

(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7月20日(20.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/136349 A1

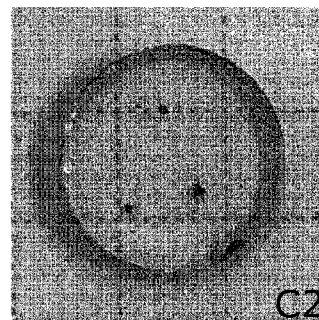
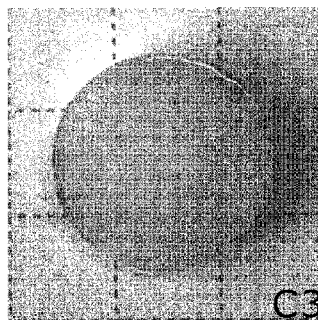
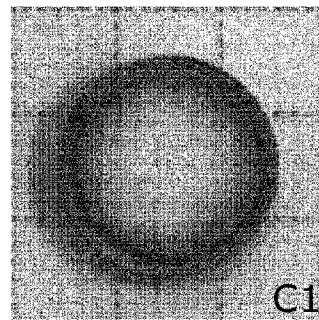
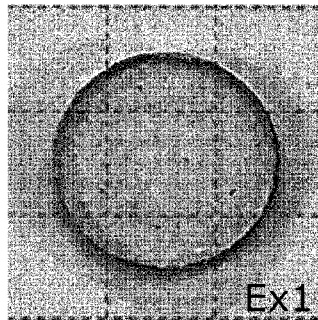
- (51) 国際特許分類:
C03B 8/00 (2006.01) G02B 3/00 (2006.01)
G02B 1/00 (2006.01) G02B 6/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001034
- (22) 国際出願日: 2023年1月16日(16.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-004873 2022年1月17日(17.01.2022) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS

SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

- (72) 発明者: 瀬川 浩代(SEGAWA Hiroyo); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 大橋 直樹(OHASHI Naoki); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 大沢 祐太(OSAWA Yuta); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 吉田 暉(YOSHIDA Teru); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON OXYNITRIDE GLASS, METHOD FOR PRODUCING OPTICAL WAVEGUIDE, SILICON OXYNITRIDE GLASS, OPTICAL WAVEGUIDE, INFRARED IMAGE FURNACE, WINDOW MATERIAL, AND OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 酸窒化ケイ素ガラスの製造方法、光導波路の製造方法、酸窒化ケイ素ガラス、光導波路、赤外線イメージ炉、窓材、及び、光学部材



(57) Abstract: Silicon oxynitride glass can easily be produced according to a method for producing silicon oxynitride glass that includes bringing silica particles into contact with ammonia gas under heating, and sintering the silicon oxynitride particles obtained through said contact by heating to a temperature exceeding 1500 ° C using a spark plasma sintering

(74) 代理人: スプリング弁理士法人 (SPRING IP);
〒3001207 茨城県牛久市ひたち野東4丁目7-
3 ブリーズノース101 Ibaraki (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, JP, 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, 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))

method.

(57) 要約: シリカ粒子を加熱下でアンモニアガスと接触させることと、上記接触させることにより得られた酸化ケイ素粒子を放電プラズマ焼結法により、1500℃を超える温度に加熱して焼結することと、を含む、酸化ケイ素ガラスの製造方法によれば、簡便に酸化ケイ素ガラスを製造できる。

明 細 書

発明の名称：

酸窒化ケイ素ガラスの製造方法、光導波路の製造方法、酸窒化ケイ素ガラス、光導波路、赤外線イメージ炉、窓材、及び、光学部材

技術分野

[0001] 本発明は、酸窒化ケイ素ガラスの製造方法、光導波路の製造方法、酸窒化ケイ素ガラス、光導波路、赤外線イメージ炉、窓材、及び、光学部材に関する。

背景技術

[0002] シリカガラスの酸素を窒素に置き換えて得られる、酸窒化ケイ素ガラスが知られている。このような酸窒化ケイ素ガラスの製造方法として、非特許文献1には、テトラエトキシシランの加水分解・重縮合によって得られたエアロゲルを、加熱下でアンモニアガスと接触させて窒化し、窒化処理したエアロゲルを1600℃の真空中で焼結する方法が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1: Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 286, p. 58-63

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 非特許文献1には、エアロゲルを作成して窒化することと、窒化したエアロゲルを真空下で1600℃まで加熱することが開示されている。しかし、上記の方法では、光学部材に適用できるような（粒子程度の大きさではない）酸窒化ケイ素ガラスの大型のバルク体を製造するのは困難だった。現に、上記文献には、酸窒化ケイ素ガラスの光透過率等については記載されていない。

[0005] 更に、エアロゲルの作製等のための手順は煩雑で、設備も特殊であり、更に、窒化されたエアロゲルを1600℃まで、真空下で加熱するのは、こちらでも設備的な制約が大きい。結果として、上記方法では、酸窒化ケイ素ガラスの産業利用は極めて困難だった。

[0006] そこで、本発明は、簡便に酸窒化ケイ素ガラスを製造できる、酸窒化ケイ素ガラスの製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、酸窒化ケイ素ガラス、光導波路、赤外線イメージ炉、窓材、及び、光学部材を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決することができることを見出した。

[0008] [1] シリカ粒子を加熱下でアンモニアガスと接触させることと、上記接触させることにより得られた酸窒化ケイ素粒子を放電プラズマ焼結法により、1500℃を超える温度に加熱して焼結することと、を含む、酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。

[2] 上記シリカ粒子の1次粒子の平均径が1000nm以下である、[1]に記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。

[3] 上記酸窒化ケイ素粒子における、ケイ素原子の含有量に対する窒素原子の含有量の質量基準の含有量比が、0.10以上である、[1]又は[2]に記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。

[4] 上記酸窒化ケイ素ガラスは、12.0質量%以上の窒素を含有し、波長2000～2500nmの領域における厚み1.94mmでの光透過率が65%以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。

[5] [1]～[4]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法を含む、赤外光を伝搬する光導波路の製造方法。

[6] 12.0質量%以上の窒素を含有し、波長2000～2500nmの領域における厚み1.94mmでの光透過率が65%以上である、酸窒

化ケイ素ガラス。

[7] 波長400～700nmの領域における厚み1.94mmでの光透過率が50%以上である、[6]に記載の酸窒化ケイ素ガラス。

[8] 熱伝導率が2.00W/(m・K)以上である、[6]又は[7]に記載の酸窒化ケイ素ガラス。

[9] 波長2500nmを超えて、2875nm以下の領域における厚み1.94mmでの光透過率が65%以上である、[6]～[8]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラス。

[10] 波長400～700nmの領域における屈折率が1.60以上である、[6]～[9]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラス。

[11] ケイ素原子の含有量に対する窒素原子の含有量の質量基準の含有量比が、0.27以上である、[6]～[10]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラス。

[12] ヤング率が100GPa以上である、[6]～[11]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラス。

[13] [6]～[12]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラスを含む、赤外光を伝搬する光導波路。

[14] [13]に記載の光導波路を含む、赤外線イメージ炉。

[15] [6]～[12]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラスを含む、窓材。

[16] [6]～[12]のいずれかに記載の酸窒化ケイ素ガラスを含む、光学部材。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、簡便に酸窒化ケイ素ガラスを製造できる、酸窒化ケイ素ガラスの製造方法を提供できる。また、本発明によれば、光導波路の製造方法、酸窒化ケイ素ガラス、光導波路、赤外線イメージ炉、窓材、及び、光学部材も提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法の一実施形態の手順を示したフローチャートである。

[図2]放電プラズマ焼結装置の模式図である。

[図3]本発明の光導波路の一実施形態の説明図である。

[図4]本発明の赤外線イメージ炉の一実施形態の説明図である。

[図5]本発明の温度分布測定装置の一実施形態の説明図である。

[図6]本発明の放射温度計の一実施形態の説明図である。

[図7]紫外－可視分光光度計による透過スペクトルである。

[図8]フーリエ変換赤外分光光度計による透過スペクトルである。

[図9]屈折率の測定結果を表す図である。

[図10]本発明の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法により得られた試料の写真の写真である。

[図11]紫外－可視分光光度計による透過スペクトルである。

[図12]フーリエ変換赤外分光光度計による透過スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に制限されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0012] また、以下に示す実施形態は、本発明の技術的思想を具体化した一例であって、本発明の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造、及び、配置等を下記の実施形態に特定するものではない。また、図面は模式的なものである。そのため、厚みと平面寸法との関係、比率等は現実のものとは異なる場合があり、また、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なることがある。

[0013] また、特に定義のない限り、本明細書において使用される全ての用語（技

術用語、及び、科学用語を含む）は、本開示が属する分野の当業者によって一般的に理解される意味と同じ意味を有する。

[0014] 本明細書において、「シリカガラス」とは、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）四面体の頂点の酸素を共有する三次元網目構造を有するガラスを意味し、ドーパントを実質的に含有しない純シリカガラスが好ましい。

[0015] 本明細書において、酸窒化ケイ素ガラスは、上記シリカガラスにおける酸素（ O ）原子の一部が窒素原子（ N ）で置換されたシリカガラスを意味し、典型的には、酸窒化ケイ素ガラスを構成するケイ素（ Si ）、酸素、窒素、及び、その他の元素（例えば、炭素等の不純物）の質量基準の合計を100質量%としたとき、窒素の含有量が、0.01～99質量%のものを意味し、1～90質量%が好ましく、2～80質量%がより好ましく、3～50質量%が更に好ましい。なお、酸窒化ケイ素ガラスには、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）は含まれないものとする。また、上記窒素の含有量は、後述する実施例に記載された方法により測定される。

[0016] また、酸窒化ケイ素ガラスは、相対密度（かさ密度／真密度）が90%以上のバルク体を意味し、95%以上がより好ましい。また、酸窒化ケイ素ガラスは、波長400～700nmの領域における厚み1.94mmでの光透過率が20%以上であることが好ましい。

[0017] [酸窒化ケイ素ガラスの製造方法]

本発明の実施形態に係る酸窒化ケイ素ガラスの製造方法（以下「本製造方法」ともいう。）は、シリカ粒子を加熱下でアンモニアガスと接触させることと、上記接触させることにより得られた粒子を放電プラズマ焼結法により、1500℃を超えて加熱して焼結することと、を含む。

[0018] 図1は本製造方法の手順を示したフローチャートである。ステップS10において、シリカ（ SiO_2 ）粒子とアンモニアガス（ NH_3 ）とが加熱下で接触される（窒化工程）。

この窒化工程により、シリカが有する酸素原子の一部が窒素原子により置き換えられ、酸窒化ケイ素の粒子（酸窒化ケイ素粒子）が得られる。

[0019] 従来、酸窒化ケイ素ガラス（バルク体）の製造に用いるための原料としての酸窒化ケイ素は、表面積の大きいシリカエアロゲルを窒化したものが適すると考えられてきた。言い換えれば、シリカエアロゲルに加熱下でアンモニアガスを接触させ窒化して得られたものを、酸窒化ケイ素ガラス製造のための原料とすることが適当だと考えられてきた。

この窒化されたシリカエアロゲルを焼結することで、相対密度が高く、透明な酸窒化ケイ素ガラス（バルク体）が得られるはずだと考えられてきた。

[0020] しかし、非特許文献 1 に記載されたような従来の方法では、窒素の高い（例えば、窒素を 12 質量%以上含有するような）酸窒化ケイ素ガラスは製造できなかった。又は、製造できたとしても、それは粒子、又は、極微小な固体であり、光学部材等に応用できるようなバルク体は製造できなかった。

[0021] しかし、本発明者らは、上記技術常識にとらわれず、シリカエアロゲルを介さずに、透明で品質の高い酸窒化ケイ素ガラスを製造する方法を鋭意検討してきた。エアロゲルを介して酸窒化ケイ素ガラスを製造する方法は、製造装置、コスト面で極めて制約が大きく、大型のバルク体を製造するのが困難で、産業応用上問題があると考えたからである。

[0022] 本発明者らは、鋭意の検討の結果、シリカ粒子を窒化し、それを圧粉体として放電プラズマ焼結（SPS）することで、より簡便に高品質の酸窒化ケイ素ガラスを製造できることをついに知見し、本発明を完成させた。本製造方法は、粒子（粉体）状態でシリカの窒化を行ったうえで、所定の温度条件のもとで SPS を行う点に特徴点のひとつがある。以下では、各工程において使用される材料、及び、手順等について詳述する。

[0023] 図 1 に戻り、ステップ S10 の窒化工程において使用されるシリカ粒子（二酸化ケイ素粒子）としては特に制限されず、公知のシリカ粒子が使用可能である。

具体的には、天然シリカ、合成シリカ、シリカバルーン、メソポーラスシリカ、シリカゲル、及び、石英等の粒子が挙げられる。なかでも、より優れた光学特性、及び、機械特性を有する酸窒化ケイ素ガラスが得られる観点で

、非晶質（アモルファス）シリカ粒子であることが好ましい。

[0024] シリカ粒子は、天然のシリカから製造されたもの、ゾルーゲル法、及び／又は、クロロシランの加水分解によって合成されたもの、及び、これらから、金属除去精製によってアルミニウム、ナトリウム、及び、鉄等の不純物を低減させたもの等を用いることができる。

