

(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
2024年1月25日(25.01.2024)



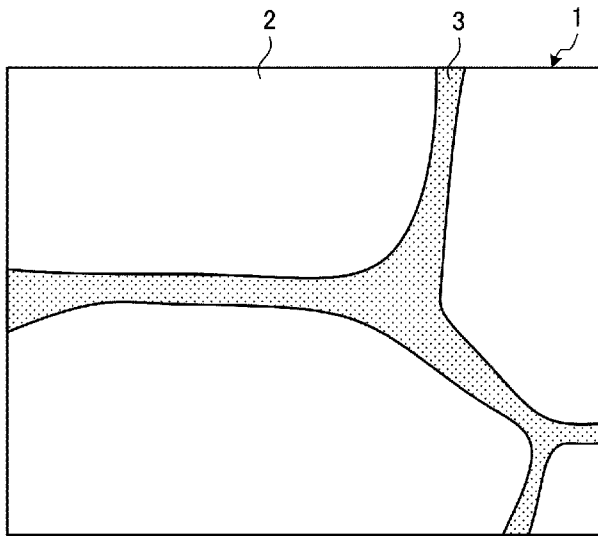
(10) 国際公開番号

WO 2024/019143 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/587 (2006.01) C04B 35/645 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026759
- (22) 国際出願日: 2023年7月21日(21.07.2023)
- (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 2022-117585 2022年7月22日(22.07.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大越 雄斗 (OHKOSHI, Kazuto);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 弘法 (SATO, Hironori);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 直通 (MIYAKAWA, Naomichi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 西條 佳孝 (SAIJO, Yoshitaka);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 吉野 晴彦 (YOSHINO, Haruhiko);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 築山 慧之 (TSUKIYAMA, Keishi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE);
〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: SILICON NITRIDE SINTERED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SILICON NITRIDE SINTERED BODY

(54) 発明の名称: 窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve mechanical properties. This silicon nitride sintered body (1) comprises silicon nitride particles (2) and a grain boundary phase (3) positioned around the silicon nitride particles (2). The content value for the silicon nitride particles (2) is 95 wt% or more relative to the entire silicon nitride sintered body (1). The grain boundary phase (3) contains Al, Mg, and Si. The content value for Al in terms of oxide is 6-50 mol% relative to the entire grain boundary phase (3). The content value for Mg in terms of oxide is 20-60 mol% relative to the entire grain boundary phase (3). The content value for Si in terms of oxide is 33-60 mol% relative to the entire grain boundary phase (3).



WO 2024/019143 A1

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, MU, 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, SC, 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))

(57) 要約: 機械特性を向上する。窒化ケイ素焼結体 (1) は、窒化ケイ素粒子 (2) と、窒化ケイ素粒子 (2) の周囲に位置する粒界相 (3) とを含む。窒化ケイ素粒子 (2) の含有量は、窒化ケイ素焼結体 (1) の全体に対して 95 wt% 以上であり、粒界相 (3) は、Al、Mg、Si を含み、酸化物に換算した場合の Al の含有量が、粒界相 (3) の全体に対して、6 mol% 以上 50 mol% 以下であり、酸化物に換算した場合の Mg の含有量が、粒界相 (3) の全体に対して、20 mol% 以上 60 mol% 以下であり、酸化物に換算した場合の Si の含有量が、粒界相 (3) の全体に対して、33 mol% 以上 60 mol% 以下である。

明 細 書

発明の名称：窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 窒化ケイ素粒子と粒界相とを含む窒化ケイ素焼結体が知られている。例えば特許文献1には、希土類元素を酸化物に換算して7～18質量%含み、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素Mを酸化物に換算して0.1～3質量%含み、不純物陽イオン元素の含有量が0.3質量%以下となる窒化ケイ素焼結体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2008/032427号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このような窒化ケイ素焼結体は、機械特性が良好で、製品として強度が高いものが求められている。

[0005] 本発明は、機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体及び窒化ケイ素焼結体の製造方法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

[0006] 本開示に係る窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素粒子と、前記窒化ケイ素粒子の周囲に位置する粒界相とを含む窒化ケイ素焼結体であって、前記窒化ケイ素粒子の含有量は、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して95wt%以上であり、前記粒界相は、Al、Mg、Siを含み、酸化物に換算した場合のAlの含有量が、前記粒界相の全体に対して、6mol%以上50mol%以下であり、酸化物に換算した場合のMgの含有量が、前記粒界相の全体に

対して、20mol%以上60mol%以下であり、酸化物に換算した場合のSiの含有量が、前記粒界相の全体に対して、33mol%以上60mol%以下である。

[0007] 本開示に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、窒化ケイ素粒子を含む成形体である窒化ケイ素成形体を第1条件で熱処理するステップと、前記第1条件で熱処理された前記セラミックス成形体を、前記第1条件よりも高圧となる第2条件で熱処理するステップと、前記第2条件で熱処理された前記窒化ケイ素成形体を、第2条件の加熱温度から800℃まで、800℃/h以上の降温速度で冷却することで、前記窒化ケイ素を含む焼結体である窒化ケイ素焼結体を製造するステップと、を含む。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、機械特性が良好な窒化ケイ素焼結体が提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の模式図である。
[図2]図2は、窒化ケイ素焼結体の断面のSTEM画像の模式図である。
[図3]図3は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法を説明するフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に添付図面を参照して、本発明の好適な実施形態を詳細に説明する。
なお、この実施形態により本発明が限定されるものではなく、また、実施形態が複数ある場合には、各実施形態を組み合わせるものも含むものである。また、数値については四捨五入の範囲が含まれる。

本明細書における「任意の断面」は、焼結体の中心を通る断面、かつ、焼結体表面から0.3mm以上内部の断面とする。焼結体が球の場合は、球の中心を通る断面、かつ、焼結体表面から0.3mm以上内部の断面とする。また、「任意の断面」を用いた測定では、観察の中心点がそれぞれ1mm以上の離れた3点の平均を用いるものとする。

[0011] (窒化ケイ素焼結体)

図1は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の模式図である。本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体1は、窒化ケイ素粒子の焼結体である。窒化ケイ素焼結体1は、任意の用途で用いられてよいが、例えば、ボール軸受けのボール（ベアリングボールなど）に用いられてよく、ベアリングボール用の素球として用いられてよい。ここでの素球とは、最終製品をベアリングボールとした場合の中間製品を意味し、例えば窒化ケイ素焼結体1の表面を研磨することで、最終製品であるベアリングボールが形成される。

[0012] 窒化ケイ素焼結体1の形状は任意であってよいが、本実施形態においては、球状となっている。ここでの球状とは、真球に限定されない。例えば、窒化ケイ素焼結体1は、直径に対して、好ましくは3%以内、より好ましくは2.5%以内、更に好ましくは2%以内の真球度であってよい。例えば、直径50mmの焼結体であれば真球度は1.5mm以下が好ましく、1.25mm以下がより好ましく、1.0mm以下がさらに好ましい。例えば、直径10mmの焼結体であれば真球度は0.3mm以下が好ましく、0.25mm以下がより好ましく、0.2mm以下がさらに好ましい。ここでの直径とは、平均直径（直径の最大値と最小値との算術平均値）を指してよい。

