によると、経済的なアルゴン使用量の範囲内で炉内の酸素濃度を十分に低下させることは困難である。炉内の酸素濃度を十分に低下させるには、予め、炉内の不活性ガスの炉壁からの漏れ出しをリークディテクターで検査しておくことが望ましい。そして、炉内の不活性ガスの炉壁からの漏れ出しをリークディテクターで検査する工程は、炉壁に形成された、炉外及び炉内を結ぶ貫通孔に挿通された部品がある箇所に対して少なくとも実施されるべきである。リークディテクターにより炉内の不活性ガスの炉壁からの漏れ出しを検査するに際しては、上記で述べたように、炉内圧力が炉外の気圧より高い状態で実施することが好ましく、実際の操業条件に対応する炉内圧力とした状態で実施することがより好ましい。また、当該検査は、連続炉を加熱した状態で実施することが好ましく、実際の操業条件に対応するヒートカーブに形成した状態で行なうことがより好ましい。

20

【0027】

リークディテクターにより不活性ガスの漏れ出しが検出された場合には、漏れ出し箇所に対して炉外からの空気が炉内に流入することを防止するためのシールを徹底的に行なうことが望ましい。シール方法としては、例えば炉外及び炉内を結ぶ貫通孔に挿通された部品がある箇所にゴムリングを嵌める方法が挙げられる。シリコンシーラント等のシーラントを漏れ出し箇所に塗工することも可能である。ゴムリングやシリコンシーラントは弾性を有するため、温度変化による部品の膨張収縮に追随できる。これにより、炉内の温度変化に関わらず密閉性を維持可能である。連続炉の場合、特に量産設備のような大型の連続炉においては、部品点数が多くなり、炉構造が複雑化しやすいが、弾性を有するシーラントを使用することで、封止構造を簡素化可能である。

30

【0028】

リークディテクターの種類に特に制限はないが、例えば、空気との熱伝導度の違いを利用する方式のリークディテクターを使用することができる。リークディテクターとしては検出下限として、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{cc} / \text{sec}$ 以上の不活性ガス(例:アルゴン)を検出できる性能を有することが望ましい。

40

【0029】

図4を参照すると、一実施形態において、冷却帯は、炉壁(41)に形成されて炉外及び炉内を結ぶ少なくとも一つの貫通孔(44)と、当該貫通孔(44)に挿通された少なくとも一本の冷却パイプ(43)とを備える。各冷却パイプ(43)は、炉壁(41)の一方の側面から入って炉内を通り、他方の側面から出していくように構成可能である。冷却パイプ(43)には冷媒を流すことができ、炉内を間接的に冷却可能である。冷却パイプ(43)は炉長方向に複数並設し、各冷却パイプ(43)に流す冷媒の流量や温度を調整

50

することで、冷却帯において所望のヒートカーブを得ることができる。冷媒としては、例えば空気、水、水蒸気、フロン類等を使用することができ、これらの中でも、安価であり、貯蔵のための設備や、加熱装置などを必要とせず、使用後の冷媒の廃棄も容易であるという理由により、空気が好ましい。貫通孔(44)と冷却パイプ(43)の隙間は少なくとも一つのゴムリング(42)によってシールすることが好ましい。これにより、冷却パイプがセラミックス製であっても、冷却パイプが炉壁を貫通する箇所の気密性を容易に確保することができる。ゴムリング(42)が一つでは不十分である場合、リークディテクターによる漏れ出しが消えるまでゴムリングを複数設置することが好ましい。貫通孔(44)と冷却パイプ(43)の隙間はゴムリングに加えて他のシール部材、例えば合成繊維を編組した耐熱ロープ(45)を使用してもよい。

10

#### 【0030】

冷却帯に使用するゴムリングの具体的な材質としては、限定的ではないが、フッ素ゴム、シリコーンゴム、エピクロルヒドリンゴム、エチレン・酢酸ビニルゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム等を使用できる。これらの中でも、耐熱性が高いという理由により、フッ素ゴム及びシリコーンゴムが好ましく、気密性に優れている点でフッ素ゴムがより好ましい。