[0025] シリカ粒子の不純物の含有量としては特に制限されないが、例えば、アルミニウムであれば、その含有量は一形態として、0.1～50質量ppmであることが好ましく、0.1～10質量ppmがより好ましい。アルミニウムの含有量が50質量ppm以下であると、焼結時の結晶生成がより抑制され、0.1質量ppm以上であると、費用対効果により優れるが、シリカ粒子はアルミニウムを実質的に含まない（含有量が検出限界以下である）ことが好ましい。

[0026] ナトリウムであれば、その含有量は一形態として、0.01～1質量ppmが好ましく、0.05～1質量ppmがより好ましい。ナトリウムの含有量が1質量ppm以下であると、得られる酸窒化ケイ素ガラスがより優れた光透過率を有しやすく、0.01質量ppm以上であると、費用対効果により優れるが、シリカ粒子はナトリウムを実質的に含まないことが好ましい。

[0027] 鉄であれば、その含有量は一形態として0.1～5質量ppmが好ましく、0.1～2質量ppmがより好ましい。鉄の含有量が5質量ppm以下であると、得られる酸窒化ケイ素ガラスはより優れた光透過性を有しやすく、0.1質量ppm以上であると、費用対効果により優れるが、シリカ粒子は実質的に鉄を含まないことが好ましい。

[0028] シリカ粒子の1次粒子の平均径（平均粒子径）は、特に制限されないが、窒化がより効率的に進行しやすい観点、及び、得られる酸窒化ケイ素ガラスがより優れた光学特性、及び／又は、より優れた機械特性を有しやすい観点で、1000nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、50nm以下が更に好ましく、下限は特に制限されないが、一般に3nm以上が好ましい。

[0029] ステップS10において、上記シリカ粒子とアンモニアガスとを加熱下で接触させることで、窒素原子がシリカのネットワーク構造中に取り込まれ、窒化が起こるものと推測される。高温でアンモニアガスがシリカと接触することで、シラノール部分、及び／又は、シロキサン部分がアンモニアと相互作用することでアミンが形成されるものと推測される。

[0030] 窒化の際の加熱温度としては特に制限されないが、最高温度（到達温度）として、600℃以上が好ましく、800℃以上がより好ましく、900℃以上が更に好ましい。上限としては、1200℃以下が好ましく、1100℃以下がより好ましい。

[0031] また、シリカ粒子とアンモニアガスとを接触させる方法としては特に制限されないが、一形態として、管状炉中に静置したシリカ粒子を加熱し、上記管状炉に所定量のアンモニアガスを流通させる方法が挙げられる。

この際のアンモニアガスの流量としては特に制限されないが、例えば、炉内が65mmφ×300L、炉心管が60mmφの管状炉を用いる場合、10～1000mL／分とすることが好ましく、200～700mL／分とすることが好ましい。

[0032] この際、最高温度まで至る昇温速度としては特に制限されないが、一形態として1～20℃／分が好ましく、2～10℃／分がより好ましい。

また最高温度における保持時間としては特に制限されないが、一形態として、0.5～24時間が好ましく、1～18時間がより好ましい。

[0033] 上記の窒化工程により、シリカ粒子が窒化される。窒化されたシリカ粒子（酸窒化ケイ素粒子）に含まれる窒素原子の含有量（粒子の混合物を使用する場合には、組成を考慮した平均値）としては特に制限されないが、得られる酸窒化ケイ素ガラスがより優れた光学特性、より優れた熱特性、及び／又は、より優れた機械特性を有する観点で、粒子全体の質量を100質量%としたとき、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、一般に50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。

なお、本明細書において酸窒化ケイ素粒子に含まれる窒素原子の含有量は後述する実施例に記載の方法により測定される窒素原子の含有量を意味する。

[0034] 酸窒化ケイ素粒子におけるケイ素原子の含有量に対する窒素原子の含有量の質量基準の含有量比 (N/Si) としては特に制限されないが、得られる酸窒化ケイ素ガラスがより優れた光学特性、及び、より優れた機械特性を有しやすい観点では、0.10以上が好ましく、0.20以上がより好ましく、0.27以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、0.50以下が好ましい。

[0035] また、酸窒化ケイ素粒子における、ケイ素原子に対する窒素原子の原子比 (N/Si) としては特に制限されないが、得られる酸窒化ケイ素ガラスがより優れた光学特性、及び、より優れた機械特性を有しやすい観点では、0.7以上が好ましく、0.8以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、1.2以下が好ましく、1.0以下がより好ましい。

[0036] 次に、ステップS11において、ステップS10で得られた酸窒化ケイ素粒子の圧粉体を作成し、次いで、ステップS12において、この圧粉体を、1500℃を超える温度で放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) する。このステップS11、及び、ステップS12は順次実施されてもよいし、同時に実施されてもよい。

なお、ステップS10では、酸窒化ケイ素粒子に加えて、シリカ粒子、及び／又は、窒素含有量が異なる酸窒化ケイ素粒子を混合させて圧粉体を形成してもよい。他の粒子を添加することにより、原料粉（圧粉体）における窒素含有量をより容易に調整できる。

[0037] 放電プラズマ焼結は、粒子を成型型に充填し、導電性材料で構成された押圧子によって加圧圧縮して圧粉体とし、この圧粉体にパルス状電圧を印加して、所定温度に加熱する方法であり、圧粉体の作製と、焼結とが、順次、又は、同時に行われる。

上記SPSによれば、圧粉体をジュール熱により加熱するとともに、パル

ス状電気エネルギーによる放電プラズマの高エネルギーによって、効率的に焼結することができる。なお、圧粉体を予め作製してからSPSを実施してもよい。

[0038] 図2は、SPS装置の模式図である。試料20は、内周面にカーボンシート14が巻き回された円筒状のグラファイトダイ13と上下の開口に嵌め合わされたグラファイトパンチ12とからなる高強度カーボン型に充填される。グラファイトパンチ12はそれぞれ、直流電源15と接続された一対の電極11と接続され、パルス通電される。また、グラファイトパンチ12は上下から圧縮応力（符号「P」）が印加され、反応は、チャンバ16内で行われる。

[0039] 押圧力としては特に制限されないが、一形態として、1～100MPaが好ましい。下限は、50MPa以上がより好ましく、70MPa以上が更に好ましい。上限は、90MPa以下が好ましい。また、反応時、チャンバ16内は不活性ガスが充填されていることが好ましく、窒素ガスが充填されていることがより好ましい。

[0040] 焼結温度（最高温度、保持温度）は1500℃を超える温度である。焼結温度が1500℃以下だと、十分に焼結が進まず、透明な酸窒化ケイ素ガラスが得られない。この点では、焼結温度は1550℃以上が好ましく、1550℃を超えることがより好ましい。

一方、上限は特に制限されないが、2000℃以下だと、費用対効果により優れる。この点で、1800℃以下がより好ましく、1700℃以下が更に好ましい。また、昇温プログラムとしては特に制限されない。一形態として、所定温度から、保持温度までの間の昇温速度を、5～150℃/分程度に調整することが好ましい。室温から保持温度まで、一定温度で昇温されてもよいし、段階的に昇温されてもよい。

その他の処理条件は、公知文献等を参照して適宜定めればよく、例えば、特開平11-11961号公報等が参照できる。

[0041] 上記の方法により得られる酸窒化ケイ素ガラスは優れた光学特性と、優れ

た機械特性、及び、優れた熱特性とを併せ持っており、光導波路、赤外線イメージ炉、窓材、及び、光学部材等に利用できる。

[0042] [酸窒化ケイ素ガラス]

本発明の実施形態に係る酸窒化ケイ素ガラスは、すでに説明した酸窒化ケイ素ガラスの製造方法によって製造できる酸窒化ケイ素ガラス（以下「本酸窒化ケイ素ガラス」ともいう。）である。

[0043] 本酸窒化ケイ素ガラスは、窒素原子を 12.0 質量%以上含む。従来、酸窒化ケイ素ガラスの製造方法としては、非特許文献 1 のような、ゾルーゲル法によって得られたエアロゲルを窒化し、これを緻密化する方法が採用されてきた。エアロゲルの大きな表面積に起因して窒化が効率よく進み、これが酸窒化ケイ素ガラスの製造上有利だと考えられてきたからである。

[0044] 一方、本発明者らは上記技術常識にとらわれず、原料を粉体（粒子）とし、粉体の状態で窒化することによって、簡便に、かつ、効率的に窒化処理を行うことを着想し、更に、窒素雰囲気（真空下でなくても）加圧焼結が可能な SPS を採用することで、従来とは比較にならないほどに簡易に酸窒化ケイ素ガラスを製造することに成功した。

[0045] また、従来とは異なる窒化方法により、窒素の含有量を容易に調整できる（高められる）とともに、従来とは異なる窒化・焼結方法によって得られた酸窒化ケイ素ガラスとして、特徴的な特性を有することを知見している。

[0046] すなわち、本酸窒化ケイ素ガラスは、波長 2000～2500 nm の領域における厚み 1.94 mm（換算）での光透過率が 65%以上である。なお、本明細書における上記光透過率は、所定の波長領域の全体にわたって光透過率が一定以上であることを意味する。すなわち、波長 2000～2500 nm の領域の全体にわたって光透過率が 65%以上であることを意味する。なお、光透過率は、実施例に記載の方法によって測定される値である。

なお、光透過率の評価において、厚みが 1.94 mm とは異なる試料を用いる際には、その厚みにおける測定値（透過率）を、厚み 1.94 mm に換算した値を用いるものとする。

[0047] 従来法である、エアロゲルを介した酸窒化ケイ素ガラスの製造方法によれば、上記のような光学特性を評価するのに使用できる大きさの試料を得ることはできなかった。また、一般にシリカガラスは、製造方法に由来して、OH基の含有量等が異なり、種々の物性、特に光学特性に大きな差があることが知られている。したがって、上記のような特徴的な光学特性は、従来法により得られた（光学特性が評価できない）酸窒化ケイ素ガラスにおいて得られていたとは考えにくく、本製造方法により得られた酸窒化ケイ素ガラスによって、はじめて達成されたものと考えられる。

[0048] 上記波長範囲における光透過率が65%未満であると、近赤外光の透過率が不十分となり、赤外光を伝搬する光導波路、及び、赤外光を透過するための窓材・光学部材としての使用が困難となるおそれがある。

上記波長範囲における光透過率は、70%以上が好ましく、75%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。

なお、上限は特に制限されないが、一般に、100%以下が好ましい。

[0049] 更に、本酸窒化ケイ素ガラスは、波長2500nmを超えて、2875nm以下の領域における光透過率が65%以上であることが好ましい。

上記範囲における光透過率が65%以上であると、近赤外光の透過率がより十分となり、赤外光を伝搬する光導波路、及び、窓材・光学部材としての使用により適する。この点では、68%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、75%以上が更に好ましい。なお、上限は特に制限されないが、一形態として、100%以下が好ましい。

[0050] また、本酸窒化ケイ素ガラスにおける窒素の含有量は12.0質量%以上であり、13.0質量%以上が好ましく、13.5質量%以上がより好ましい。酸窒化ケイ素ガラスにおける窒素の含有量が12.0質量%以上であると、波長2 μ m（2000nm）以上の領域における光透過率がより大きくなりやすい。

また、窒素含有量が13.0質量%以上、より好ましくは13.5質量%以上であると、より優れた機械特性（特に剛性率）を有する酸窒化ケイ素ガ

ラスが得られる。

一方、窒素含有量の上限は特に制限されないが、一形態として、50.0質量%以下であると、波長 $2\mu\text{m}$ (2000nm)以上の光透過率との関係では費用対効果により優れる。この点では、20.0質量%以下が好ましく、15.0質量%以下がより好ましい。

なお、上記酸窒化ケイ素ガラスの製造方法によって窒素原子を12.0質量%以上含む酸窒化ガラスを製造するためには、一形態として、酸窒化ケイ素ガラス（粒子）、又は、圧粉体における窒素原子の含有量を13.0質量%以上とすることが好ましく、20.0質量%以下とすることが好ましい。

[0051] 本酸窒化ケイ素ガラスにおけるケイ素原子の含有量に対する、窒素原子の含有量の基準の含有量比 (N/Si) としては特に制限されないが、より優れた光学特性、熱特性、及び／又は、機械特性を有する酸窒化ケイ素ガラスが得られる点で、0.27以上が好ましく、0.28以上がより好ましく、0.29以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、0.50以下が好ましく、0.40以下がより好ましく、0.35以下が更に好ましい。

[0052] 本酸窒化ケイ素ガラスにおけるケイ素原子に対する、窒素原子の原子比 (N/Si) としては特に制限されないが、より優れた光学特性、熱特性、及び／又は、機械特性を有する酸窒化ケイ素ガラスが得られる点で、0.6以上が好ましく、1.0以下が好ましい。

[0053] 本酸窒化ケイ素ガラスの波長400～700nm（以下「可視光領域」ともいう。）における厚み1.94mmでの光透過率は、特に制限されないが、50%以上が好ましい。可視光領域の光透過率が50%以上であると、本酸窒化ケイ素ガラスは窓材等としての使用により適する。

上記観点では、可視光領域における光透過率は、53%以上が好ましい。上限としては特に制限されないが、一形態として100%以下が好ましい。

[0054] なお、本酸窒化ケイ素ガラスの可視光領域における光透過率は、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味し、光透過率の定義は、