窒化ケイ素焼結体1の直径は、0.5mm以上80mm以下であることが好ましく、30mm以上55mm以下であることがより好ましく、45mm以上55mm以下であることが更に好ましく、49mm以上51mm以下であることがさらに好ましい。直径がこの範囲であることで、例えばベアリングボールなどに好適に使用できる。

[0013] 図2は、窒化ケイ素焼結体の断面のSTEM画像の模式図である。図2に示すように、窒化ケイ素焼結体1は、窒化ケイ素粒子2と、窒化ケイ素粒子2の周囲に位置する粒界相3とを含む。ここでの周囲とは、窒化ケイ素粒子2の外周の全区間を指すことに限られず、窒化ケイ素粒子2の外周の全区間のうちの一部の区間を指してよい。すなわち、粒界相3は、窒化ケイ素粒子2の内部に析出しているわけではなく、窒化ケイ素粒子2の外側に（窒化ケイ素粒子2に隣り合って）設けられているともいえる。なお、図2は、窒化

ケイ素焼結体1の断面をSTEM（走査透過電子顕微鏡）で撮影した際に得られる画像（STEM画像）の一例を模式的に示している。窒化ケイ素焼結体1に窒化ケイ素粒子2と粒界相3とが含まれている旨は、STEM-EDX（エネルギー分散型X線分光分析器）マッピングの組成分布から判断できる。例えば、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面をFIB（集束イオンビーム：FEI社製Helios1200）を用いて厚さ100nm以下の薄片に加工し、STEM-EDX（TEM：日本電子社製JEM-2010F、EDX：日本電子社製JED-2300、アナライザー：JEOL製アナリシスステーション）の組成マッピング像において、窒素濃度が15at%以上の範囲を窒化ケイ素粒子2と判断し、酸素の濃度が30at%以上の範囲を粒界相3と判断してよい。濃度の高い範囲は、濃度の低い箇所を黒、濃度の高い範囲を黒以外の任意の色でマッピング像を作成したときに、目視で判断できる。

[0014] （窒化ケイ素粒子）

窒化ケイ素粒子2は、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）の粒子を指す。窒化ケイ素粒子2の長さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。窒化ケイ素粒子2の大きさがこの範囲となることで、良好な機械特性が実現できる。

なお、窒化ケイ素粒子2の長さは、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面を撮影した際の、単位面積 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ における、対象の窒化ケイ素粒子2のうち最も長い部分の長さ（長径）の平均値である。平均値の計算には、単位面積内に完全に入っている窒化ケイ素粒子のみを用いる。すなわち、単位面積内に部分的にしか存在しない窒化ケイ素粒子は、平均値の計算対象から除く。なお、ここでの窒化ケイ素焼結体1の断面の撮影には、STEMを用いてよい。

[0015] 窒化ケイ素粒子2の含有量は、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、95wt%以上であり、95wt%以上99.5wt%以下であることが好まし

く、95.5 wt %以上99 wt %以下であることがより好ましい。窒化ケイ素粒子2の含有量がこの範囲となることで、窒化ケイ素粒子2を適量含み、機械特性を適切に向上できる。

窒化ケイ素粒子2の含有量は、窒化ケイ素焼結体1の不純物濃度から測定できる。例えば、不純物濃度は窒化ケイ素焼結体1を10 mm×10 mm×20 mmの角柱のサイズに加工し、粉末化した後にICP発光分光法（日立ハイテクサイエンス社製：SPS-3520UVDD）により、窒化ケイ素以外の不純物濃度（wt %）を測定し残渣を窒化ケイ素の含有量とすることができる。なお、サンプルは上記に限定されず、重量が5 mg程度になる体積であれば、形状は問わない。

[0016] （粒界相）

粒界相3は、窒化ケイ素粒子2の周囲に形成される相であり、窒化ケイ素粒子2同士の間位置する相ともいえる。窒化ケイ素焼結体1は、任意の断面において、その断面全体の面積に対する粒界相3の面積の比率である面積比が、10%以下であることが好ましく、1%以上7%以下であることがより好ましく、1.5%以上3%以下であることが更に好ましい。面積比がこの範囲となることで、窒化ケイ素粒子2を適量含み、良好な機械特性が達成できる。

なお、粒界相3の面積比は、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面を撮影した際の、単位面積10 μm×10 μmにおける、その単位面積に対する、単位面積中に含まれる粒界相3の面積の比として算出できる。ここでの窒化ケイ素焼結体1の断面の撮影には、STEMを用いてよい。例えば、STEM-EDXの酸素マッピング像における酸素分布を、所定の輝度値を閾値として二値化処理を行い、酸素濃度の高い範囲を単位面積に対する粒界相3の面積としてよい。例えば、画像解析ソフト（Winroof）により得られた輝度ヒストグラムにおいて、酸素濃度が30 at %以上となる場所に対応する輝度とそれ以外の輝度で二値化した画像から面積比を求められる。

[0017] 以下、粒界相3に含まれる成分について説明する。なお、粒界相3に含ま

れる成分と、その成分の含有量は、STEM-EDXにより測定できる。例えば、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面をFIB（集束イオンビーム）を用いて厚さ100nm以下の薄片に加工し、サンプル表面にPtコート（10nm）し、STEM-EDXにて定量分析を行ってよい。また、Ptコートの代わりにカーボンコート（6nm程度）で分析を行ってもよい。観察および測定時の加速電圧は200kVとした。

[0018] 粒界相3は、AlとMgとSiを含む。

粒界相3は、酸化物に換算した場合のAlの含有量が、粒界相3の全体に対して、6mol%以上50mol%以下であり、7mol%以上40mol%以下であることが好ましく、8mol%以上35mol%以下であることがより好ましい。なお、酸化物に換算した場合のAlの含有量とは、粒界相3に含まれる酸素及び窒素を除く各成分がすべて酸化物であると仮定した場合に、粒界相3に含まれる各成分の酸化物全体に対する、粒界相3に含まれるAlの酸化物（ Al_2O_3 ）の含有量の比を指す。Alの含有量がこの範囲であることで、窒化ケイ素焼結体1の機械特性を適切に向上できる。より詳しくは、Alの含有量が6mol%以上であることで、 $MgSiO_3$ の生成を抑制して、破壊靱性値の低下を抑制できる。また、Alの含有量が50mol%以下であることで、液相の融点が高くなることを抑制して、焼結性の低下を抑制できる。

[0019] 粒界相3は、酸化物に換算した場合のMgの含有量が、粒界相3の全体に対して、20mol%以上60mol%以下であり、23mol%以上57mol%以下であることが好ましく、25mol%以上55mol%以下であることがより好ましい。なお、酸化物に換算した場合のMgの含有量とは、粒界相3に含まれる各成分がすべて酸化物であると仮定した場合に、粒界相3に含まれる各成分の酸化物全体に対する、粒界相3に含まれるMgの酸化物（ MgO ）の含有量の比を指す。Mgの含有量がこの範囲であることで、窒化ケイ素焼結体1の機械特性を適切に向上できる。より詳しくは、Mgの含有量が20mol%以上であることで、液相の濡れ性の低下を抑制して