#### 【0031】

冷却帯に使用するゴムリングの耐熱性は、JIS K 6380:2014に規定する耐熱性区分がD～Kの範囲にあることが好ましく、E～Kの範囲にあることがより好ましく、F～Kの範囲にあることが更により好ましい。

20

#### 【0032】

図5を参照すると、一実施形態において、加熱帯は、炉壁(51)に形成されて炉外及び炉内を結ぶ少なくとも一つの貫通孔(54)と、当該貫通孔(54)に挿通された少なくとも一本の棒状ヒーター(53)とを備える。棒状ヒーター(53)は一般に電熱式である。加熱帯において、棒状ヒーター(53)を炉長方向に複数並設し、それぞれの出力を調整することで加熱帯において所望のヒートカーブを得ることができる。貫通孔(54)と棒状ヒーター(53)の隙間は少なくとも一つの耐熱ゴムリング(52)によってシールすることが好ましい。耐熱ゴムリング(52)が一つでは不十分である場合、リークディテクターによる漏れ出しが消えるまでゴムリングを複数設置することが好ましい。貫通孔(54)と棒状ヒーター(53)の隙間はゴムリングに加えて他のシール部材、例えば合成繊維を編組した耐熱ロープ(55)を使用してもよい。更に、加熱帯には、棒状ヒーター(53)及び缶体(57)の間を電気絶縁するため、円筒状の絶縁材(56)を貫通孔(54)と棒状ヒーター(53)の隙間に嵌めてもよい。

30

#### 【0033】

加熱帯に使用するゴムリングの材質としては、耐熱ゴムが好ましい。本発明において、耐熱ゴムとは、JIS K 6380:2014に規定する耐熱性区分がE～Kの範囲にあるゴムを指し、F～Kの範囲にある耐熱ゴムを使用することがより好ましい。加熱帯に使用するゴムリングの具体的な材質としては、フッ素ゴム及びシリコーンゴムが好ましく、気密性に優れている点でフッ素ゴムがより好ましい。

40

#### 【0034】

##### <2. 炭化珪素含有セラミックス製品>

本発明の一実施形態によれば、上述した連続炉を用いて、炭化珪素を含有する坯土の成形体を入口から出口まで搬送することにより焼成する工程を含む炭化珪素含有セラミックス製品の製造方法が提供される。

#### 【0035】

当該成形体は、例えば、炭化珪素粉末及びバインダーを含む原料混合物に対して水を添加し、混練して坯土を形成した後、各種の成形方法により成形し、更に乾燥を行うことで作製可能である。また、炭化珪素を含有する坯土の成形体は、乾燥後、バインダー等の有機物を加熱除去して得られた脱脂体の形態としてもよい。

#### 【0036】

50

炭化珪素粉末を構成する炭化珪素粒子の平均粒子径は、原料混合物の充填密度を高くするという観点から、1 μm以上であることが好ましく、5 μm以上であることがより好ましく、10 μm以上であることが更により好ましい。また、炭化珪素粉末を構成する炭化珪素粒子の平均粒子径は、成形性を高めるという観点から、1000 μm以下であることが好ましく、500 μm以下であることがより好ましく、100 μm以下であることが更により好ましい。本発明においては、炭化珪素粒子の平均粒子径はレーザー回折法で粒度の頻度分布を測定したときの、体積基準による算術平均径を指す。

#### 【0037】

原料混合物中の炭化珪素粉末の濃度は、焼結体強度を高めるという理由により、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更により好ましい。また、原料混合物中の炭化珪素粉末の濃度は、成形体の形状保持能を高めるという理由により、98質量%以下であることが好ましく、96質量%以下であることがより好ましく、94質量%以下であることが更により好ましい。