上述のとおりである。

[0055] 本酸窒化ケイ素ガラスの可視光領域における屈折率は 1.60 以上が好ましい。上記波長範囲内における屈折率が 1.60 以上であると、光学部材等としての使用により適する。上記観点では、可視光領域における屈折率は、 1.62 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、 1.80 以下が好ましい。

[0056] 本酸窒化ケイ素ガラスの熱伝導率は、 $2.00\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上が好ましく、 $2.20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上がより好ましく、 $2.40\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上が更に好ましく、 $2.60\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、 $15.00\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下が好ましく、 $10.00\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下がより好ましく、 $5.00\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下が更に好ましく、 $4.00\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下が特に好ましい。なお、本明細書における熱伝導率は、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味する。

[0057] 本酸窒化ケイ素ガラスの比熱は、 $0.800\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 以上が好ましく、 $0.900\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、 $2.200\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 以下が好ましい。なお、本明細書における比熱は、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味する。

[0058] 本酸窒化ケイ素ガラスの熱拡散率は、 $0.90\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上が好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、 $6.00\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が好ましく、 $3.00\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下がより好ましく、 $2.00\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が更に好ましい。なお、本明細書における熱拡散率は、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味する。

[0059] 本酸窒化ケイ素ガラスのヤング率は、 100 GPa 以上が好ましい。ヤング率が上記数値範囲内であると、より優れた堅牢性を有する光学部材等が得られる。上記観点では、ヤング率は 120 GPa 以上がより好ましく、 130 GPa 以上が更に好ましく、 140 GPa 以上が特に好ましく、 145 GPa

p a 以上が最も好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、300 GPa 以下が好ましく、200 GPa 以下がより好ましい。なお、本明細書におけるヤング率は、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味する。

[0060] 本酸窒化ケイ素ガラスのビッカース硬さは、10.0 GPa 以上が好ましい。ビッカース硬さが上記数値範囲内であると、より優れた堅牢性を有する光学部材等が得られる。上記観点では、ビッカース硬さは11.0 GPa 以上が好ましく、12.0 GPa 以上がより好ましく、15.0 GPa 以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、20.0 GPa 以下が好ましい。なお、本明細書におけるビッカース硬さは、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味する。

[0061] 本酸窒化ケイ素ガラスの剛性率は、40 GPa 以上が好ましい。剛性率が上記数値範囲内であると、より優れた堅牢性を有する光学部材等が得られる。上記観点では、剛性率は50 GPa 以上がより好ましく、55 GPa 以上が更に好ましく、60 GPa 以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、100 GPa 以下が好ましい。なお、本明細書における剛性率は、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味する。

[0062] 本酸窒化ケイ素ガラスのポアソン比は、0.180 以上が好ましく、0.190 以上がより好ましく、0.200 以上が更に好ましく、0.210 以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、一形態として、0.250 以下が好ましい。本明細書におけるポアソン比は、後述する実施例に記載された方法により測定される値を意味する。

[0063] 本酸窒化ケイ素ガラスのガラス転移温度は、1200℃以上が好ましく、1300℃以上がより好ましい。本明細書におけるガラス転移温度は、示唆熱分析法により測定されるガラス転移温度を意味する。

[0064] 本酸窒化ケイ素ガラスの形状、及び、大きさ等は特に制限されず、用途に応じて適宜定められればよいが、一形態として、板状であれば、厚み1 mm

以上が好ましく、大きさは $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 以上が好ましい。

[0065] 上述のとおり、従来検討されてこなかった新たな方法により製造された、新しい本酸窒化ケイ素ガラスは、シリカガラスと比較して、より優れた耐熱性、より優れた光学特性、及び、より優れた力学特性を有する。

特に、光学特性においては、波長 $2000 \sim 2500\text{ nm}$ の領域における厚み 1.94 mm での光透過率が 65% 以上であり、赤外光を伝搬する光導波路、及び、光学部材等としての使用により適する。従来この用途に用いられていた特殊な製法で作製されたシリカガラスと比較すると、本発明の酸窒化ケイ素ガラスは同等又はそれ以上の赤外光透過率を有しながら、より簡便な方法で製造可能である。

本発明の酸窒化ケイ素ガラスは、後述する光導波路、赤外線イメージ炉、窓材、及び、光学部材として好ましく使用可能である。

[0066] [光導波路]

本発明の実施形態に係る光導波路（以下「本光導波路」ともいう。）は、上記酸窒化ケイ素ガラスを含む、赤外光を伝搬する光導波路である。図3は、本光導波路の説明図である。

光導波路30は、酸窒化ケイ素ガラスからなる円柱状のコア31と、コア31の外周を覆うように配置されたクラッド32を有し、図面の上下方向に赤外線を伝搬させるために使用できる。

[0067] 光導波路30は、コア31として、波長 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の領域における優れた光透過率を有する酸窒化ケイ素ガラスを用いているため、光導波路30のようにファイバ状、長尺であっても、伝送損失をより小さくすることができる。

[0068] なお、光導波路30は、クラッド32を有しているが、本発明の実施形態に係る光導波路は、上記クラッド32を有していなくてもよい。酸窒化ケイ素ガラスは上述のように屈折率が高く、伝送損失がより小さくなりやすい。また、光導波路30は、クラッド32の外周側に、更に保護被膜を有しているてもよい。

[0069] コアの外径としては特に制限されず、用途に応じて適宜調整されればよいが、一形態として、 $1\ \mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ であってよい。また、クラッドの厚みは特に制限されないが、一形態として、 $20\ \mu\text{m}\sim 2\text{m}$ であってよく、 $20\sim 200\ \mu\text{m}$ であってよい。また、クラッドの材質としては特に制限されないが、一形態として、シリカガラスが挙げられる。

[0070] なお、光導波路30は、ファイバ状であるが、本発明の実施形態に係る光導波路の形状は上記に制限されず、適宜変更可能である。例えば、基板上にクラッド層、及び、酸化ケイ素ガラスを含むコア31を有する平板状であってもよい。

[0071] 本光導波路は、コア（層）が上述の酸化ケイ素ガラスを含む。上述の酸化ケイ素ガラスは、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の領域の光の透過率が高く、かつ、屈折率も高いため、伝送損失がより小さくなりやすい。

[0072] [赤外線イメージ炉]

本発明の赤外線イメージ炉（以下、「本赤外線イメージ炉」ともいう。）は、上記光導波路を含む。図4は本発明の実施形態に係る赤外線イメージ炉の説明図である。赤外線イメージ炉40は、対向する一対の1/2楕円体ミラー42、及び、43と、一方の1/2楕円体ミラー42の焦点位置に配置された赤外線光源44と、他方の1/2楕円体ミラー43の焦点位置に配置された光導波路30とを有している。

[0073] 赤外線光源44から出射した赤外光45は、2つの1/2楕円体ミラー42、43の反射面41により反射・集光され、1/2楕円体ミラー43の焦点位置に配置された光導波路30の一方端から入射し、光導波路30を伝搬して、他方端から出射し（図中、集光された赤外光46）、対象物47に照射される。

[0074] 本赤外線イメージ炉（赤外線加熱装置）は赤外線の伝搬のために組み込まれた光導波路30を有するため、伝送損失がより小さく、優れた効率を有する。また、すでに説明したとおり、本発明の酸化ケイ素ガラスは優れた耐熱性を有するため、対象物の温度がより高温になる場合であっても、光導波

路 30 の損傷はより抑制されやすい。より高温加熱が必要な、及び／又は、狭小な領域の加熱が必要な、実験装置等に組み込まれる加熱装置として優れた特徴を有している。

[0075] [温度分布測定装置]

本発明の温度分布測定装置は、上記光導波路を含む。図 5 は、本発明の温度分布測定装置の説明図である。温度分布測定装置 50 は、対物レンズ 51 と、光導波路 30 と、赤外線カメラ 53 と、表示装置 52 とを有している。温度分布測定装置 50 は、対象物 54 から発せられる赤外光 55 を、対物レンズ 51 によって集光し、これを、光導波路 30 を介して赤外線カメラ 53 により受光する。得られた信号は、表示装置 52 へと無線送信 56（有線でもよい）され、温度分布として表示される。

[0076] 本温度分布測定装置は、赤外線の伝搬に、上述の光導波路 30 を用いている。上述の光導波路 30 はより優れた耐熱性を有するため、測定対象物がより高温である場合にも適用可能であるという優れた特性を有する。また、波長 $2\ \mu\text{m}$ 以上の領域における光透過率が高いために、より伝送損失が少なく、より正確な測定が可能である。

[0077] [放射温度計]

本発明の放射温度計は、上記光導波路を含む。図 6 は、本発明の放射温度計の説明図である。放射温度計 60 は、両端に反射防止コート 63 が施された光導波路 30 と、バンドパスフィルタ 61 と、赤外線センサ 62 とを有する。対象物 64 から放射された赤外光 65 は、反射防止コート 63 を介して一方端から光導波路 30 に入射し、反射防止コート 63 を介して他方端から出射する。出射した光は、バンドパスフィルタ 61 を介して赤外線センサ 62 に入射する。

[0078] 上記光導波路 30 は優れた屈折率、及び、波長 $2\ \mu\text{m}$ 以上の領域における、優れた光透過率を有しているため、伝送損失がより小さく、より正確な温度測定が可能となる。

[0079] 上述のとおり、本発明の実施形態に係る酸窒化ケイ素ガラスは、優れた耐

熱性、優れた屈折率、波長 $2\ \mu\text{m}$ 以上の領域における優れた光透過率を有しているため、光学装置に組み込まれる光学部材として用いることができる。また、可視光領域においても、優れた光透過性を有しているため、従来のシリカガラスでは実現できなかった、高温加熱炉等の内部モニタ用の窓材等としても利用できる。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0081] (酸窒化ケイ素粒子の合成: 合成例 1)

アモルファスシリカ (a-SiO_2) (商品名「AEROSIL-300」、日本アエロジル株式会社製、BET法による比表面積 $300\ \text{m}^2/\text{g}$ 、1次粒子の平均径 $7\ \text{nm}$) の粒子 $1\ \text{g}$ をアルミナ製のボート (ボート状の器) にいれ、シリカ炉心管を備えた管状炉 (「TSW-520」、ニッカトー) に設置した。NH₃ガスを流量 $300\ \text{mL}/\text{min}$ で流し、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1000°C まで昇温した後、12時間保持した。次に、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで降温した後、NH₃ガスを止めた。

[0082] (酸窒化ケイ素粒子の合成: 合成例 2)

原料として、「AEROSIL-300」に代えて、「AEROSIL 90G」 (日本アエロジル株式会社製、BET法による比表面積 $90\ \text{m}^2/\text{g}$ 、1次粒子の平均径 $20\ \text{nm}$) を用いたこと以外は合成例 1 と同様にして、酸窒化ケイ素粒子を合成した。

[0083] (酸窒化ケイ素粒子の合成: 合成例 3)

原料として球状化溶融シリカ (「FB-15D」、デンカ社製、比表面積 $1.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径 (d₅₀) $15\ \mu\text{m}$) を用いたこと以外は合成例 1 と同様にして酸窒化ケイ素粒子を合成した。

[0084] (酸窒化ケイ素粒子の合成: 合成例 4)

NH₃ガスを流量 $500\ \text{mL}/\text{min}$ で流し、昇温速度を $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ としたことを除いては、合成例 1 と同様にして酸窒化ケイ素粒子を合成した。

。

[0085] (酸窒化ケイ素粒子の合成：合成例5)

「Aerosil300」に代えて、「Aeroperl300 Pharma」(日本アエロジル株式会社製、BET法による比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、1次粒子の平均径 7 nm 、表中「Aeroperl」と記載される)を用いて酸窒化ケイ素粒子を合成した。「Aeroperl300 Pharma」は、見かけ比重が約 270 g/L (Aerosil300は約 50 g/L)である。

[0086] (酸窒化ケイ素粒子の合成：合成例6)

「Aerosil300」に代えて、「VP4200」(日本アエロジル株式会社製、BET法による比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、1次粒子の平均径 12 nm 、見かけ比重約 150 g/L)を用いて、同様にして酸窒化ケイ素粒子を合成した。

[0087] 上記各酸窒化ケイ素粒子について、蛍光X線分析により成分分析を行った。表1はその結果である。

[表1]

表1	原料	[mass%]				[at%]			
		C	N	O	Si	C	N	O	Si
合成例1	Aerosil300	1.9	15.5	38.4	44.2	3.1	21.1	45.8	30.1
合成例2	Aerosil90G	1.2	17.5	35.7	45.5	2.0	24.0	42.8	31.2
合成例3	FB-15D	1.5	3.7	52.3	42.5	2.4	5.1	63.1	29.3
合成例4	Aerosil300	—	21.0	31.0	48.0	—	29.2	37.6	33.2
合成例5	Aeroperl	0	8.5	46.9	44.6	0	11.9	57.1	31.0
合成例6	VP4200	4.3	14.7	40.7	40.3	6.7	19.5	47.2	26.6

[0088] 表1中、[mass%]とあるのは、質量%を表し、[at%]とあるのは、原子%を表す。また、「—」とあるのは、測定を行わなかったことを表す。

表1の結果から、いずれの合成例でも、窒化可能(酸窒化ケイ素粒子の製造が可能)であることがわかった。なかでも、原料粒子の1次粒子の平均径が 1000 nm 以下である、合成例1は、合成例3と比較して、より効率的に窒化が可能であった。