、焼結性の低下を抑制できる。また、Mgの含有量が60mol%以下であることで、粒界相の熱膨張が課題になることを抑制して、欠陥に生成を抑制できる。

[0020] 粒界相3は、酸化物に換算した場合のSiの含有量が、粒界相3の全体に対して、33mol%以上60mol%以下であり、35mol%以上53mol%以下であることが好ましく、37mol%以上47mol%以下であることがより好ましい。なお、酸化物に換算した場合のSiの含有量とは、粒界相3に含まれる各成分がすべて酸化物であると仮定した場合に、粒界相3に含まれる各成分の酸化物全体に対する、粒界相3に含まれるSiの酸化物(SiO₂)の含有量の比を指す。Siの含有量がこの範囲であることで、窒化ケイ素焼結体1の機械特性を適切に向上できる。より詳しくは、Siの含有量が33mol%以上であることで、液相の融点が高くなることを抑制して、焼結性の低下を抑制できる。また、Siの含有量が60mol%以下であることで、クリストバライトの生成を抑制して、破壊靱性値の低下を抑制できる。

[0021] なお、粒界相3は、Al、Mg及びSiを含む非晶質構造をもつ。粒界相3は非晶質構造のみとは限らず、Al、Mg及びSiの少なくとも1つの成分を含む結晶構造を含んでもよい。結晶構造を含むかは、粒界相3に対するSTEMの電子線回折像により確認できる。

また、窒化ケイ素焼結体1は、Tiを含んでもよい。

[0022] また、窒化ケイ素焼結体1は、Ca及びFeを含まないことが好ましいが、不純物として含んでいてよい。不純物濃度は窒化ケイ素焼結体1を10mm×10mm×20mmの角柱のサイズに加工し、粉末化した後にICP発光分光法(日立ハイテクサイエンス社製:SPS-3520UVDD)により測定できる。窒化ケイ素焼結体1は、酸化物に換算した場合のCaの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、0.3wt%以下であることが好ましく、0.2wt%以下であることが好ましく、0.1wt%以下であることがより好ましい。また、窒化ケイ素焼結体1は、酸化物に換算した場

合のFeの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、0.1wt%以下であることが好ましく、0.07wt%以下であることが好ましく、0.05wt%以下であることがより好ましい。Ca及びFeの含有量がこのように少ないことで、窒化ケイ素焼結体1の機械特性の低下を抑制できる。Ca及びFeの含有量が多いと、ケイ素の還元により金属ケイ素や鉄ケイ素酸化物が析出し、機械特性の低下が懸念される。

[0023] また、窒化ケイ素焼結体1は、Yを含まないことが好ましいが、不純物として含んでいてよい。窒化ケイ素焼結体1は、酸化物に換算した場合のYの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、1.0wt%以下であることが好ましく、0.7wt%以下であることが好ましく、0.5wt%以下であることがより好ましい。Yの含有量がこのように少ないことで、Yを含まない焼結助剤での焼結体の生成が可能となるため、コストを削減できる。また、AlやMgやSiの含有量が上記範囲となることで、Yを含めなくても、焼結性の高い窒化ケイ素焼結体1を製造できる。なお、酸化物に換算した場合のYの含有量は、CaやFeの含有量と同様に定義され、本実施形態では、Yは、例えば製造工程で不可避免的に混入され得る成分である。

[0024] また、窒化ケイ素焼結体1は、Zrを含まないことが好ましいが、不純物として含んでいてよい。窒化ケイ素焼結体1は、酸化物に換算した場合のZrの含有量が、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して、1.0wt%以下であることが好ましく、0.7wt%以下であることがより好ましく、0.5wt%以下であることが更に好ましい。Zrの含有量がこのように少ないことで、Zrを含まない焼結助剤での焼結体の生成が可能となるため、コストを削減できる。また、AlやMgやSiの含有量が上記範囲となることで、Zrを含めなくても、焼結性の高い窒化ケイ素焼結体1を製造できる。なお、酸化物に換算した場合のZrの含有量は、CaやFeの含有量と同様に定義され、本実施形態では、Zrは、例えば製造工程で不可避免的に混入され得る成分である。

[0025] (窒化ケイ素焼結体の特性)

窒化ケイ素焼結体 1 の破壊靱性値 K_c は、 $6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $6.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることがより好ましく、 $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが更に好ましい。破壊靱性値 K_c がこの範囲となることで、機械特性が適切に向上できたと確認できる。窒化ケイ素焼結体 1 の破壊靱性値 K_c は高いほど好ましいが、例えば、上限は $7.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であってもよい。なお、破壊靱性値 K_c は、JIS R 1669 で規定する方法に従い測定できる。

[0026] 窒化ケイ素焼結体 1 の曲げ強度は、 900 MPa 以上であることが好ましく、 910 MPa 以上であることがより好ましく、 915 MPa 以上であることが更に好ましい。窒化ケイ素焼結体 1 の曲げ強度は高いほど好ましいが、例えば、上限は 1300 MPa であってもよい。曲げ強度がこの範囲となることで、機械特性が適切に向上できたと確認できる。なお、曲げ強度は、JIS R 1669 で規定する方法に従い測定されたスパン 30 mm における 3 点曲げ強さである。

[0027] 窒化ケイ素焼結体 1 は、径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数が、 50 個以下であることが好ましく、 30 個以下であることがより好ましく、 10 個以下であることが更に好ましい。径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数がこの範囲となることで、機械特性を適切に向上できる。なお、径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数は、次のように測定できる。具体的には、任意の断面の SEM（走査型電子顕微鏡：日立ハイテク社製 Regulus 8230）観察において、 $30 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ の視野に含まれる径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数を、窒化ケイ素焼結体 1 に含まれる径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数とする。以降の他の大きさの気孔の数も同様に測定できる。

[0028] 窒化ケイ素焼結体 1 は、径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数が、 50 個以下であることが好ましく、 30 個以下であることがより好ましく、 10 個以下であることが更に好ましい。径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数がこの範囲となることで、機械特性を適切に向上できる。なお、径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔とは、気孔と同じ体積の球（気孔と同じ面積の円）の直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔を指す。

[0029] 窒化ケイ素焼結体 1 は、径が $1\ \mu\text{m}$ より大きく $5\ \mu\text{m}$ 以下の気孔の数が、 20 個以下であることが好ましく、 10 個以下であることがより好ましく、 5 個以下であることが更に好ましい。下限は 0 個であってよい。径が $1\ \mu\text{m}$ より大きく $5\ \mu\text{m}$ 以下の気孔の数がこの範囲となることで、機械特性を適切に向上できる。なお、径が $1\ \mu\text{m}$ より大きく $5\ \mu\text{m}$ 以下の気孔とは、気孔と同じ体積の球（気孔と同じ面積の円）の直径が $1\ \mu\text{m}$ より大きく $5\ \mu\text{m}$ 以下の気孔を指す。

[0030] 窒化ケイ素焼結体 1 は、径が $5\ \mu\text{m}$ より大きい気孔の数が、 10 個以下であることが好ましく、 5 個以下であることがより好ましく、 2 個以下であることが更に好ましい。径が $5\ \mu\text{m}$ より大きい気孔の数がこの範囲となることで、機械特性を適切に向上できる。なお、径が $5\ \mu\text{m}$ より大きい気孔とは、気孔と同じ体積の球（気孔と同じ面積の円）の直径が $5\ \mu\text{m}$ より大きい気孔を指す。