10

#### 【0038】

原料混合物中に金属シリコン粉末を配合することで、珪素及び炭化珪素の複合材とすることもできる。金属シリコン粉末を配合する場合は、機械的強度を有意に高めることができるという理由により、炭化珪素粉末の質量と金属シリコン粉末の質量との合計に対して、金属シリコン粉末が10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更により好ましい。また、金属シリコン粉末を配合する場合は、焼成時の形状保持能を高めるという理由により、炭化珪素粉末の質量と金属シリコン粉末の質量との合計に対して、金属シリコン粉末が40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更により好ましい。

20

#### 【0039】

バインダーとしては、限定的ではないが、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。これらの中でも、乾燥収縮が小さく、寸法制御がし易いという理由により、メチルセルロースとヒドロキシプロポキシルセルロースとを併用することが好ましい。

30

#### 【0040】

原料混合物中のバインダーの濃度は、成形体の形状保持能を高めるという理由により、2質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることが更により好ましい。また、原料混合物中のバインダーの濃度は、成形し易さの観点から、18質量%以下であることが好ましく、14質量%以下であることがより好ましく、12質量%以下であることが更により好ましい。

#### 【0041】

原料混合物中には、造孔剤を配合してもよい。例えば、炭化珪素含有セラミックス製品を排ガスフィルタとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、原料混合物中に造孔剤を配合することができる。造孔剤の配合量は、例えば、炭化珪素粉末及び金属シリコン粉末の合計100質量部に対して30質量部以下とすることができます。

40

#### 【0042】

使用する造孔剤の種類は、特に限定されることはないが、グラファイト、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。造孔剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

#### 【0043】

原料混合物中には、焼成時の金属シリコンの濡れ性向上のため、アルカリ土類金属を配合してもよい。アルカリ土類金属の配合量は、例えば、炭化珪素粉末及び金属シリコン粉末の合計量100質量部に対し、5質量部以下とすることができます。使用するアルカリ土類金属の種類は、特に限定されることはないが、具体的にはカルシウム、ストロンチウム

50

等を挙げることができる。アルカリ土類金属は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0044】

原料混合物に添加する水の割合は、混練可能にするため、原料混合物100質量部に対して5質量部以上であることが好ましく、7.5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが更により好ましい。また、原料混合物に添加する水の割合は、成形体の形状保持能を高めるという理由により、原料混合物100質量部に対して40質量部以下であることが好ましく、35質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることが更により好ましい。

【0045】

坏土の成形方法としては、限定的ではないが、プレス成形、押出成形、射出成形、テープ成形が挙げられる。例えば、押出成形を利用してハニカム成形体を作製する場合、坏土を押出成形することにより、外周側壁と、外周側壁の内周側に配設され、一方の底面から他方の底面まで流体の流路を形成する複数のセルを区画形成する隔壁とを有する柱状ハニカム構造部を有する成形体を作製することが可能である。

10

【0046】

押出成形に際しては、所望の全体形状、セル形状、隔壁厚み、セル密度等を有する口金を用いることができる。次に、得られた未乾燥の成形体について、乾燥を行なって水分を除去する。乾燥は例えば120～160程度の熱風を成形体に当てることで実施することができる。乾燥の際には有機物が分解しないようにする点に留意することが望ましい。

20

【0047】

セルの流路方向に直交する断面におけるセルの形状に制限はないが、四角形、六角形、八角形、又はこれらの組み合わせであることが好ましい。これらのなかでも、正方形及び六角形が好ましい。セル形状をこのようにすることにより、焼成後のハニカム成形体にガスを流したときの圧力損失を小さくすることができる。

【0048】

ハニカム成形体の形状は、例えば、底面が円形の柱状（円柱形状）、底面がオーバル形状の柱状、底面が多角形（四角形、五角形、六角形、七角形、八角形等）の柱状等の形状とすることができます。また、ハニカム成形体の大きさは、例えば、四角柱の場合、底面積を $100\text{ mm}^2 \sim 2500\text{ mm}^2$ とすることができます、典型的には $1200\text{ mm}^2 \sim 2000\text{ mm}^2$ とすることができます。また、ハニカム成形体のセルの流路方向の長さ（高さ）は、例えば、 $30 \sim 500\text{ mm}$ とすることができます、典型的には $100 \sim 350\text{ mm}$ とすることができます。