以下では、種々の条件で合成した酸窒化ケイ素粒子を用いて試験を行った。

[0089] (SPSによる焼結)

次に、得られた粒子をSPS法により焼結した。

[0090] 具体的には、まず、「AEROSIL-300」を基に合成された表5に記載された組成の酸窒化ケイ素粒子の0.5gを内径10mmの高強度カーボン型に充填し、放電プラズマ焼結装置（富士電波工機株式会社）にセットし、80MPaで一軸の加圧を行った。圧力は焼結期間が終了するまで一定に保った。雰囲気を窒素ガスに置換した後、加熱を開始した。昇温速度は3段階に変化させた。

まず、室温から600℃まで1分間で昇温した。次に、600℃から、保持温度から50℃低い温度（保持温度 $T-50$ [℃]）まで、所定の昇温速度（ $\Delta t 1$ ）で昇温した。次に、 $T-50$ [℃] から、保持温度 T まで、所定の昇温速度（ $\Delta t 2$ ）で昇温した。最後に、保持温度 T で所定時間保持し、その後冷却した。なお、温度は、光学式パイロメーターで測定した。保持後、炉の冷却速度で室温まで冷却した。また、比較用試料として窒化していないシリカ粒子（Aerosil 300）を保持温度1200℃で焼結した。昇温条件（昇温プログラム）は、表6に記載されている。

なお、比較例4については、900℃まで3分間かけて昇温し、 $\Delta t 1$ で1350℃まで昇温し、 $\Delta t 2$ で1400℃まで昇温し、保持した。

[0091] なお、SPS法により焼結された試料は、両面を#220～#2000の研磨紙（リファインテック）を用いて研磨した後、6μmのダイヤモンドスラリー（41-606、リファインテック）と研磨バフ（56-208、リファインテック）を用いて鏡面研磨した。

[0092] 焼結の際の保持温度（最高温度）が1600℃のものを実施例1（記号「Ex1」）、1500℃のものを比較例1（記号「C1」）、1400℃のものを比較例3（記号「C3」）、シリカ粒子を焼結したものを比較例2（記号「C2」）とした。

[0093] [実施例 2、実施例 4、比較例 5～10、比較例 12、比較例 15]

合成例 1 と同様にして、「AEROSIL-300」を基に合成された酸窒化ケイ素粒子の 2 種を用いて、酸窒化ケイ素ガラスを製造した。原料粒子は、2 種の酸窒化ケイ素粒子を混合して用いた。N/Si の原子比が原料粒子の全体として表 5 に記載された値となるように 2 種の酸窒化ケイ素ガラスの混合比を調整した。各粒子の組成、及び、混合比は表 5 に示されている。

得られた原料粒子について、SPS の条件（圧力、保持温度、及び、昇温プログラム）を表 6 に記載のとおり調整した以外は、実施例 1 と同様にして、酸窒化ケイ素ガラスを製造した。

なお、表 5 において、2 段書きされている実施例、比較例は、いずれも上段、及び、下段に示された粒子を混合して圧粉体が作製されたことを表す。

[0094] [実施例 3、比較例 11、13]

表 5 に記載の酸窒化ケイ素粒子（いずれも、「AEROSIL-300」を基に合成例 1 と同様の方法で合成されたもの）を原料とし、かつ、SPS の条件を表 6 に記載したとおりとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、それぞれ酸窒化ケイ素ガラスを製造した。

[0095] [比較例 14]

「AEROSIL-300」を基に合成された酸窒化ケイ素粒子と、シリカ粒子（「AEROSIL-300」）とを表 5 に記載の比率で混合して原料粒子を得て、かつ、SPS の条件を表 6 に記載したとおりとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、酸窒化ケイ素ガラスを製造した。

[0096] [比較例 4]

「AEROSIL-300」に代えて、「Aeroperl（日本エアロジル）」を用い、SPS の条件を表 6 に記載したとおりとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、酸窒化ケイ素ガラスを製造した。

なお、以下の表において、「—」は測定データがないことを表す。

[0097]

[表5]

表 5	粒子	粒子単位の組成[mass%]					粒子単位の組成[at%]				原料粒子全体		
	[g]	C	N	O	Si	N/Si	C	N	O	Si	N [at%]	Si [at%]	N/Si
実施例 1	0.5	1.7	17.2	36.7	44.4	0.39	2.7	23.4	43.7	30.2	23.4	30.2	0.8
実施例 2	0.23	4.8	18.1	36.2	40.9	0.44	7.4	23.9	41.8	26.9	22.6	27.3	0.8
	0.20	4.7	15.9	37.5	41.9	0.38	7.2	21.2	43.8	27.8			
実施例 3	0.47	4.8	18.1	36.2	40.9	0.44	7.4	23.9	41.8	26.9	23.9	26.9	0.9
実施例 4	0.22	3.9	17.5	36.7	42.0	0.42	6.0	23.3	42.8	27.9	20.4	27.6	0.7
	0.22	4.5	13.2	41.2	41.1	0.32	7.0	17.7	48.0	27.3			
比較例 1	0.5	1.9	15.5	38.4	44.2	0.35	3.1	21.1	45.8	30.1	21.1	30.1	0.7
比較例 2	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0
比較例 3	0.5	1.9	15.5	38.4	44.2	0.35	3.1	21.1	45.8	30.1	21.1	30.1	0.7
比較例 4	0.50	0	5.6	49.7	44.7	0.12	0	7.8	61.0	31.2	7.8	31.2	0.2
比較例 5	0.23	4.2	9.5	46.8	39.5	0.24	6.6	12.7	54.5	26.2	12.0	26.5	0.5
	0.24	3.9	8.5	47.6	40.0	0.21	6.1	11.4	55.8	26.7			
比較例 6	0.23	4.2	9.5	46.8	39.5	0.24	6.6	12.7	54.5	26.2	12.1	26.5	0.5
	0.22	3.9	8.5	47.6	40.0	0.21	6.1	11.4	55.8	26.7			
比較例 7	0.40	4.6	13.2	41.8	40.4	0.33	7.1	17.6	48.5	26.8	15.6	27.0	0.6
	0.39	4.3	10.2	44.7	40.8	0.25	6.7	13.7	52.4	27.2			
比較例 8	0.22	4.6	13.2	41.8	40.4	0.33	7.1	17.6	48.5	26.8	15.6	27.0	0.6
	0.22	4.3	10.2	44.7	40.8	0.25	6.7	13.7	52.4	27.2			
比較例 9	0.22	4.2	9.5	46.8	39.5	0.24	6.6	12.7	54.5	26.2	12.0	26.5	0.5
	0.23	3.9	8.5	47.6	40.0	0.21	6.1	11.4	55.8	26.7			
比較例 10	0.22	8.3	12.2	44.0	35.5	0.34	12.3	15.6	49.3	22.7	13.7	22.3	0.6
	0.22	8.6	9.1	47.9	34.4	0.27	12.8	11.7	53.6	21.9			
比較例 11	0.44	4.2	12.1	43.2	40.4	0.30	6.6	16.2	50.4	26.9	16.2	26.9	0.6
比較例 12	0.15	4.2	12.1	43.2	40.4	0.30	6.6	16.2	50.4	26.9	14.6	27.0	0.5
	0.16	3.9	9.8	45.6	40.6	0.24	6.2	13.1	53.5	27.1			
比較例 13	0.31	3.8	11.2	44.0	41.0	0.27	5.9	15.1	51.7	27.4	15.1	27.4	0.5
比較例 14	0.22	—	0.0	—	—	—	—	0.0	66.7	33.3	6.6	30.2	0.2
	0.22	3.9	9.8	45.6	40.6	0.24	6.2	13.1	53.5	27.1			
比較例 15	0.18	5.6	7.7	48.0	38.7	0.20	8.7	10.2	55.6	25.6	9.9	26.3	0.4
	0.17	4.5	7.1	47.9	40.5	0.18	7.0	9.5	56.3	27.1			

[0098]

[表6]

表 6	圧力	保持温度(T)	昇温プログラム		
	[MPa]	[°C]	Δt_1 [°C/min]	Δt_2 [°C/min]	保持時間 [min]
実施例 1	80	1600	106	50	2
実施例 2	60	1600	106	50	5
実施例 3	80	1600	106	50	5
実施例 4	80	1550	100	50	5
比較例 1	80	1500	106	50	2
比較例 2	80	1200	110	50	2
比較例 3	80	1400	107	50	2
比較例 4	80	1400	56	50	5
比較例 5	60	1350	100	50	5
比較例 6	60	1400	107	50	5
比較例 7	60	1450	83	50	5
比較例 8	60	1500	106	50	5
比較例 9	60	1500	106	50	5
比較例 10	80	1500	106	50	5
比較例 11	80	1500	106	50	5
比較例 12	80	1500	106	50	5
比較例 13	80	1500	106	50	5
比較例 14	80	1500	106	50	5
比較例 15	80	1300	108	50	5

[0099] (密度測定)

試料のかさ密度は、それぞれの試料の質量、直径、及び、厚さから算出した。またHe（ヘリウム）ガスを備えた乾式密度計（「アキュピックII 1345」、島津製作所製）を用いて約0.4gの試料の密度を測定し、この値を真密度とした。

[0100] (組成分析)

波長分散型蛍光X線分光分析装置（「WDXRF」）（「ZSX Primus II」、株式会社リガク製）を用いて組成分析を行った。原料粒子の組

成は窒化した粒子の0.6 gを10 MPa／5 minの一軸加圧によって直径12 mmのペレットに成形し、内径10 mm穴ホルダーに固定して測定した。

[0101] 表2は、実施例1、比較例1、2、及び、3の密度測定、及び、組成分析の結果である。また、図10は、得られた試料の写真であり、各格子の1辺はそれぞれ、5 mmである。なお、他の実施例、比較例の密度測定、及び、組成分析の結果は後述する。

[0102] [表2]

表 2		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		Ex1	C1	C2	C3
組成 [at%]	Si	32.5	32.1	32.2	31.5
	O	46.6	53.8	66.7	52.4
	N	19.0	13.3	0	14.0
	C	1.9	0.8	1.1	2.1
N/Si (質量基準)		0.29	0.25	0	0.26
窒素含有量 [mass%]		13.6	9.5	0	10.0
かさ密度 [g/cm ³]		2.59	2.44	2.16	2.12
真密度 [g/cm ³]		2.58	—	2.20	—

[0103] 図10に示されたとおり、実施例1（「Ex1」、焼結温度：1600℃）、及び、比較例2（「C2」、シリカ粒子を1200℃で焼結したもの）では、透明な試料（バルク体）が得られた。一方、比較例1（C1、焼結温度：1500℃）、比較例3（C3、焼結温度：1400℃）では、透明な試料は得られなかった。

また、実施例 2～4 も同様に、透明な酸窒化ケイ素ガラス（バルク体）が得られた。一方、比較例 1～15 については、透明な酸窒化ケイ素ガラス（バルク体）は得られなかった。

[0104] また、表 1 の結果から、実施例 1、比較例 1、及び、比較例 3 の試料については、原料粉に由来して、組成中に一定程度の窒素（N）が含まれており、実施例 1 では 19.0 原子%（at%）であった。一方、比較例 2 の試料では、窒素は検出されなかった。

[0105] また、かさ密度、及び、真密度の測定結果からは、実施例 1、及び、比較例 2 の試料は相対密度が 90%以上であり、いずれも均一なバルク体を得られたことが分かった。なお、表中「－」はデータ無し、又は、測定未実施であることを表している。

[0106] （光透過率測定）

光透過率は紫外－可視分光光度計（「Solid Spec-3700」、島津製作所製）、及び、フーリエ変換赤外（FT-IR）分光光度計（「Spectrum GX 2000R」、Perkin-Elmer 製）を用いて測定した。なお、測定には直径 6 mm のマスクを用いた。紫外－可視分光光度計の測定パラメータは以下のとおりである。なお、測定値は、それぞれ試料の厚みを 1.94 mm として補正した。使用されたそれぞれの試料の厚みは、表 8 に記載されている。

[0107] スリット幅：2.0 mm

スキャンスピード：中速

サンプリングピッチ：1.00 nm

グレーティング切替波長：870 nm

光源切替波長：310 nm

検出器切替波長：830、1650 nm

[0108] また、フーリエ変換赤外（FT-IR）分光光度計の測定パラメータは以下のとおりである。

[0109] Resolution：2.00 cm^{-1}

I n t e r v a l : 0 . 5 c m ⁻¹

B e a m S p l i t t e r : K B r

N u m b e r o f S c a n s : 1 0

[0110] 図7は紫外－可視分光光度計による透過スペクトルであり、図8は、F T－I R分光光度計による透過スペクトルである。なお、各スペクトルは厚みの補正前のものであり、各試料の厚みは、表8に記載されている。

[0111] 図中、R3とあるのは、市販のシリカガラス（信越化学製合成石英ガラス「Viosil-SQ」、酸化ケイ素ガラスではない、厚み2.00mm）の測定結果である。図3の結果から、実施例1（Ex1、焼結温度1600℃）の試料は、波長400～700nmの領域の光の透過率（厚み1.94mm換算）が50%以上（53%以上）であることがわかった。