[0031] （窒化ケイ素焼結体の製造方法）

本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体 1 は、任意の方法で製造されてよいが、その製造方法の一例を以下で説明する。図 3 は、本実施形態に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法を説明するフローチャートである。

[0032] （窒化ケイ素成形体の生成）

図 3 に示すように、本製造方法においては、原料を成形して、窒化ケイ素成形体を生成する（ステップ S 10）。窒化ケイ素成形体とは、窒化ケイ素粒子を含む原料を所望の形状に成形した成形体である。

[0033] 本実施形態においては、窒化ケイ素粒子と焼結助剤とを混合して、原料を得る。原料には、窒化ケイ素粒子及び焼結助剤以外の成分も混合してもよい。

[0034] 原料として用いる窒化ケイ素粒子は、窒化ケイ素成分に加えて、表面をケイ素酸化物で被覆されていてもよい。ケイ素酸化物とは、ケイ素と酸素を含む化合物であり、ケイ素と酸素を含む任意の組成であってよく、例えば酸化ケイ素 (SiO_2) であってよい。

[0035] 原料として用いる焼結剤としては、Al及びMgを含む焼結剤を用いることが好ましい。本実施形態においては、Al及びMgを含むスピネル（マグネシア・アルミナスピネル； $MgO \cdot Al_2O_3$ ）を焼結剤として用いる。ただし焼結剤はこれに限られず、Al及びMgを含む任意のものを用いてよい。例えば焼結剤として、Alを含む焼結剤（例えば Al_2O_3 ）とMgを含む焼結剤（例えばMgO）とを混合して用いてもよいし、Al及びMgの両方を含むスピネル以外の焼結剤を用いてもよい。また、焼結剤としては、Al及びMgに加えて、Siを含む焼結剤を用いてよい。この場合、Alを含む焼結剤とMgを含む焼結剤とSiを含む焼結剤（例えば SiO_2 ）とを混合して用いてもよいし、Al、Mg、及びSiのうちの2つを含む焼結剤と残りの1つを含む焼結剤とを混合して用いてもよいし、Al、Mg、及びSiの全てを含む焼結剤を用いてもよい。

[0036] 原料における窒化ケイ素粒子と焼結剤との配合比は任意であってよい。例えば本実施形態においては、窒化ケイ素焼結体1における窒化ケイ素粒子2の含有量と、窒化ケイ素焼結体1の粒界相3に含まれるAl、Mg、Siのそれぞれの含有量とが上記範囲となるような、配合比とすることが好ましい。例えば、焼結剤としてスピネルを用いる場合、原料における窒化ケイ素粒子と焼結剤との合計量に対する、焼結剤の添加量は、2mol%以上5mol%以下であることが好ましく、2.5mol%以上5mol%以下であることがより好ましく、3mol%以上4mol%以下であることが更に好ましい。これにより、焼結体の機械特性を適切に向上できる。

[0037] 本実施形態においては、窒化ケイ素粒子及び焼結剤を含む原料を成型型に充填後、脱型して、窒化ケイ素成形体を得る。成形体の生成方法は任意であってよく、例えばゲルキャスト法により窒化ケイ素成形体を成形してもよい。以下、ゲルキャスト法による成形方法を説明する。

[0038] ゲルキャスト法を用いる場合、窒化ケイ素粒子と焼結剤と溶媒とを混合して、原料としての原料スラリーを生成する。原料スラリーとは、溶媒中に窒化ケイ素粒子及び焼結剤が分散しているスラリーである。原料ス

ラリーの生成方法は特に限定されず、窒化ケイ素粒子と焼結助剤と溶媒とを含むスラリーに、溶媒などの種類によって、適宜分散剤、樹脂、および樹脂硬化剤の少なくとも1つを添加すればよい。

[0039] 溶媒は、窒化ケイ素粒子、焼結助剤、樹脂および樹脂硬化剤を均一に混合し成形するための液体である。溶媒は、例えば、水、有機溶媒、アルコール類であり、焼結後に窒化ケイ素焼結体1に残存しないものを用いることが好ましい。アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコールを使用できる。また、有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンを使用できる。これらの溶媒は単独で使用してもよいし、適宜混合してもよい。

分散剤は、溶媒中への窒化ケイ素粒子の分散を補助する添加剤である。分散剤は、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのpH調整剤、ポリカルボン酸型高分子などの高分子型分散剤、ヘキサメタリン酸ナトリウム等のリン酸塩等の無機型分散剤、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の有機の型界面活性剤型分散剤などを用いてよい。

[0040] 本実施形態では、最初に、窒化ケイ素粒子、溶媒、分散剤、及び焼結助剤を混合してスラリーを生成する。

スラリーを生成する際には、溶媒に対する窒化ケイ素粒子の添加量を、35体積%以上65体積%以下とすることが好ましく、40体積%以上60体積%以下とすることがより好ましく、45体積%以上55体積%以下とすることが更に好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。また、スラリーを生成する際には、窒化ケイ素粒子に対する分散剤の添加量を、0.3重量%以上3重量%以下とすることが好ましく、0.4重量%以上2重量%以下とすることがより好ましく、0.5重量%以上1重量%以下とすることが更に好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。

[0041] 次に、混合したスラリーに、樹脂と樹脂硬化剤（重合開始剤）とを添加して、注型用の原料スラリーを生成する。より詳しくは、スラリーに、樹脂と

樹脂硬化剤（重合開始剤）とを添加する。樹脂は、樹脂硬化剤が添加されることで重合して硬化する樹脂であり、本実施形態では、スラリーの溶媒に溶解する樹脂（ここでは水溶性の樹脂）であることが好ましい。ここでの樹脂は、例えば水溶性のエポキシ樹脂であるが、エポキシ樹脂に限られず、樹脂硬化剤が添加されることで重合して硬化する任意の樹脂であってよい。樹脂硬化剤は、樹脂に添加されることで、樹脂を重合させて硬化させる添加材である。ここでの樹脂硬化剤は、例えばトリエチレンテトラミンとジメチルアミノメチルとの混合剤であるが、それに限られず、樹脂に添加されることで樹脂を重合させて硬化させる任意の添加材であってよい。

[0042] 本実施形態では、スラリーに樹脂を添加した樹脂添加原料スラリー（以下、第1原料スラリーともいう）と、スラリーに樹脂硬化剤を添加した硬化剤添加原料スラリー（以下、第2原料スラリーともいう）とを準備する。そして、第1原料スラリーと第2原料スラリーとを混合して、混合された原料スラリーとする。

[0043] なお、本実施形態では、原料スラリー中の窒化ケイ素粒子に対する樹脂の添加量を、1重量%以上10重量%以下とすることが好ましく、1.5重量%以上8重量%以下とすることがより好ましく、2重量%以上5重量%以下とすることが更に好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。また、樹脂に対する樹脂硬化剤の添加量は、添加した樹脂の化学量論的に適切な量を添加することが好ましい。このような配合比とすることで、適切に窒化ケイ素成形体を生成できる。

[0044] 次に、原料スラリーを成型型に注入する。本実施形態では、スラリーに樹脂と樹脂硬化剤とを別々に添加した後に、それぞれを混合するが、すなわち第1原料スラリーと第2原料スラリーとを別々に生成して混合するが、それに限られず、スラリーに樹脂と樹脂硬化剤との両方を添加して、両方が添加された原料スラリーを、成型型に注入してよい。