30

【0049】

乾燥後の成形体に対しては、バインダー等の有機物を加熱除去して脱脂体を得る工程（脱脂工程）を実施することができる。脱脂工程における成形体の加熱温度はバインダーの燃焼し易さの観点から、300以上とすることが好ましく、350以上とすることがより好ましく、400以上とすることが更により好ましい。但し、脱脂工程における成形体の加熱温度は脱脂時の製造コストを抑えるため、600以下とすることが好ましく、550以下とすることがより好ましく、500以下とすることが更により好ましい。

40

【0050】

バインダーの燃焼し易さの観点から、上記の加熱温度における加熱時間は、1時間以上とすることが好ましく、2時間以上とすることがより好ましく、3時間以上とすることが更により好ましい。脱脂時の製造コストを抑えるため、上記の加熱温度における加熱時間は、10時間以下とすることが好ましく、8時間以下とすることがより好ましく、6時間以下とすることが更により好ましい。

【0051】

脱脂工程を実施する際の雰囲気としては、例えば大気雰囲気、不活性雰囲気、減圧雰囲気とすることができます。これらの中でも、不活性雰囲気及び減圧雰囲気は、原料の酸化による焼結不足を防ぎ、また原料内に含まれる酸化物を還元し易いという観点で好ましい。

50

しかしながら、不活性雰囲気及び減圧雰囲気で脱脂工程を実施すると、非常に長時間をする。また、脱脂温度はそれほど高くはないため、大気雰囲気で行つても成形体は酸化しにくい。そこで、生産効率と品質のバランスを考慮すると、大気雰囲気で脱脂工程を実施することが好ましい。

#### 【0052】

乾燥後の成形体又は脱脂後の成形体を、上述した連続炉を使用して不活性雰囲気下で焼成することで、炭化珪素含有セラミックス製品が製造される。乾燥後の成形体を上述した連続炉で焼成する場合は、脱脂工程と焼成工程を当該連続炉で合わせて実施することも可能である。

#### 【0053】

焼成方法には、限定的ではないが、反応焼結、再結晶焼結、減圧Si含浸、常圧Si含浸及びSi結合SiCが挙げられる。反応焼結とはSiCとCからなる成形体に溶融Siを含浸し、CとSiの反応によりSiCを得る焼成方法を指す。再結晶焼結とは高密度に成形したSiC粒子を2000以上の高温で焼結させる焼成方法を指す。減圧Si含浸とは減圧下で金属シリコンを含浸させる焼成方法を指す。常圧Si含浸とは常圧下で金属シリコンを含浸させる焼成方法を指す。Si結合SiCとはSiCとSiから成る原料混合物を焼成し、SiCがSiにより保持される構造を有する焼結体を得る焼成方法を指す。

#### 【0054】

焼成温度は、焼結を十分に行うため、1350以上とすることが好ましく、1400以上とすることがより好ましく、1450以上とすることが更により好ましい。焼成温度は、焼成時の製造コストを抑えるため、2200以下とすることが好ましく、1800以下とすることがより好ましく、1600以下とすることが更により好ましい。

#### 【0055】

焼結を十分に行うため、脱脂体の上記の焼成温度における加熱時間は、0.25時間以上とすることが好ましく、0.5時間以上とすることがより好ましく、0.75時間以上とすることが更により好ましい。焼成時の製造コストを抑えるため、脱脂体の上記の焼成温度における加熱時間は、5時間以下とすることが好ましく、4時間以下とすることがより好ましく、3時間以下とすることが更により好ましい。

#### 【0056】

炭化珪素含有セラミックス製品の気孔率は、特に制限はないが、酸化防止効果が大きいという点で、45%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。但し、機械的強度の観点からは、当該気孔率は75%以下が好ましく、68%以下がより好ましい。本発明において、気孔率はアルキメデス法により測定された値を指す。