[0112] また、図8の結果から、実施例1の試料は、波長2000～2500nmの領域の光の透過率（厚み1.94mm換算）が80%以上であることがわかった。これに対し、比較例1（「C1」、焼結温度：1500℃）、及び、比較例2（「C2」、シリカ粒子を1200℃で焼結したもの）の試料は、分子中のヒドロキシ基に由来する吸収ピークが存在し、比較例1（「C1」）では、透過率（厚み1.94mm換算）が70%程度となる領域、比較例2（「C2」）では、透過率が40%程度となる領域が存在した。

[0113] また、実施例1の試料は、波長2500nmを超えて、2875nmの領域の光の透過率（厚み1.94mm換算）が75%以上であることがわかった。これに対し、比較例1（「C1」、焼結温度：1500℃）、及び、比較例2（「C2」、シリカ粒子を焼結したもの）の試料は、分子中のヒドロキシ基に由来する吸収ピークが存在し、比較例1（C1）の試料では、透過率が70%未満となる領域、比較例2の試料では、ほとんど透過しない領域が存在した。また、R3（市販のシリカガラス）と比較しても、実施例1はより優れた透過率を有することがわかった。

[0114] 上記から、実施例1の試料は、波長2000～2850nmの広い領域において、高い透過率を有し、従来、シリカガラスに対して行われていたヒド

ロキシ基の低減方法とは異なる、簡便な方法によって、この領域の光に対する透明性を確保することができることがわかった。

[0115] (屈折率測定)

屈折率の測定には分光エリプソメーター（「M-2000U」、J. A. Woollam製）を用いた。入射角は $50^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の範囲で 10° 毎に $250 \sim 1000 \text{ nm}$ の波長領域を測定した。積算回数を40回、入射光偏光角を 45° とした。

[0116] 図9は、屈折率の測定結果を表す図である。なお、スペクトルは厚みの補正前のものであり、各試料の厚みは、表8に記載されている。

図9の結果から実施例1の試料（「Ex1」、焼結温度： 1600°C ）は、波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の領域における屈折率が、 1.63 以上であることがわかった。一方で、比較例2（C2）の試料では、 $1.50 \sim 1.60$ 程度、市販のシリカガラスである「R3」（厚み 2.00 mm ）は、 $1.44 \sim 1.51$ 程度であることがわかった。実施例1の試料（「Ex1」）は広い波長領域にわたって、高い屈折率を有していることがわかった。

[0117] (熱物性測定)

熱拡散率／熱伝導率測定装置（「LFA447」、NETZSCH Japan K. K. 製）を用い、比熱、熱拡散率、及び、熱伝導率を測定した。光透過を防ぐため、試料表面をカーボンスプレーでコーティングして測定した。得られた温度上昇曲線に有限パルス幅補正を行い、Cowenモデルを用いて熱拡散率 α を算出した。比熱容量 C_p の計算には標準試料としてPylexを用いた。かさ密度（ kg/m^3 ）を ρ として、熱伝導率 κ は次の式： $\kappa = \alpha \rho C_p$ で算出した。表3はその結果である。

[0118]

[表3]

表 3	比熱 [J/(g · K)]	熱拡散率 [mm ² /s]	熱伝導率 [W/(m · K)]
実施例 1	0.907	1.16	2.69
比較例 2	0.702	0.812	1.23
参考例 1	0.749	0.85	1.38
参考例 2	0.65	(12.6)	27

[0119] なお、表 3 中、参考例 1 とあるのは、東ソー株式会社製のシリカガラス（「E S」、 SiCl_4 を酸水素炎にて加水分解・溶融して得られた合成石英ガラス）の文献値（表 4 も同様）である。また、参考例 2 とあるのは、京セラ製の Si_3N_4 （SN-240）の文献値（表 4 も同様）である。また、表中（括弧）で括った数値は、計算値である。

[0120] 表 3 の結果から、実施例 1 の試料は、比較例 2、及び、参考例 1 の試料と比較してより大きな比熱、より大きな熱拡散率、及び、より大きな熱伝導率を有していることがわかった。

[0121] （ヤング率測定）

ヤング率は、超音波パルス法を用いて測定した。試料に接着させたバッファーロッドを通して超音波（縦波と横波）を伝搬させ、オシロスコープによって得られた波形から波の往復時間（縦波時間 t_l 、横波時間 t_t ）を読み取り、サンプル厚さ L から波の伝搬速度（ $V = L / 2 \times 1 / t$ ）を算出した。さらに得られた波の伝搬速度を用いて次式よりポアソン比 ν 、剛性率 G_p 、及び、ヤング率 E_p を算出した。ただし、 ρ : かさ密度 (kg / m^3)、 V_l : 縦波の速度 (m / s)、 V_t : 横波の速度 (m / s) である。

[数1]

$$\nu = 0.5 \times \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2}$$

$$G_p = \rho V_t$$

$$E_p = 2 \times (1 + \nu) G_p = \rho \times \frac{3V_t^2 \cdot V_l^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2}$$

[0122] (ビッカース硬さ測定)

ビッカース硬さは、マイクロビッカース硬度計（「MVK-VL」、明石製作所製）を用いて測定した。試料表面にビッカース圧子を打ち込んだ。押し込み荷重は100gf、負荷時間を15secとした。除荷後、圧痕の対角線を測定し、その平均値からビッカース硬さを算出した。圧痕は光学顕微鏡（「ECLIPSE LV100」、Nikon Solutions Co., Ltd. 製）で観察した。

表4は、上記ヤング率の測定、及び、ビッカース硬さ測定の結果をまとめたものである。

[0123] [表4]

表4	ポアソン比	剛性率 [GPa]	ヤング率 [GPa]	ビッカース硬さ [GPa]
実施例1	0.222	61	149	14.9
比較例2	0.163	30	71	7.98
参考例1	0.172	31	73	9.18
参考例2	0.28	(117)	300	14

[0124] 表4の結果から、実施例1の試料は、比較例2、及び、参考例1の試料と比較して、剛性率、ヤング率、及び、ビッカース硬さが大きく、約2倍以上

であり、優れた機械特性を有することがわかった。

[0125] 表 7 は、各実施例、比較例により得られた焼結体の組成、及び、物性の測定結果である。また、表 8 は、各実施例、比較例により得られた焼結体の光透過率の測定結果である。また、図 1 1 は、実施例 2 ～ 4 の酸窒化ケイ素ガラスの紫外－可視分光光度計による透過スペクトルである。また、図 1 2 は、実施例 2 ～ 4 の酸窒化ケイ素ガラスのフーリエ変換赤外分光光度計による透過スペクトルである。図中、実施例 2 ～ 4 は、それぞれ、「E × 2」、「E × 3」、「E × 4」と記載される。なお、結果の一部は、表 2 ～ 4 と重複する。

[0126]

[表7]

表 7		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成	[mass%]	C	—	0.7	0.5	—	—	—
		N	13.6	12.4	13.3	9.5	0.0	10.0
		O	—	42.8	41.8	—	—	—
		Si	46.9	44.1	44.3	38.0	—	38.5
		N/Si	0.29	0.28	0.32	0.25	0	0.26
	[at%]	C	1.9	1.1	0.9	0.8	1.1	2.1
		N	19.0	17.0	19.6	13.3	0.0	14.0
		O	46.6	51.6	49.1	53.8	66.7	52.4
		Si	32.5	30.3	30.2	32.1	32.2	31.5
		N/Si	0.6	0.6	0.7	—	—	—
特性	嵩密度	[g/cm ³]	2.59	2.56	2.56	2.44	2.16	2.12
	真密度	[g/cm ³]	2.58	—	—	—	2.20	—
	比熱	[J/(g・K)]	0.907	2.053	1.124	—	0.702	—
	熱拡散率	[mm ² /s]	1.16	1.09	1.15	—	0.812	—
	熱伝導率	[W/(m・K)]	2.69	2.90	3.32	—	1.23	—
	ポアソン比		0.222	0.242	0.243	—	0.163	—
	剛性率	[Gpa]	61	57	57	—	30	—
	ヤング率	[Gpa]	149	141	141	—	71	—
	ビッカース硬度	[Gpa]	14.9	17.2	17.5	—	7.98	—

[0127] [表8]

表 8	光透過率(%) (測定値)			試料の厚み (mm)	光透過率(%) (補正値：厚み 1.94 mm)		
	2000-2500nm	2500nmを超えて 2875nm以下	400-700nm		2000-2500nm	2500nmを超えて 2875nm以下	400-700nm
実施例 1	80.3	76.0	53.4	1.94	—	—	—
実施例 2	68.9	67.2	44.5	1.80	66.8	65.1	41.7
実施例 3	77.6	69.9	60.2	1.65	74.2	65.7	55.0
実施例 4	82.1	73.6	58.8	1.47	77.1	66.7	49.6
比較例 1	72.7	55.9	—	1.95	—	—	—
比較例 3	9.93	2.21×10^{-4}	—	2.51	—	—	—

[0128] 表 7、及び、表 8 の結果から、1500℃超の SPS により作製された実施例 1～4 の酸窒化ケイ素ガラスは、2000～2500 μm における光の透過率が 65%以上であることが明らかになった。また、窒素含有量が 12.0 質量%以上である実施例 1～4 の酸窒化ケイ素ガラスは、2000～2500 μm における光の透過率が 65%以上であることが明らかになった。

[0129] SPS の押圧力が 70 MPa 以上とされた実施例 1 の酸窒化ケイ素ガラスは、実施例 2 の酸窒化ケイ素ガラスと比較して、より優れた光透過率（2000～2500 nm、2500 nm を超えて 2875 nm 以下、400～700 nm）を有していた。

符号の説明

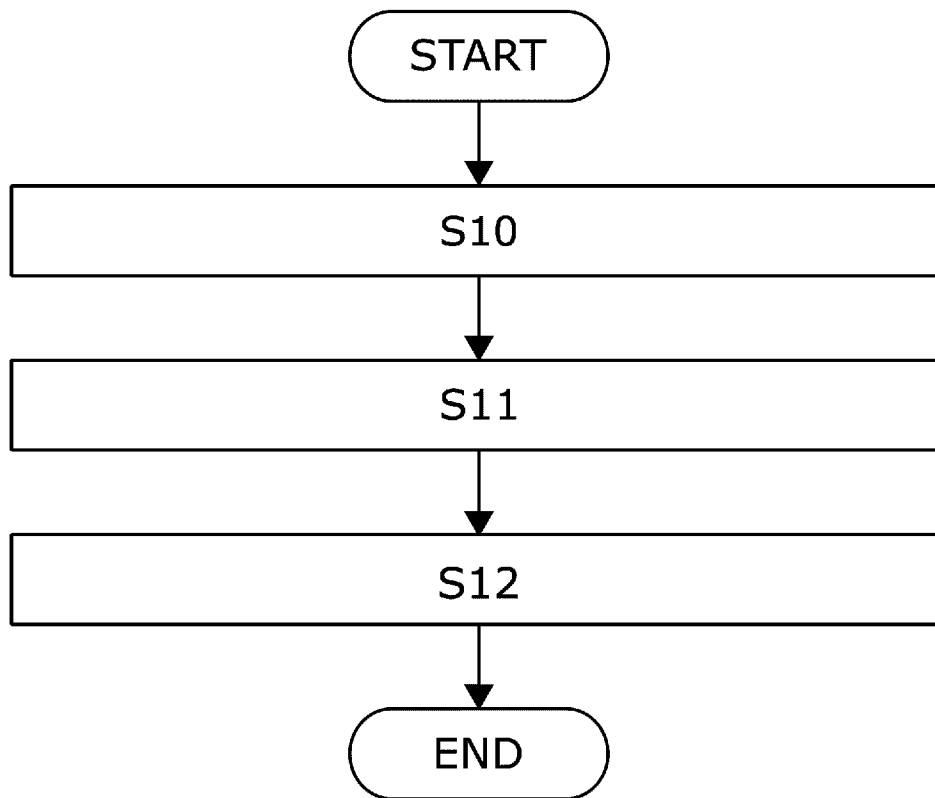
[0130] 11：電極、12：グラファイトパンチ、13：グラファイトダイ、14：カーボンシート、15：直流電源、16：チャンバ、20：試料、30：光導波路、31：コア、32：クラッド、40：赤外線イメージ炉、41：反射面、42、43：1／2楕円体ミラー、44：赤外線光源、45、46、55、65：赤外光、47、54、64：対象物、50：温度分布測定装置、51：対物レンズ、52：表示装置、53：赤外線カメラ、56：無線送信、60：放射温度計、61：バンドパスフィルタ、62：赤外線センサ、63：反射防止コート