[0045] 本実施形態では、原料スラリーを成型型に供給した状態で、所定の保持温度で所定の保持時間保持する。ここでの保持温度は、25℃以上100℃以

下であることが好ましく、30℃以上80℃以下であることがより好ましく、40℃以上60℃以下であることが更に好ましい。また、ここでの保持時間は、1時間以上48時間以下であることが好ましく、2時間以上24時間以下であることがより好ましく、3時間以上12時間以下であることが更に好ましい。このような保持温度及び保持時間とすることで、樹脂を適切に硬化させることができる。なお、本実施形態では、原料スラリーが供給された成形型に対して、プレス処理を行わない。すなわち、原料スラリーが供給された成形型に対しては、大気圧よりも高い圧力を印加しない。

[0046] なお、原料スラリーを成形型に供給する際に、原料スラリーに対して、大気圧よりも高い圧力を印加してもよい。

[0047] 保持時間が経過したら、原料スラリーが硬化した硬化体を成形型から脱型して（取り出して）、硬化体を適宜乾燥、脱脂することで、窒化ケイ素成形体を得られる。具体的には、脱型した硬化体を乾燥させて乾燥成形体とし、乾燥成形体を脱脂して、窒化ケイ素成形体とする。ここでの乾燥条件は任意であるが、例えば、加湿乾燥処理と、熱風乾燥処理とを実行する。加湿乾燥処理では、湿度が30%以上98%以下、温度が25℃以上50℃以下の環境下で、硬化体を24時間以上120時間以下保持する。そして、加湿乾燥処理が終了したら、熱風乾燥処理において、温度が40℃以上100℃以下の環境下で、硬化体に風を当てながら、3時間以上48時間以下保持して乾燥成形体を得る。また、脱脂方法も任意であるが、例えば、乾燥成形体を、温度が550℃以上750℃以下の環境下で、2時間以上12時間以下保持して、脱脂し、窒化ケイ素成形体を得る。

ここで、乾燥は硬化体中の溶媒を除去する過程であり、脱脂は硬化体（乾燥成形体）中の樹脂を除去する過程である。これらを除去することで、焼成工程中の割れなどを抑制できる。

[0048] 本製造方法で成形された窒化ケイ素成形体は、相対密度が、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く、50%以上であることが更に好ましい。相対密度は高い方が好ましいが、65%以下であ

ってもよく、60%以下であってもよく、55%以下であってもよい。なお、ここでの相対密度は、成形体密度を物質密度で除した値を指す。成形体密度は、窒化ケイ素成形体の寸法から求めた体積を窒化ケイ素成形体の重量で除することで求められた値とする。物質密度は、窒化ケイ素粒子と焼結助剤の組成比と各物質の理論密度から算出する。

物質密度は、例えば窒化ケイ素粒子（モル質量 $a \text{ g/mol}$ 、理論密度 $A \text{ g/cm}^3$ ）と、焼結助剤（モル質量 $b \text{ g/mol}$ 、理論密度 $B \text{ g/cm}^3$ ）を、それぞれ X モル%と Y モル%の組成比で混合した場合、次式（1）から計算できる。

$$[0049] \quad (a \times X + b \times Y) / ((a \times X / A) + (b \times Y / B)) \dots (1)$$

[0050] 本実施形態では、以上のようにゲルキャスト法を用いて、窒化ケイ素成形体を準備する。ただし、窒化ケイ素成形体の生成方法は、ゲルキャスト法に限られず、任意の方法であってもよい。例えば、成型型に充填した窒化ケイ素粒子及び焼結助剤を加圧して窒化ケイ素成形体を成形する、粉末プレス法を用いてもよい。

[0051] （第1条件での熱処理）

次に、図3に示すように、生成した窒化ケイ素成形体を、第1条件で熱処理（焼成）する（ステップS12）。ここで、第1条件において、窒化ケイ素成形体を加熱する温度を第1加熱温度とし、窒化ケイ素成形体に印加する圧力を第1圧力とし、第1加熱温度に保持する時間（加熱時間）を第1加熱時間とする。第1条件、すなわち第1加熱温度、第1圧力、及び第1加熱時間は、適宜設定されてよいが、例えば以下の範囲としてよい。

第1加熱温度は、1600℃以上1800℃以下であることが好ましく、1620℃以上1780℃以下であることがより好ましく、1650℃以上1750℃以下であることが更に好ましい。

第1圧力は、0.01MPa以上5MPa以下であることが好ましく、0.05MPa以上3MPa以下であることがより好ましく、0.1MPa以上1MPa以下であることが更に好ましい。さらに言えば、第1条件での熱

処理は、量産性及び操作容易性の観点から、常圧（大気圧）、すなわち 0.1 MPa で行うことが最も好ましい。

第 1 加熱時間は、1 時間以上 24 時間以下であることが好ましく、2 時間以上 20 時間以下であることがより好ましく、5 時間以上 15 時間以下であることが更に好ましい。

第 1 条件での各パラメータがこの範囲となることで、成形体の相対密度を適切に上げて、焼結性を高めることができる。

[0052] 第 1 条件での熱処理は、窒素雰囲気下で実行されることが好ましい。窒素雰囲気下で第 1 条件での熱処理を実行することで、窒化ケイ素粒子の焼結を適切に実行できる。なお、以降説明する第 2 条件及び第 3 条件での熱処理は、窒素雰囲気下で実行されることが好ましいが、窒素と不活性ガス、例えばアルゴンなどとの混合雰囲気下でも実行することができる。

[0053] 窒化ケイ素成形体は、このように第 1 条件での熱処理を施されることで、一回目の焼結、すなわち一次焼結される。低圧の第 1 条件での熱処理を最初に行っておくことで、焼結体の気孔を減らして、後段の第 2 条件での熱処理を、効果的に実行することができる。以下、第 1 条件で熱処理した窒化ケイ素成形体を、適宜、一次焼結体と記載する。

[0054] （第 2 条件での熱処理）

次に、図 3 に示すように、一次焼結体（第 1 条件で熱処理した窒化ケイ素成形体）を、第 2 条件で熱処理（焼成）する（ステップ S14）。第 2 条件で熱処理することで、窒化ケイ素焼結体 1 が得られる。

第 2 条件での熱処理は、第 1 条件での熱処理よりも高圧環境下での熱処理であり、HIP（Hot Isostatic Pressing）処理を適用してもよい。ここで、第 2 条件において、一次焼結体（第 1 条件で熱処理した窒化ケイ素成形体）を加熱する温度を第 2 加熱温度とし、一次焼結体に印加する圧力を第 2 圧力とし、第 2 加熱温度に保持する時間（加熱時間）を第 2 加熱時間とし、第 2 加熱温度まで昇温する速度を第 2 昇温速度とし、加熱後に第 2 加熱温度から降温する降温速度を第 2 降温速度とする。第 2 条

件、すなわち第2加熱温度、第2圧力、第2加熱時間、第2昇温速度及び第2降温速度は、適宜設定されてよいが、例えば以下の範囲としてよい。

第2加熱温度は、1600℃以上1900℃以下であることが好ましく、1680℃以上1850℃以下であることがより好ましく、1700℃以上1800℃以下であることが更に好ましい。