#### 【0057】

本発明に係る炭化珪素含有セラミックス製品は、例えば、ヒートシンク、排ガスフィルタ、触媒担体、摺動部品、ノズル、熱交換器、及び半導体製造装置用部品といった種々のセラミックス製品として利用可能である。

#### 【実施例】

#### 【0058】

#### (比較例1)

炭化珪素、金属珪素、吸水性樹脂(造孔剤)、無機助剤、メチルセルロース(バインダー)及び水を含有する坯土を押出成形することにより、ハニカム成形体を多数成形した。ハニカム成形体は、外周側壁と、外周側壁の内周側に配設され、一方の底面から他方の底面まで流体の流路を形成する複数のセルを区画形成する隔壁とを有する柱状ハニカム構造部を有していた。

#### 【0059】

各ハニカム成形体を高周波誘電加熱乾燥した後、熱風乾燥機を用いて120で2時間乾燥し、両底面を所定量切断する等の必要に応じた加工を実施し、縦45mm×横45mm×高さ(セルの延びる方向)140mmの直方体状ハニカム乾燥体を作製した。次に、ハニカム乾燥体を、連続式の電気炉に入れ、大気雰囲気下、450以下で20時間加熱

10

20

30

40

50

することにより脱脂（バインダー除去）して、ハニカム脱脂体を得た。

【0060】

次に、多数のハニカム脱脂体を長方形状の窒化珪素含有炭化珪素製棚板（縦420mm×横390mm）に載置し、棚板の外周部分を囲む窒化珪素含有炭化珪素製の枠体を介して、同じ棚板を上下方向に繰り返し重ね、図3に示す構造をもつ、合計で11段のタワー状の窯道具を組み立てた。この際、棚板一枚当たりに載置するハニカム脱脂体の数は16とした。側壁の内側における棚板面積（ハニカム脱脂体の載置可能面積）に占めるハニカム脱脂体の設置面積は60%であった。

【0061】

図1に示す構造をもつ連続炉を用意した。連続炉の冷却帯には、炉壁に形成されて炉外及び炉内を結ぶ多数の貫通孔と、これらの貫通孔に挿通された多数の冷却パイプが炉長方向に並設されていた。貫通孔と冷却パイプの隙間に耐熱ロープを三重に嵌めることで気密性を高めた。また、連続炉の加熱帯には、炉壁に形成されて炉外及び炉内を結ぶ多数の貫通孔と、これらの貫通孔に挿通された多数の棒状ヒーターが炉長方向に並設されていた。貫通孔と棒状ヒーターの隙間に耐熱ロープを三重に嵌めることで気密性を高めた。

10

【0062】

上記で組み立てた窯道具を台板に乗せ、台板をブッシャーで押すことにより、当該連続炉内に入口から導入した。台板が炉内に導入された後、連続炉の入口扉及び出口扉を閉じた状態で、炉内全域にアルゴンガスを炉内容積1m<sup>3</sup>当たり1Nm<sup>3</sup>/hrで流すことで、炉内をアルゴン雰囲気（炉内気圧=炉外気圧+10Pa）とした。その後、台板を入口から出口まで移動させて、窯道具内のハニカム脱脂体に対して表1及び図2に示すヒートカーブで本焼成を行った。台板は一定速度で連続炉内を移動し、連続炉の入口から出口まで到達するのに30時間を要した。なお、アルゴンガスは台板が炉内を通過する時間を通して上記流量で炉内に流した。

20

【0063】

<酸素濃度測定>

連続炉を台板が通過するときの炉内の全長にわたる複数地点において、酸素濃度をガルバニ電池式の酸素濃度計（GEセンシング&インスペクションテクノロジー社の商品名：oxyIQ）を用いて測定した。結果を表1及び図2に示す。

【0064】

30

<外観検査>

本焼成後の各ハニカム焼成体を窯道具から取り出して、外観検査を目視で行った。その結果、棚板の外周近傍に載置したハニカム焼成体に酸化による外観異常が多く認められた。窯道具内に載置したハニカム焼成体のうち、外観異常が認められたものの数の割合（不良率）を計算したところ、75%であった。