請求の範囲

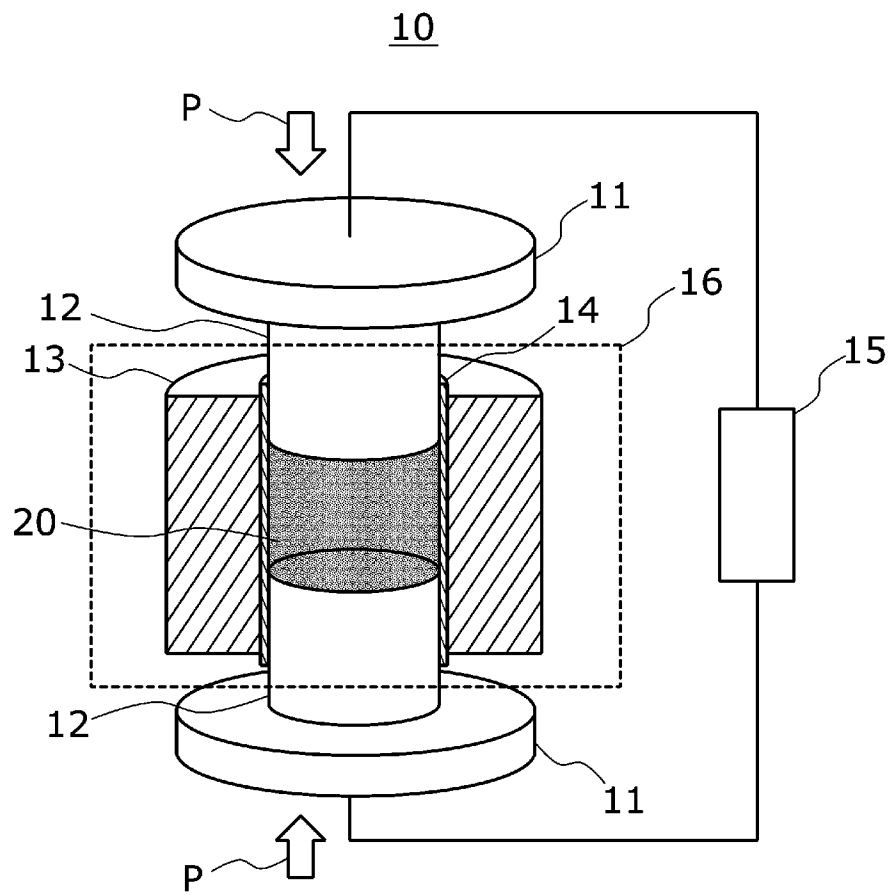
- [請求項1] シリカ粒子を加熱下でアンモニアガスと接触させることと、
前記接触させることにより得られた酸窒化ケイ素粒子を放電プラズマ焼結法により、 1500°C を超える温度に加熱して焼結することと、
を含む、酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。
- [請求項2] 前記シリカ粒子の1次粒子の平均径が 1000 nm 以下である、請求項1に記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。
- [請求項3] 前記酸窒化ケイ素粒子における、ケイ素原子の含有量に対する窒素原子の含有量の質量基準の含有量比が、 0.10 以上である、請求項1又は2に記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。
- [請求項4] 前記酸窒化ケイ素ガラスは、 12.0 質量%以上の窒素を含有し、
波長 $2000\sim 2500\text{ nm}$ の領域における厚み 1.94 mm での光透過率が 65% 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラスの製造方法を含む、赤外光を伝搬する光導波路の製造方法。
- [請求項6] 12.0 質量%以上の窒素を含有し、波長 $2000\sim 2500\text{ nm}$ の領域における厚み 1.94 mm での光透過率が 65% 以上である、
酸窒化ケイ素ガラス。
- [請求項7] 波長 $400\sim 700\text{ nm}$ の領域における厚み 1.94 mm での光透過率が 50% 以上である、請求項6に記載の酸窒化ケイ素ガラス。
- [請求項8] 熱伝導率が $2.00\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上である、請求項6又は7に記載の酸窒化ケイ素ガラス。
- [請求項9] 波長 2500 nm を超えて、 2875 nm 以下の領域における厚み 1.94 mm での光透過率が 65% 以上である、請求項6～8のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラス。
- [請求項10] 波長 $400\sim 700\text{ nm}$ の領域における屈折率が 1.60 以上である、請求項6～9のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラス。

- [請求項11] ケイ素原子の含有量に対する窒素原子の含有量の質量基準の含有量比が、0.27以上である、請求項6～10のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラス。
- [請求項12] ヤング率が100GPa以上である、請求項6～11のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラス。
- [請求項13] 請求項6～12のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラスを含む、赤外光を伝搬する光導波路。
- [請求項14] 請求項13に記載の光導波路を含む、赤外線イメージ炉。
- [請求項15] 請求項6～12のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラスを含む、窓材。
- [請求項16] 請求項6～12のいずれか1項に記載の酸窒化ケイ素ガラスを含む、光学部材。

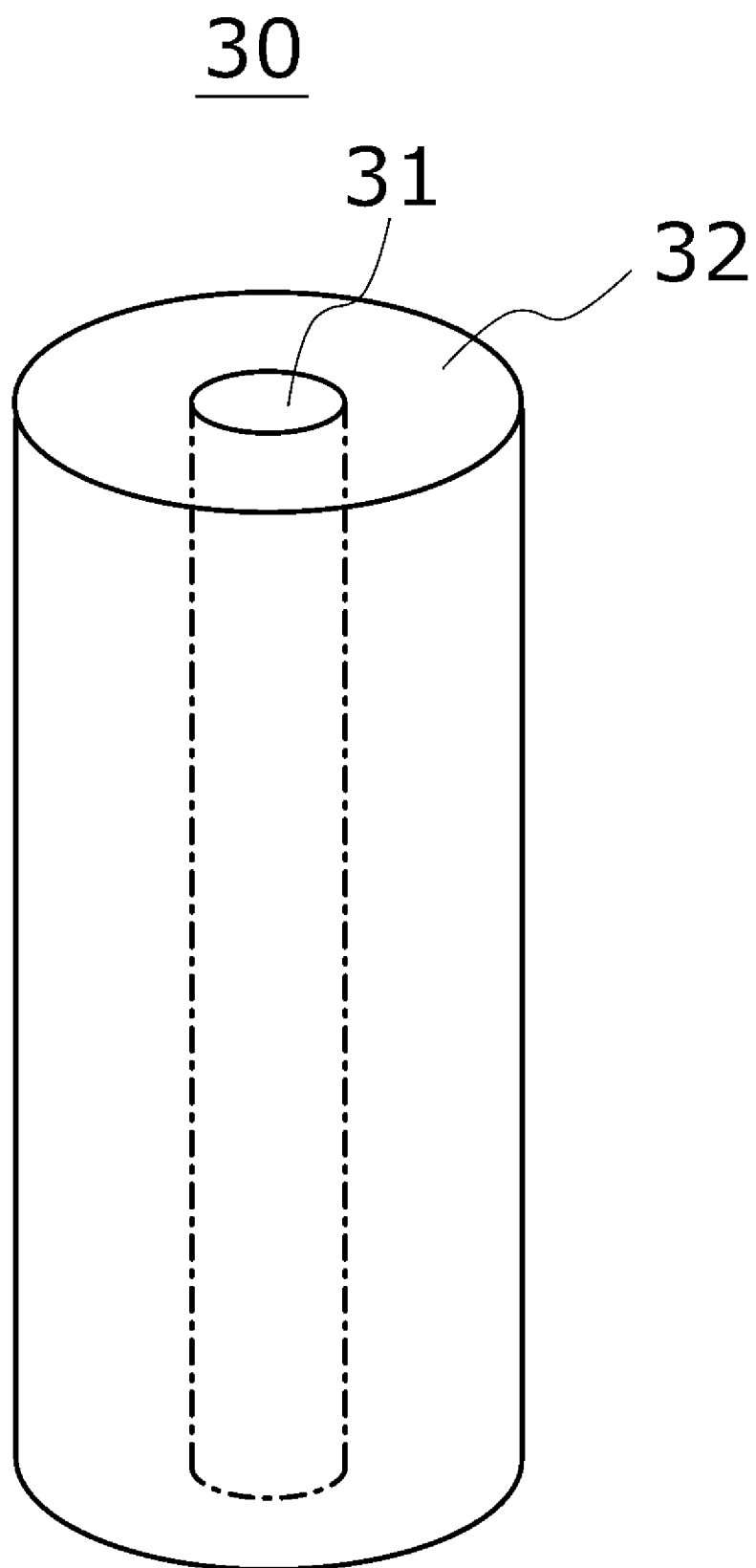
[図1]



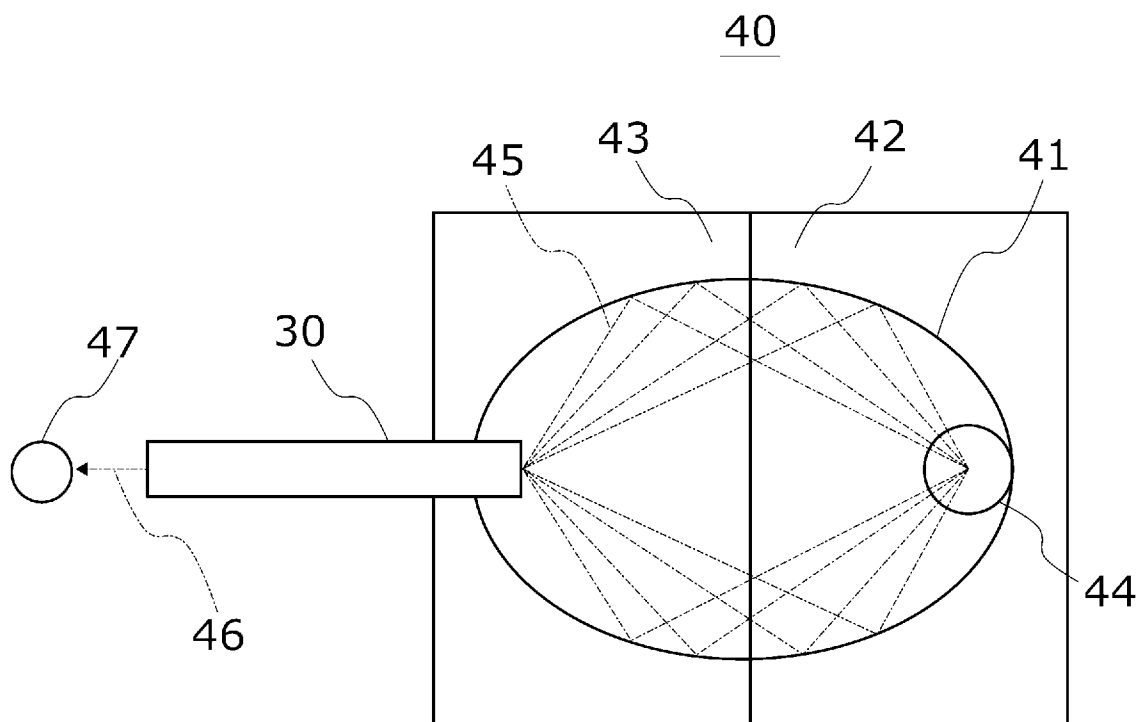
[図2]



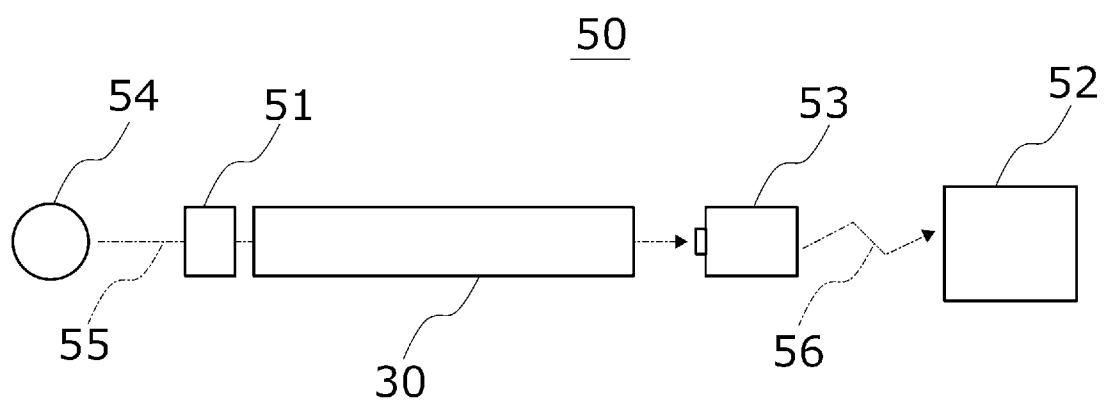
[図3]



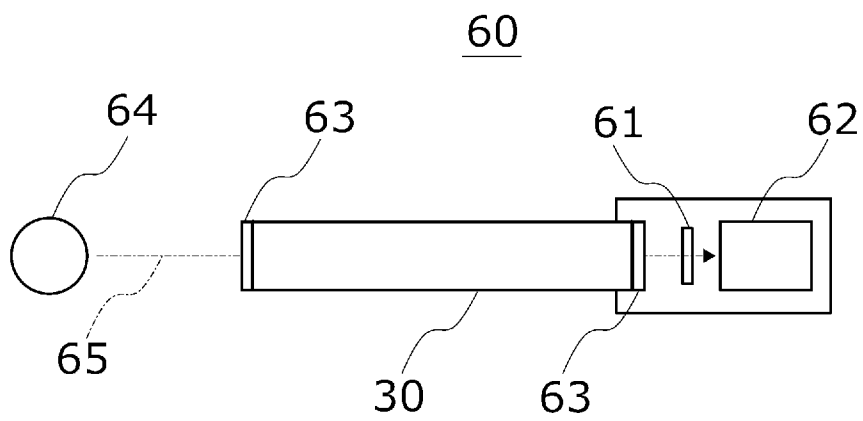
[図4]