第2圧力は、第1圧力よりも高く、50MPa以上200MPa以下であることが好ましく、80MPa以上195MPa以下であることがより好ましく、100MPa以上190MPa以下であることが更に好ましい。

第1圧力と第2圧力の差は、50MPa以上が好ましく、80MPa以上がより好ましく、100MPa以上が最も好ましい。

第2加熱時間は、0.1時間以上10時間以下であることが好ましく、1時間以上7時間以下であることがより好ましく、3時間以上5時間以下であることが更に好ましい。

第1加熱時間と第2加熱時間は、第1加熱時間 \geq 第2加熱時間が好ましい。

第2昇温速度は、200℃/h以上1000℃/h以下であることが好ましく、300℃/h以上800℃/h以下であることがより好ましく、400℃/h以上600℃/h以下であることが更に好ましい。

昇温速度は、所定の温度から所定の温度までの平均昇温速度とする。例えば、第2昇温速度は、室温から第2加熱温度までの平均昇温速度とする。

第2降温速度は、800℃/h以上であることが好ましく、800℃/h以上10,000℃/h以下であることがより好ましく、1,500℃/h以上5,000℃/h以下であることが更に好ましい。なお、第2降温速度は、第2加熱温度から800℃までの降温速度を指し、800℃から室温までの降温速度は、例えば、300℃/h以上1,500℃/h以下であってよい。

降温速度は、所定の温度から所定の温度までの平均降温速度とする。例えば、第2降温速度は、第2加熱温度から800℃までの平均降温速度とする

。同様に、800℃から室温までの降温速度は、800℃から室温までの平均降温速度とする。

第2条件での各パラメータがこの範囲となることで、一次焼結体を適切に焼結して、焼結体の機械特性を適切に向上できる。特に、第2降温速度を800℃/h以上とすることで、一次焼結体の表面に圧縮応力を作用させて、冷却時の割れを抑制することができる。さらに降温速度が800℃/h以上と高いので、製造工程を短時間にすることもできる。さらに言えば、第2降温速度を800℃以上とすることで、窒化ケイ素焼結体1のAl、Mg、Siの含有量を本実施形態で説明した範囲に保つことができ、窒化ケイ素焼結体1の機械特性の低下を抑制できる。また、第2降温速度を10,000℃/h以下とすることで、焼結体表面に引張り応力が作用することを抑制して、破損を抑制できる。

従来は、熱応力緩和のため、加熱温度からの降温は、徐々に温度を下げる必要があると考えられていた。しかしながら、本発明者等がシミュレーションを実施した結果、加熱温度から急激に降温させても表面に圧縮応力がかかり割れを回避できる結果が得られた。シミュレーション結果をもとに、試験を行ったところ、割れずに製品（焼結体）が得られた。さらに、気孔サイズおよび気孔数が減少し、一次焼成の温度幅が広がることが確認された。また、上記のメカニズムは焼結助剤の種類によらず、第2降温速度を800℃/h以上として急速に冷却する効果は希土類系の焼結助剤を用いた場合にも発揮されると考えられる。

[0055] このように、本実施形態では、窒化ケイ素成形体に対して、第1条件での熱処理と、第2条件での熱処理との、2段階の熱処理を行うが、それに限られず、第1条件での熱処理と第2条件での熱処理との間に、第3条件での熱処理を行ってもよい。すなわちこの場合、第1条件で熱処理した窒化ケイ素成形体を第3条件で熱処理して、第3条件で熱処理した窒化ケイ素成形体を第2条件で熱処理して、窒化ケイ素焼結体1を得る。なお、第1条件から第3条件での3段階の熱処理に加えて、さらに他の条件での熱処理も行ってよ

い。

[0056] 第3条件での熱処理は、第1条件での熱処理よりも高圧環境下での熱処理であり、第2条件での熱処理よりも低圧環境下での熱処理である。ここで、第3条件において、一次焼結体（第1条件で熱処理した窒化ケイ素成形体）を加熱する温度を第3加熱温度とし、一次焼結体に印加する圧力を第3圧力とし、第3加熱温度に保持する時間（加熱時間）を第3加熱時間とする。第3条件、すなわち第3加熱温度、第3圧力、及び第3加熱時間は、適宜設定されてよいが、例えば以下の範囲としてよい。

第3加熱温度は、1650℃以上1900℃以下であることが好ましく、1680℃以上1850℃以下であることがより好ましく、1700℃以上1800℃以下であることが更に好ましい。

第3圧力は、第1圧力よりも高く第2圧力よりも低い。第3圧力は、0.5MPa以上20MPa以下であることが好ましく、0.6MPa以上15MPa以下であることがより好ましく、0.7MPa以上10MPa以下であることが更に好ましい。

第3加熱時間は、0.1時間以上10時間以下であることが好ましく、1時間以上7時間以下であることがより好ましく、3時間以上5時間以下であることが更に好ましい。第3条件での各パラメータがこの範囲となることで、一次焼結体を適切に焼結して、焼結体の機械特性を適切に向上できる。

[0057] なお、3段階で熱処理しない場合の第1条件は、以下となることがより好ましい。

3段階で熱処理しない場合、第1加熱温度は、1700℃以上1750℃以下であることがより好ましく、第1圧力は、0.1MPa以上1MPa以下であることが好ましく、第1加熱時間は、10時間以上20時間以下であることが好ましい。

[0058] また、3段階で熱処理する場合の第1条件は、以下となることがより好ましい。

3段階で熱処理する場合、第1加熱温度は、1650℃以上1750℃以

下であることがより好ましく、第1圧力は、0.1 MPa以上1 MPa以下であることが好ましく、第1加熱時間は、5時間以上10時間以下であることが好ましい。

[0059] なお、以上の説明では、粒界相3にAl、Mg、Siを含む窒化ケイ素焼結体1を以上の製造方法で製造する旨を説明していたが、本製造方法は、粒界相3にAl、Mg、Siを含む窒化ケイ素焼結体1に限られず、粒界相3に任意の組成を含む窒化ケイ素焼結体に適用できる。

[0060] なお、本実施形態においては、粒界相3にAl、Mg、Siを含む窒化ケイ素焼結体1を製造するため、焼結助剤として上記のものを用いた。ただし、本製造方法、特に窒化ケイ素粒子を含む成形体である窒化ケイ素成形体を第1条件で熱処理するステップと、前記第1条件で熱処理された前記セラミックス成形体を、前記第1条件よりも高圧となる第2条件で熱処理するステップと、前記第2条件で熱処理された前記セラミックス焼結体を、800°C/h以上の降温速度で冷却することで、前記窒化ケイ素を含む焼結体である窒化ケイ素焼結体を製造するステップと、を含む製造方法は、Al、Mg、Siを含む窒化ケイ素焼結体1以外にも適用できる。この場合、得られる窒化ケイ素焼結体の成分に合わせた焼結助剤を用いることとなる。例えば、焼結助剤としては、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3) などの希土類酸化物を用いることができる。

[0061] (効果)