【0065】

<機械的強度>

また、外観異常が認められたハニカム焼成体をいくつか触診したところ、脆く容易に欠けが発生した。

【0066】

40

<気孔率>

外観異常が認められないハニカム焼成体の幾つかについて、隔壁の気孔率をアルキメデス法により測定したところ、63%程度であった。また、外観異常が認められたハニカム焼成体の幾つかについて同様に気孔率を測定したところ、65%程度であった。

【0067】

（実施例1）

比較例1の結果を受けて、以下の検査を行った。まず、炉内をアルゴン雰囲気（炉内気圧1003hPa、炉外気圧1000hPa）として、本焼成条件に対応するヒートカーブになるように炉内を加熱した状態で、アルゴンガスの炉壁からの漏れ出しをリーケティクター（RESTEK社製、検出方式：空気との熱伝導度の違いを利用）で検査した

50

。当該リークディテクターは  $1.0 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{cc/sec}$  以上のアルゴンを検出可能である。リークディテクターによる検査は、炉壁に形成された、炉外及び炉内を結ぶ貫通孔に挿通された部品（空気を流す間接冷却パイプ、電熱式の棒状ヒーターを含む）がある箇所全てに対して行った。また、天井蓋と炉体の接合箇所に対してリーキディテクターによる検査を行った。その他、炉体内のアルゴンガスが漏れ出す可能性のある接合箇所に対してリーキディテクターによる検査を行った。

【0068】

リークディテクターによって、貫通孔と棒状ヒーターの隙間、及び、貫通孔と冷却パイプの隙間には、アルゴンガスの漏れ出しが多く検出された。そこで、貫通孔と棒状ヒーターの隙間には、漏れ出し箇所に対して炉外からの空気が炉内に流入することを防止するために、一本のフッ素ゴム製のゴムリングを耐熱ロープの外側に追加で嵌めた（図5参照）。同様に、貫通孔と冷却パイプの隙間にも、一本のフッ素ゴム製のゴムリングを耐熱ロープの外側に追加で嵌めた（図4参照）。また、リークディテクターによる検査を行った結果、アルゴンガスの漏れ出しが検出された天井蓋と炉体の接合箇所に対してシリコンシーラントを塗工することで気密性を高めた。

【0069】

このようにして気密性を強化した連続炉を使用した以外は、比較例1と同じ条件で、棚板の窯道具に載置した多数のハニカム脱脂体の本焼成を行った。この際、酸素濃度測定を比較例1と同様の手法で行った。結果を表1及び図2に示す。

【0070】

<外観検査>

得られたハニカム焼成体の外観検査を比較例1と同様に実施したところ、不良率は0%であった。

【0071】

<機械的強度>

また、棚板の中央付近のハニカム焼成体と、棚板の外周付近のハニカム焼成体を触診検査したが、両者に有意な機械的強度の差は認められなかった。

【0072】

<気孔率測定>

棚板の中央付近のハニカム焼成体と、棚板の外周付近のハニカム焼成体について、隔壁の気孔率をアルキメデス法により幾つか測定したところ、共に63%程度であり、両者に有意な差は認められなかった。

【0073】

10

20

30

40

50

【表1】

測定口No.	加熱帯								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
入口からの距離 (全長に対する比率, %)	1.6	11.1	19.6	25.9	32.3	38.6	45.0	51.3	53.4
炉内温度 (°C)	120	485	730	1030	1145	1350	1400	1430	1430
比較例1 酸素濃度 (体積ppm)	17	19	20	20	22	23	21	23	21
実施例1 酸素濃度 (体積ppm)	14	10	8	6	6	5	5	5	6

測定口No.	冷却帯						
	10	11	12	13	14	15	16
入口からの距離 (全長に対する比率, %)	55.5	59.8	67.2	73.5	79.8	86.2	95.2
炉内温度 (°C)	1390	1300	1025	700	530	400	70
比較例1 酸素濃度 (体積ppm)	18	19	20	108	137	155	81
実施例1 酸素濃度 (体積ppm)	5	5	5	11	13	16	17