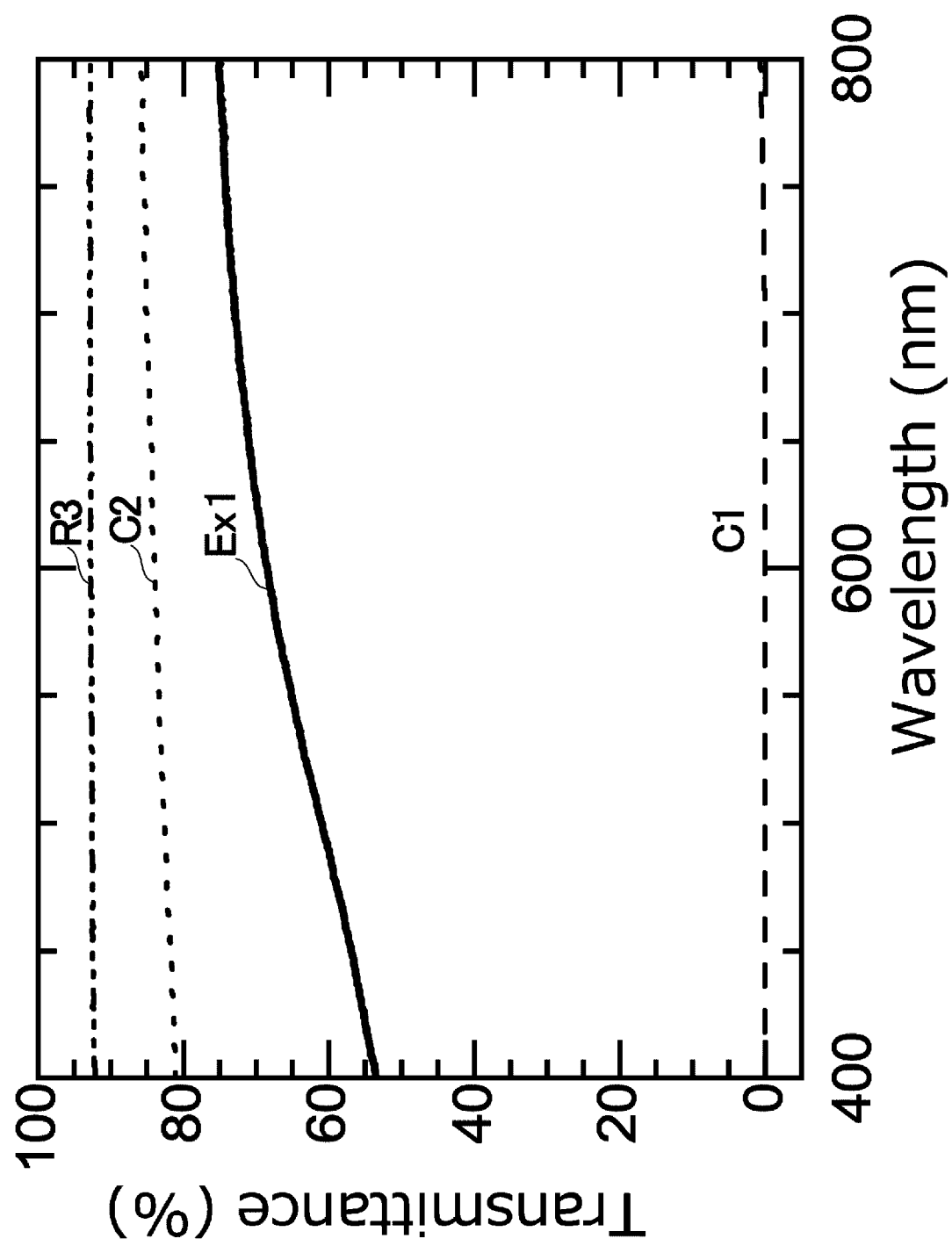
[図5]



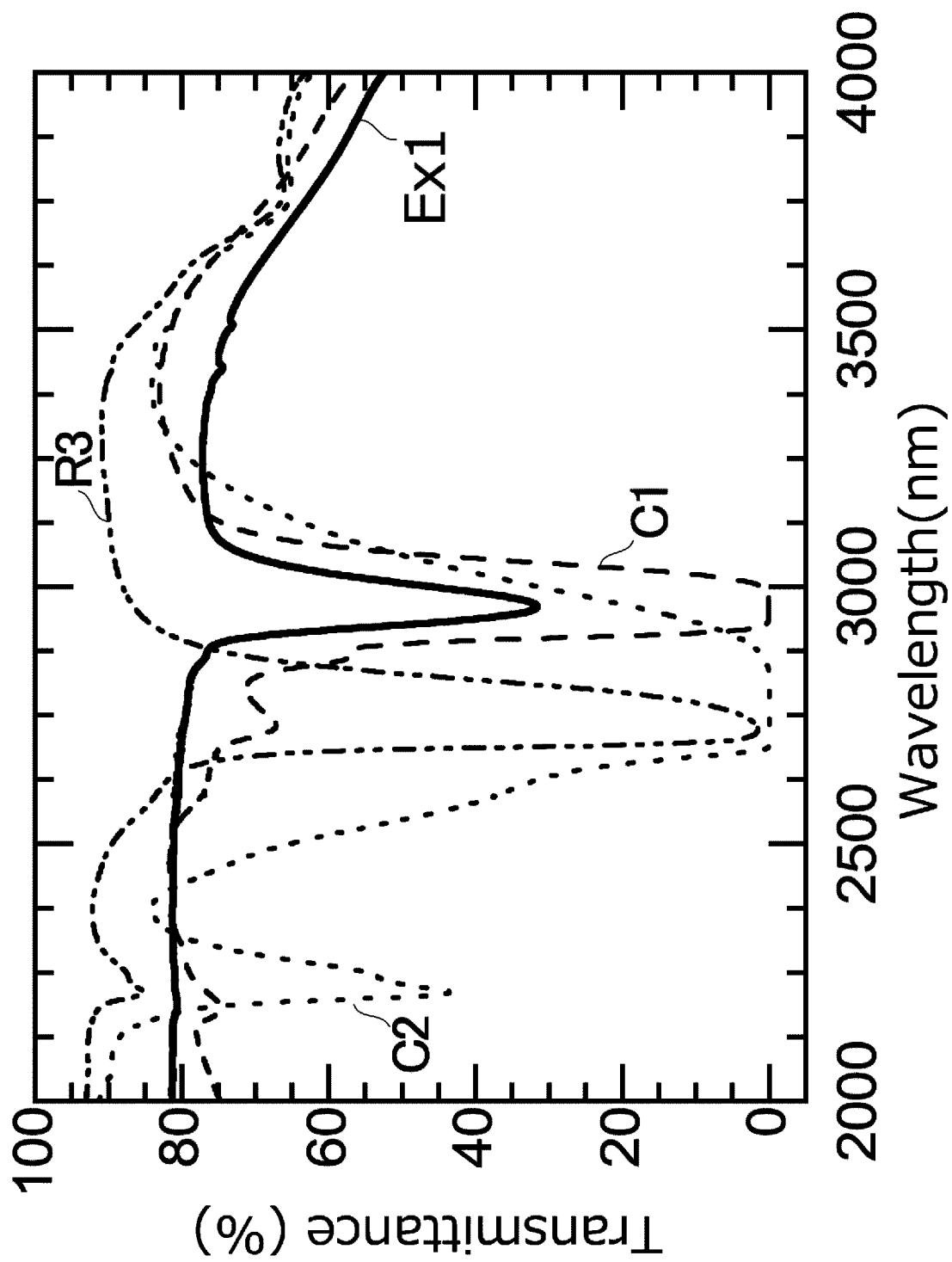
[図6]



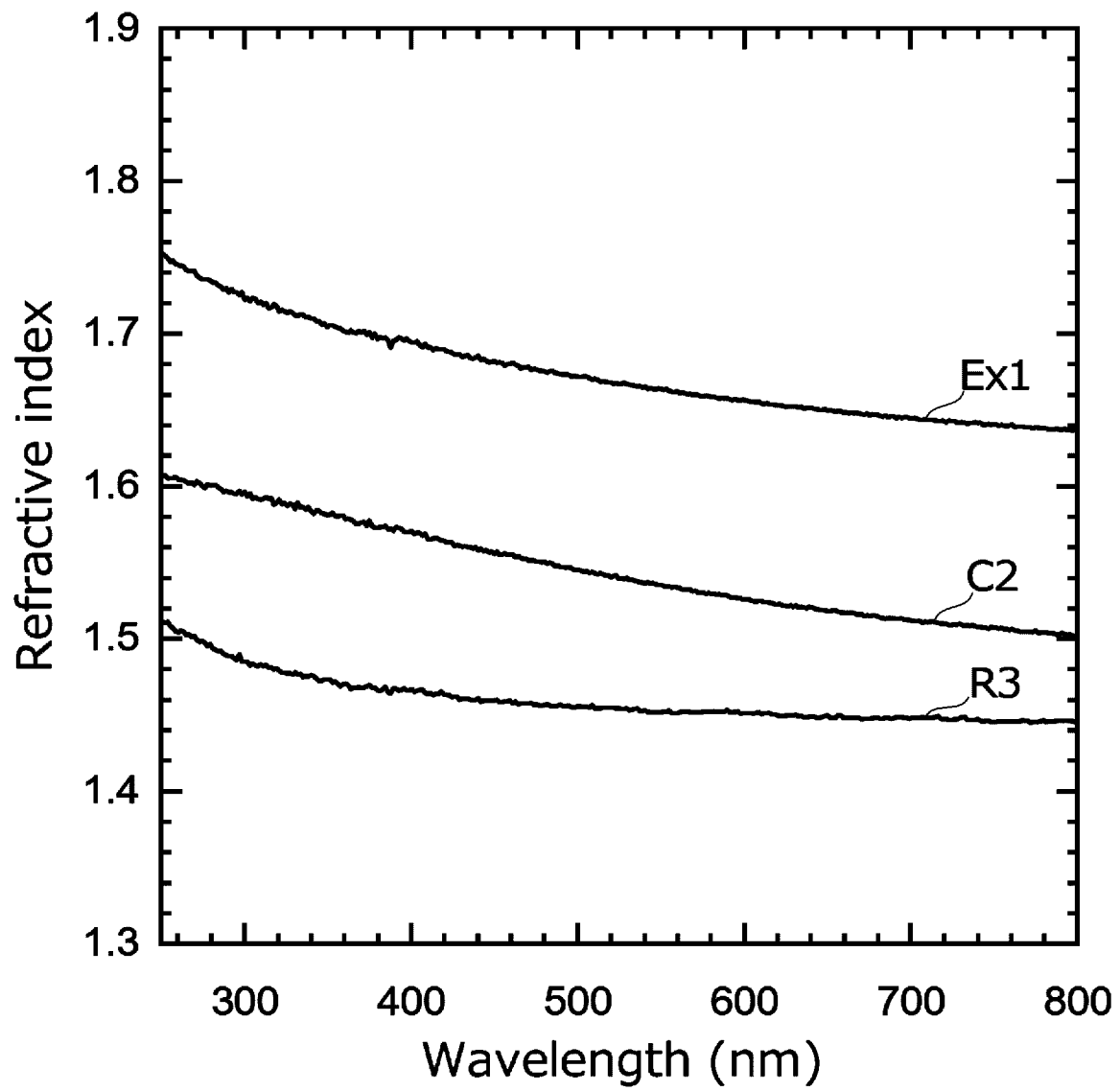
[図7]



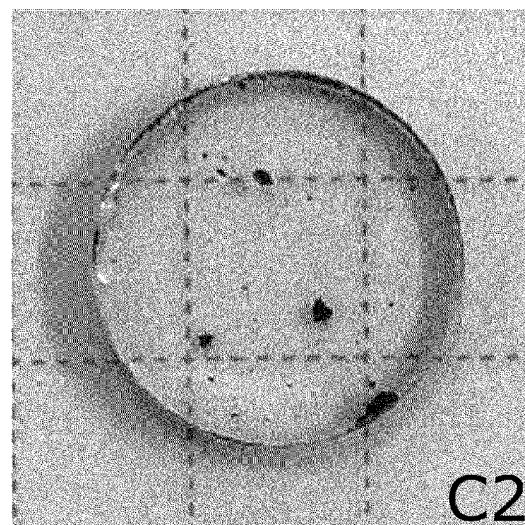
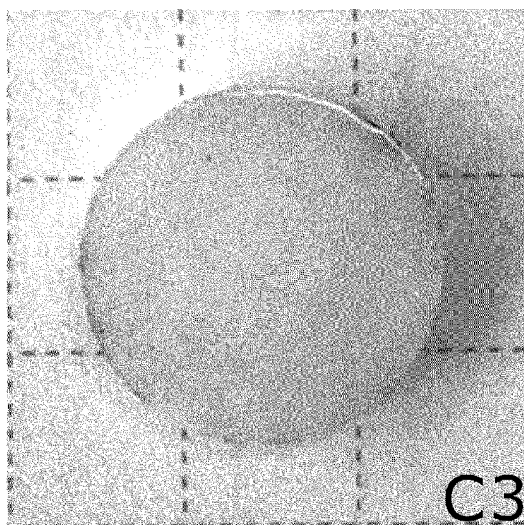
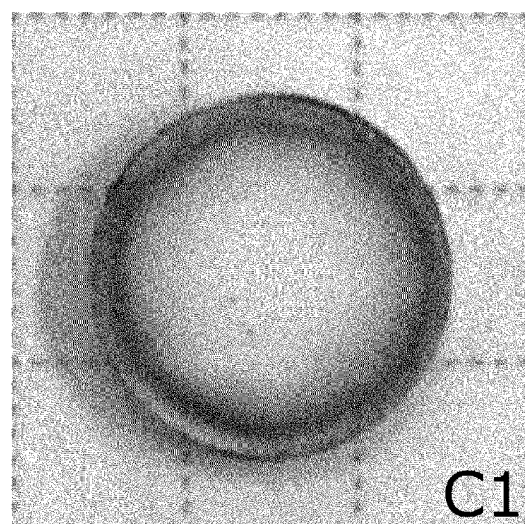
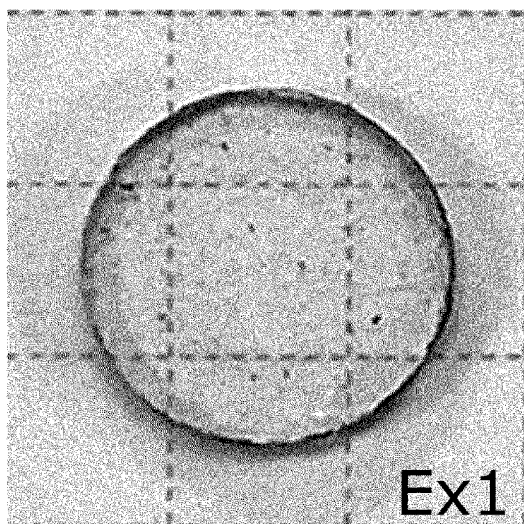
[図8]