以上説明したように、本開示の第1態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、窒化ケイ素粒子2と、窒化ケイ素粒子2の周囲に位置する粒界相3とを含む。窒化ケイ素焼結体1において、窒化ケイ素粒子2の含有量は、窒化ケイ素焼結体1の全体に対して95wt%以上であり、粒界相3は、Al、Mg、Siを含む。窒化ケイ素焼結体1において、酸化物に換算した場合のAlの含有量が、粒界相3の全体に対して、6mol%以上50mol%以下であり、酸化物に換算した場合のMgの含有量が、粒界相3の全体に対して、20mol%以上60mol%以下であり、酸化物に換算した場合のSiの含有

量が、粒界相3の全体に対して、33mol%以上60mol%以下である。

本開示の窒化ケイ素焼結体1は、窒化ケイ素粒子2の含有量と、粒界相3に含まれるAl、Mg、Siの含有量とが上記範囲となることで、機械特性を適切に向上できる。

[0062] 本開示の第2態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様に係る窒化ケイ素焼結体であって、窒化ケイ素焼結体1の任意の断面において、その断面全体に対する粒界相3の面積比が、10%以下であることが好ましい。粒界相3の面積比がこの範囲となることで、窒化ケイ素粒子2を適量含み、機械特性をより適切に向上できる。

[0063] 本開示の第3態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様又は第2態様に係る窒化ケイ素焼結体であって、粒界相3は、酸化物に換算した場合のCaの含有量が、粒界相3の全体に対して、0.3wt%以下であり、酸化物に換算した場合のFeの含有量が、粒界相3の全体に対して、0.3wt%以下であることが好ましい。CaやFeの含有量がこのように低いことで、機械特性をより適切に向上できる。

[0064] 本開示の第4態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様から第3態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体であって、粒界相3は、酸化物に換算した場合のYの含有量が、粒界相3の全体に対して、1.0wt%以下であり、酸化物に換算した場合のZrの含有量が、粒界相3の全体に対して、1.0wt%以下であることが好ましい。YやZrの含有量がこのように低いことで、製造コストを削減できる。また、AlやMgやSiの含有量が上記範囲となることで、焼結性の高い窒化ケイ素焼結体1を製造できる。

[0065] 本開示の第6態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様から第5態様のいずれかに係る窒化ケイ素焼結体であって、破壊靱性値K_cが6.0以上であり、曲げ強度が900以上であることが好ましい。破壊靱性値や曲げ強度がこの範囲となることで、機械特性をより適切に向上できる。

[0066] 本開示の第7態様に係る窒化ケイ素焼結体1は、第1態様から第6態様の

いずれかに係る窒化ケイ素焼結体であって、ベアリングボールとして用いられることが好ましい。本開示の窒化ケイ素焼結体 1 は、ベアリングボールに適切に適用できる。

[0067] 本開示の第 8 態様に係る窒化ケイ素焼結体の製造方法は、窒化ケイ素粒子を含む成形体である窒化ケイ素成形体を第 1 条件で熱処理するステップと、第 1 条件で熱処理された窒化ケイ素成形体を、第 1 条件よりも高圧となる第 2 条件で熱処理するステップと、第 2 条件で熱処理された窒化ケイ素成形体を、第 2 条件の加熱温度から 800℃まで、800℃/h 以上の降温速度（第 2 降温速度）で冷却することで、窒化ケイ素を含む焼結体である窒化ケイ素焼結体を製造するステップと、を含む。本開示によると、第 2 降温速度を 800℃/h 以上とすることで、冷却時の割れを抑制して、焼結体の機械特性を適切に向上できる。

[0068]

[表1]

(表1)

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	
熱処理条件	Sp量(mol%)	3.6	3.6	4.0	4.0	3.6	3.6	3.6	3.2	3.2	4.0	Y-3.1mol% Al-6.9mol%	
	第1条件	加熱温度、圧力、 加熱時間	1650°C- 0.1MPa-15h	1650°C- 0.1MPa-15h	1600°C- 0.1MPa-5h	1600°C- 0.1MPa-5h	1700°C- 0.1MPa-15h	1700°C- 0.1MPa-15h	1700°C- 0.1MPa-15h	1650°C- 0.1MPa-5h	1650°C- 0.1MPa-5h	1650°C- 0.1MPa-5h	1750°C- 0.6MPa-5h
		密度(g/cm ³)	3.105	3.102			3.142	3.123	3.141	3.019	3.019	3.155	3.24
		相対密度(%)	97%	97%			98%	98%	98%	95%	95%	98%	99%
	第3条件	加熱温度、圧力、 加熱時間	-	-	1800°C- 0.8MPa-5h	1800°C- 0.8MPa-5h	-	-	-	-	-	-	-
		密度(g/cm ³)			3.174	3.175							
		相対密度(%)			99%	99%							
	第2条件	加熱温度、圧力、 加熱時間	1750°C- 190MPa-5h	1750°C- 100MPa-5h	1750°C- 100MPa-5h	1750°C- 100MPa-5h	1750°C- 100MPa-5h	1750°C- 190MPa-5h	1750°C- 190MPa-5h	1750°C- 100MPa-5h	1750°C- 100MPa-5h	1750°C- 100MPa-5h	1850°C- 100MPa-1h
		降温速度(°C/h)	600	3800	3480	3460	600	600	1000	4550	600	4860	2000
		Si ₃ N ₄ (wt%)	98.4	98.4	98.2	98.2	98.4	98.4	98.4				
	窒化ケイ素焼結体の組成特性	MgO(mol%)	49.4	50.5	44.1	41.0	45.6	48.3	39.4				
		Al ₂ O ₃ (mol%)	3.0	9.9	16.4	20.4	12	14.2	25.3				
SiO ₂ (mol%)		47.6	39.6	39.4	38.6	42.4	37.5	35.3					
Kc(MPa·m ^{1/2})		5.5	7.3	7.3	7.5	7.4	6.9	6.7	6.4	5.6	7.5	6.6	
曲げ強度(MPa)		812	978	1076	1032	1038	1011	998					
窒化ケイ素焼結体の特性	気孔数(個)/30×40μm 0.3mm以上内部	≤1μm	2	3	5	2	2						
		1μm~5μm	10	0	1	1	0						
		>5μm	0	0	0	0	0						

[0069]

(実施例)

次に、実施例について説明する。表1は、各例の焼結体を示す表である。

[0070] (例1)

例1においては、窒化ケイ素粒子（デンカ製：SN-9FWS）と、焼結助剤としてのスピネル粉末と、溶媒としてのイオン交換水、分散剤としての水酸化テトラメチルアンモニウムとを、ビーズミルに投入して1.5時間混合及び粉碎して、スラリーを生成した。なお、Sp量、すなわち、窒化ケイ素粒子に対するスピネル粉末の添加量Sp量の比率は、3.6モル%とした。

そして、スラリーの一部に、樹脂としての水溶性エポキシ樹脂（ナガセコムテックス製：EX614B、EX512）を加えて混合して、第1原料スラリーを生成し、スラリーの他の一部に、樹脂硬化剤としてのトリエチレンテトラミンとジメチルアミノメチルを2：1の質量比で混合したものを加えて混合して、第2窒化ケイ素スラリーを生成した。