## 【0074】

## (実施例2)

炉内に流すアルゴンガスの流量を炉内容積1m<sup>3</sup>当たり0.5Nm<sup>3</sup>/hrで流した以外は、実施例1と同様の条件で棚板の窯道具に載置した多数のハニカム脱脂体の本焼成を行った。その結果、炉内の酸素濃度分布は実施例1とほぼ同様の結果が得られた。また、得られたハニカム焼成体の外観検査を比較例1と同様に実施したところ、不良率は0%であった。

## 【0075】

## &lt;機械的強度&gt;

また、棚板の中央付近のハニカム焼成体と、棚板の外周付近のハニカム焼成体を触診検査したが、両者に有意な機械的強度の差は認められなかった。

## 【0076】

## &lt;平均細孔径測定&gt;

棚板の中央付近のハニカム焼成体と、棚板の外周付近のハニカム焼成体について、隔壁の平均細孔径を水銀圧入法により幾つか測定したところ、共に20μm程度であり、両者に有意な差は認められなかった。

## 【符号の説明】

## 【0077】

- 1 0 連続炉
- 1 1 入口
- 1 2 加熱帯
- 1 3 冷却帯
- 1 4 出口
- 1 5 台板
- 1 6 冷却器
- 1 7 加熱機器
- 1 9 プッシャー
- 2 0 不活性ガス供給口

10

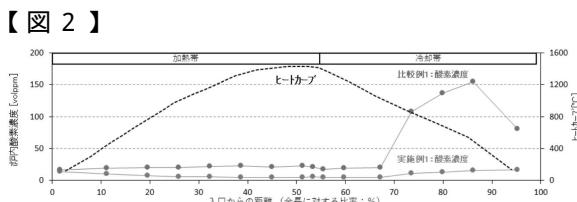
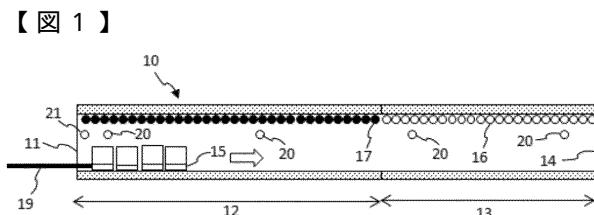
20

30

40

50

- 2 1 不活性ガス排出口  
 3 0 窯道具  
 3 1 ワーク  
 3 2 台板  
 3 3 棚板  
 3 3 a 棚板面(上面)  
 3 4 枠体  
 3 4 a 枠体上面  
 3 5 天板  
 3 9 切欠  
 4 1 炉壁  
 4 2 ゴムリング  
 4 3 冷却パイプ  
 4 4 貫通孔  
 4 5 耐熱ロープ  
 5 1 炉壁  
 5 2 耐熱ゴムリング  
 5 3 棒状ヒーター  
 5 4 貫通孔  
 5 5 耐熱ロープ  
 5 6 絶縁材  
 5 7 缶体
- 10
- 【図面】
- 【図1】
- 
- 【図2】
- 
- 20