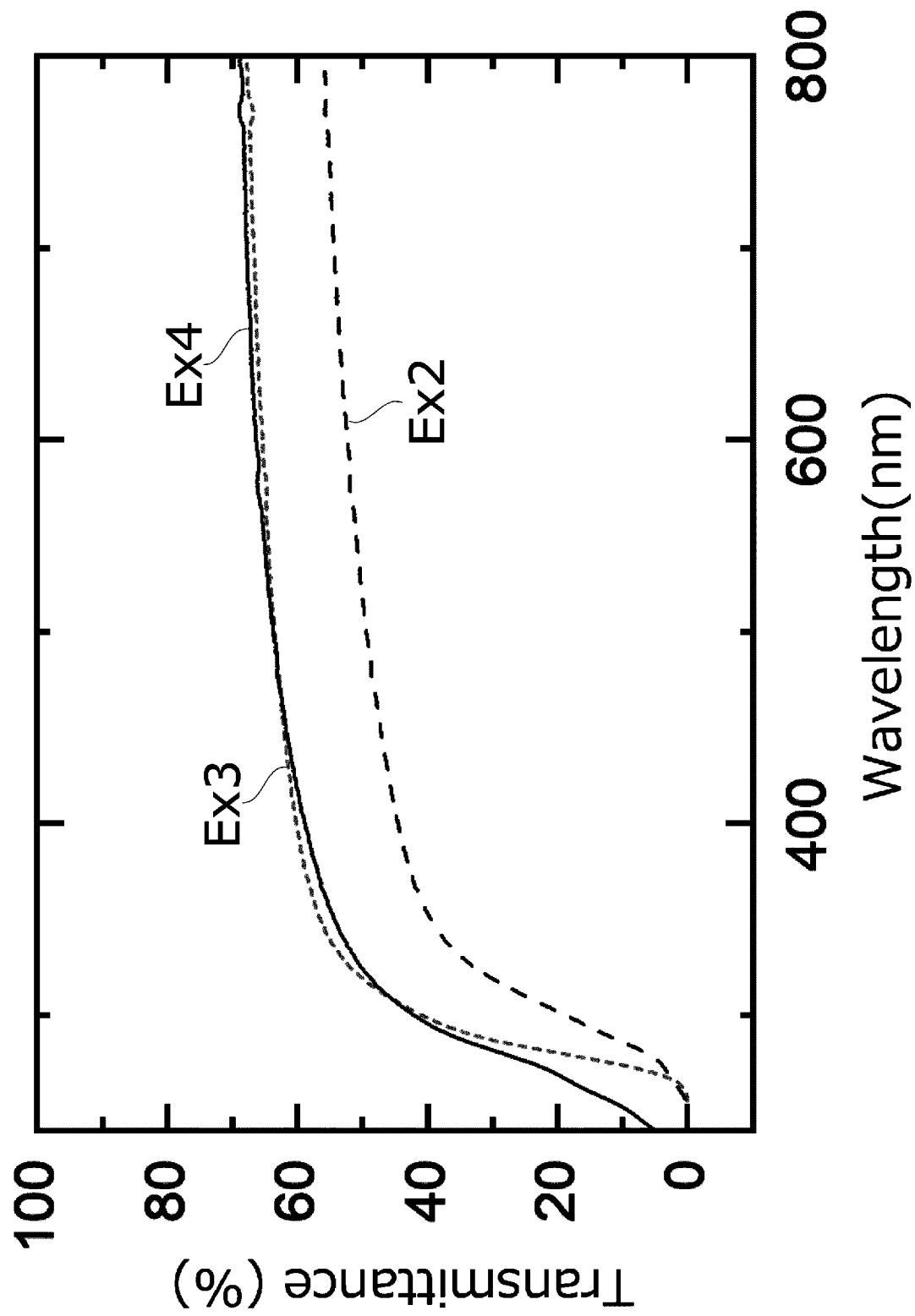
[図9]



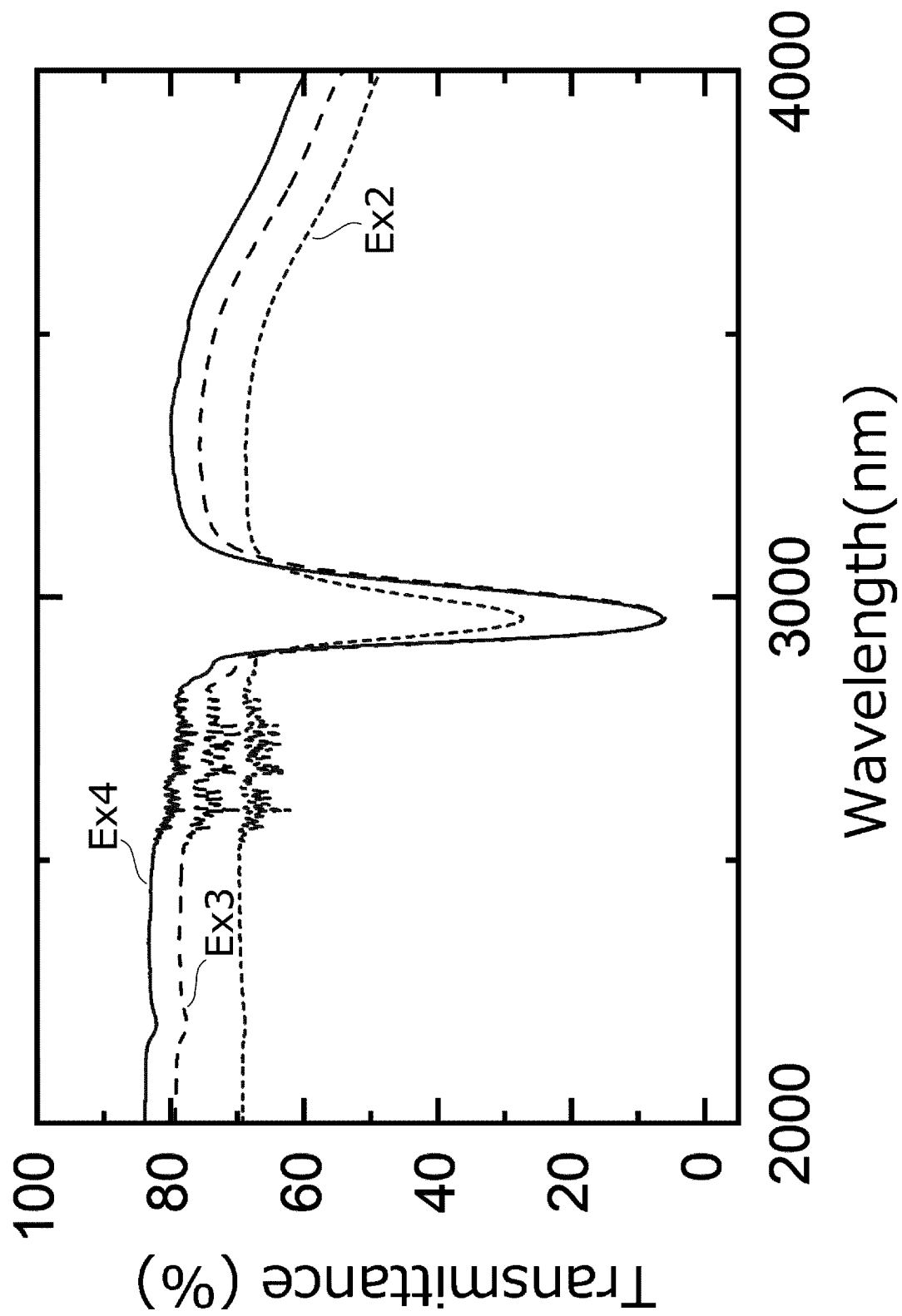
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C03B 8/00**(2006.01)i; **G02B 1/00**(2006.01)i; **G02B 3/00**(2006.01)i; **G02B 6/02**(2006.01)i

FI: C03B8/00 B; C03B8/00 A; G02B1/00; G02B3/00 Z; G02B6/02 356A; G02B6/02 376A

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)

C03B1/00-40/04; C03C1/00-29/00; C04B35/00-35/22; C04B35/42-35/553; C04B35/622-35/84; G02B3/00; G02B6/02

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SJOBERG, J. et al. PREPARATION OF Si ₂ N ₂ O BASED SINTERED BODIES FROM POWDERS MADE BY NITRIDATION OF AMORPHOUS SILICA IN AMMONIA. High Tech Ceram. A, vol. 1987, Elsevier Science Publishers B.V., 1987, pp. 535-543 EXPERIMENTAL, RESULTS AND DISCUSSION	1-16
Y	FAN, Lei et al. Silicon Oxynitride Ceramics Prepared by Plasma Activated Sintering of Nanosized Amorphous Silicon Nitride Powder without Additives. J. Am. Ceram. Soc. August 2013, vol. 96, no. 8, pp. 2358-2361, DOI: 10.1111/jace.12463 II. Experimental Procedure	1-16
X	JP 01-167255 A (FUJIKURA ELECTRIC WIRE CORPORATION) 30 June 1989 (1989-06-30) claims, page 2, upper left column, line 18 to lower left column, last line, tables 1-2	6-16
A	JP 2000-143257 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 23 May 2000 (2000-05-23) entire text	1-16
A	JP 10-502324 A (LOXLEY, Ted Albert) 03 March 1998 (1998-03-03) entire text	1-16



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

17 March 2023

Date of mailing of the international search report

04 April 2023

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/JP2023/001034

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	01-167255	A	30 June 1989	(Family: none)	
JP	2000-143257	A	23 May 2000	(Family: none)	
JP	10-502324	A	03 March 1998	US 6012304 A	
				the whole document	
				US 6355587 B1	
				US 6381986 B1	
				US 2002/0152768 A1	
				WO 1996/000702 A1	
				EP 767761 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03B 8/00(2006.01)i; G02B 1/00(2006.01)i; G02B 3/00(2006.01)i; G02B 6/02(2006.01)i FI: C03B8/00 B; C03B8/00 A; G02B1/00; G02B3/00 Z; G02B6/02 356A; G02B6/02 376A		
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）） C03B1/00-40/04; C03C1/00-29/00; C04B35/00-35/22; C04B35/42-35/553; C04B35/622-35/84; G02B3/00; G02B6/02		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 (JDreamIII); Scopus		
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
Y	SJOBERG, J. et al, PREPARATION OF Si ₂ N ₂ O BASED SINTERED BODIES FROM POWDERS MADE BY NITRIDATION OF AMORPHOUS SILICA IN AMMONIA, High Tech Ceram. A, Vol. 1987, Elsevier Science Publishers B.V., 1987, pp. 535-543 EXPERIMENTAL, RESULTS AND DISCUSSION	1-16
Y	FAN, Lei et al., Silicon Oxynitride Ceramics Prepared by Plasma Activated Sintering of Nanosized Amorphous Silicon Nitride Powder without Additives, J. Am. Ceram. Soc., 2013.08, Vol. 96, No. 8, pp. 2358-2361, DOI: 10.1111/ jace.12463 II. Experimental Procedure	1-16
X	JP 01-167255 A (藤倉電線株式会社) 30.06.1989 (1989 - 06 - 30) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第18行-左下欄最終行, 表1-2	6-16
A	JP 2000-143257 A (住友電気工業株式会社) 23.05.2000 (2000 - 05 - 23) 全文	1-16
A	JP 10-502324 A (ロクスリイ、テッド アルバート) 03.03.1998 (1998 - 03 - 03) 全文	1-16
☐ 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 17.03.2023		国際調査報告の発送日 04.04.2023
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） 若土 雅之 4T 3774 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/JP2023/001034

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	01-167255	A	30.06.1989	(ファミリーなし)			
JP	2000-143257	A	23.05.2000	(ファミリーなし)			
JP	10-502324	A	03.03.1998	US	6012304	A	
				the whole document			
				US	6355587	B1	
				US	6381986	B1	
				US	2002/0152768	A1	
				WO	1996/000702	A1	
				EP	767761	A1	