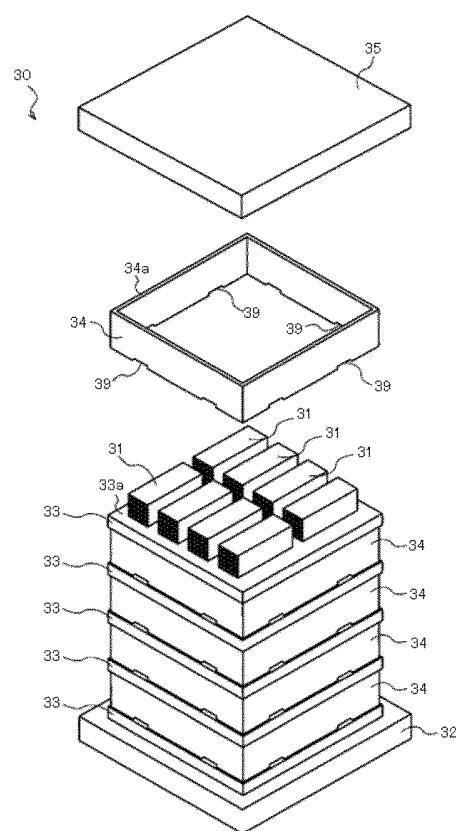


30

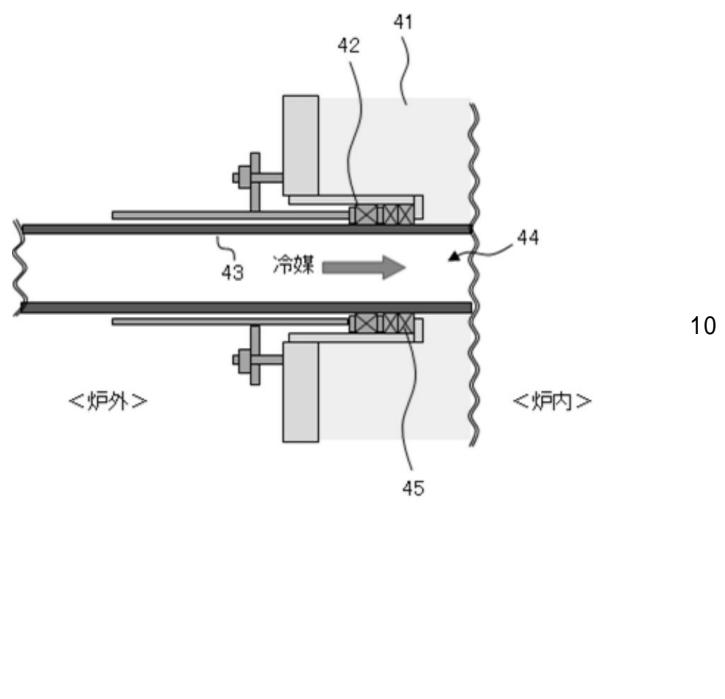
40

50

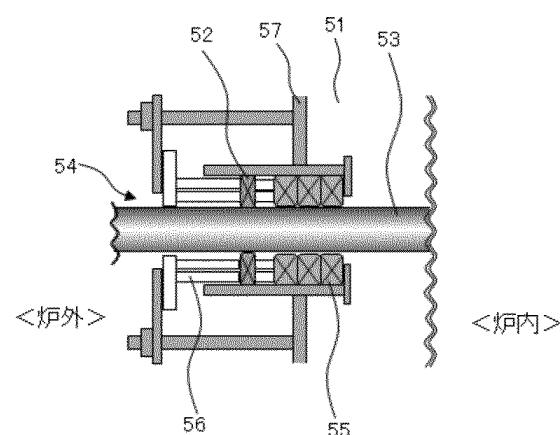
【図3】



【図4】



【図5】



40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

<b>F 2 7 D</b>	<b>7/06 (2006.01)</b>	<b>F I</b>		
<b>F 2 7 D</b>	<b>3/12 (2006.01)</b>	<b>F 2 7 D</b>	<b>7/06</b>	<b>B</b>
		<b>F 2 7 D</b>	<b>3/12</b>	<b>S</b>

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

審査官 中村 浩

## (56)参考文献

国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 3 6 5 2 ( WO , A 1 )  
特開平 0 9 - 0 1 2 3 6 8 ( J P , A )  
特表 2 0 1 8 - 5 0 5 7 7 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 1 5 4 5 3 6 ( J P , A )  
特開昭 6 0 - 2 3 3 4 9 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 6 1 7 3 ( WO , A 1 )  
特開平 0 7 - 0 4 5 6 2 4 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 0 7 1 8 ( WO , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 4  
C 0 4 B 3 8 / 0 0 - 3 8 / 1 0  
B 0 1 D 3 9 / 2 0  
F 2 7 B 9 / 0 0 - 9 / 4 0  
F 2 7 D 7 / 0 0 - 7 / 0 6  
F 2 7 D 3 / 1 2