そして、第1窒化ケイ素スラリーと第2窒化ケイ素スラリーとを、個別のタンク内で減圧して脱泡処理を行い、タンク内で攪拌させながら、同時に混合ミキサに送液して混合して原料スラリーとし、ミキサ出口に接続した成型型に供給した。そして、原料スラリー（第1原料スラリーと第2原料スラリーとの混合物）が充填された成型型を、50℃で5時間保持して、原料スラリーを硬化させて、硬化体を得た。そして、硬化体を成型型から脱型し、30℃で4日間加湿乾燥後、50℃で熱風乾燥して、乾燥成形体を得た。そして、乾燥成形体を600℃で3時間加熱して脱脂して、窒化ケイ素成形体を得た。

得られた窒化ケイ素成形体を、第1条件で熱処理し、その後、第2条件で熱処理して、窒化ケイ素焼結体を得た。第1条件においては、加熱温度（第1加熱温度）を1650℃、保持時間（第1保持時間）を15h、圧力（第1圧力）を0.1MPa、とした。第2条件においては、加熱温度（第2加熱温度）を1750℃、保持時間（第2保持時間）を5h、圧力（第2圧力）を190MPa、降温速度（第2降温速度）を600℃/hとした。なお

、例1においては、第3条件での熱処理は行わなかった。

[0071] 得られた窒化ケイ素焼結体に対して、本実施形態で説明した方法により、窒化ケイ素焼結体の全体に対する窒化ケイ素 (Si_3N_4) 粒子の含有量 (wt%) と、酸化物に換算した場合の粒界相の全体に対する Al (Al_2O_3) の含有量 (mol%) と、酸化物に換算した場合の粒界相の全体に対する Mg (MgO) の含有量 (mol%) と、酸化物に換算した場合の粒界相の全体に対する Si (SiO_2) の含有量 (mol%) と、を測定した。その測定結果を表1に示す。

また、第1条件又は第1条件及び第3条件の熱処理後の窒化ケイ素焼結体 (一次焼結体) の密度及び相対密度を表1に示す。

[0072] (例2-例6)

例2-例6においては、Sp量、第1条件、第2条件、及び第3条件での熱処理を表1に示したのものとした以外は、例1と同じ方法で窒化ケイ素焼結体を得た。得られた窒化ケイ素焼結体における、窒化ケイ素、Al、Mg、Siの含有量の測定結果を、表1に示す。表1には一次焼結体の密度及び相対密度の結果も示す。

(例7-例10)

例7-例10においては、Sp量、第1条件、第2条件、及び第3条件での熱処理を表1に示したのものとした以外は、例1と同じ方法で窒化ケイ素焼結体を得た。得られた窒化ケイ素焼結体における、各種の測定結果を、表1に示す。一次焼結体の密度及び相対密度の結果も表1に示す。

(例11)

例11においては、焼結助剤としてスピネル粉末の代わりに酸化イットリウム及び酸化アルミニウムを用い、第1条件、第2条件、及び第3条件での熱処理を表1に示したのものとした以外は、例1と同じ方法で窒化ケイ素焼結体を得た。なお、窒化ケイ素粒子に対する酸化イットリウムの添加量は3.1モル%とし、窒化ケイ素粒子に対する酸化アルミニウムの添加量は6.9モル%とした。得られた窒化ケイ素焼結体における、各種の測定結果を、表

1 に示す。一次焼結体の密度及び相対密度の結果も表 1 に示す。

[0073] (評価 1)

例 1-7 について、評価 1 を実施した。

評価 1 においては、破壊靱性値 K_{Ic} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) と、曲げ強度 (MPa) と、径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数 (個) とを測定した。それぞれの測定方法は本実施形態で説明した方法を用いた。それぞれの測定結果を表 1 に示す。破壊靱性値 K_{Ic} が 6.0 以上であり、かつ、曲げ強度が 900 以上であるものを合格 (評価 A) とし、破壊靱性値 K_{Ic} が 6.0 以上であることと、曲げ強度が 900 以上であることとの少なくとも一方を満たさないものを不合格 (評価 B) とした。

[0074] 表 1 に示すように、Al の含有量が $6 \text{mol}\%$ 以上 $50 \text{mol}\%$ 以下、Mg の含有量が $20 \text{mol}\%$ 以上 $60 \text{mol}\%$ 以下、及び Si の含有量が $33 \text{mol}\%$ 以上 $60 \text{mol}\%$ 以下の少なくとも 1 つを満たさない比較例である例 1 の窒化ケイ素焼結体は、破壊靱性値 K_{Ic} 及び曲げ強度が不合格となり、機械特性を十分に向上できないことが分かる。一方、上記の条件を満たす実施例である例 2-例 7 の窒化ケイ素焼結体は、破壊靱性値 K_{Ic} 及び曲げ強度が合格となり、機械特性を十分に向上できることが分かる。

[0075] また、オプションの評価として、径が $1 \mu\text{m}$ より大きく $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数 (個) と、径が $1 \mu\text{m}$ より大きく $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の数 (個) と、径が $5 \mu\text{m}$ より大きい気孔の数 (個) とを測定した。それぞれの測定方法は本実施形態で説明した方法を用いた。それぞれの測定結果を表 1 に示す。

[0076] (評価 2)

例 1-4、7-11 について、評価 2 を実施した。

評価 2 では、破壊靱性値 K_{Ic} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) の結果を用いて評価した。評価 2 においては、破壊靱性値 K_{Ic} が 6.0 以上であるものを評価 C (合格) とし、破壊靱性値 K_{Ic} が 6.0 未満であるものを評価 D (不合格) とした。

第 2 条件の熱処理での降温速度 (第 2 降温速度) が $800^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上である

実施例に係る例 2 - 4、7、8、10、11 は、評価 C であった。一方、第 2 降温速度が 800°C/h 未満である比較例に係る例 1、9 は、評価 D であった。また、参考例として、例 5、6 は評価 C であった。

例 1、2 は、粒界相の組成以外の製造方法では第 2 条件の熱処理での降温速度（第 2 降温速度）が異なる。例 1、2 の第 1 条件後の相対密度は 97% と低めであるが、例 2 のように第 2 降温速度を 800°C/h 以上とすることで、破壊靱性値 K_{IC} が合格となり、機械特性が向上できることがわかる。

例 3、4、7、10 は、第 2 降温速度が 800°C/h 以上であり、破壊靱性値 K_{IC} が合格、機械特性が良好なことがわかる。

例 8、9 は、第 2 降温速度が異なる。例 8、9 の第 1 条件後の相対密度は 95% と低いが、例 8 のように第 2 降温速度を 800°C/h 以上とすることで、破壊靱性値 K_{IC} が合格となり、機械特性が向上できることがわかる。

例 11 は、焼結助剤として酸化イットリウム及び酸化アルミニウムを用いた例である。例 11 の第 2 降温速度は 800°C/h 以上であり、破壊靱性値 K_{IC} が合格、機械特性が良好なことがわかる。第 2 降温速度の急速冷却の効果は、スピネル粉末の焼結助剤を用いない場合（例えば希土類系の焼結助剤を用いた場合）にも発揮することが確認できた。

[0077] 以上、本発明の実施形態を説明したが、この実施形態の内容により実施形態が限定されるものではない。また、前述した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、前述した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。さらに、前述した実施形態の要旨を逸脱しない範囲で構成要素の種々の省略、置換又は変更を行うことができる。

符号の説明

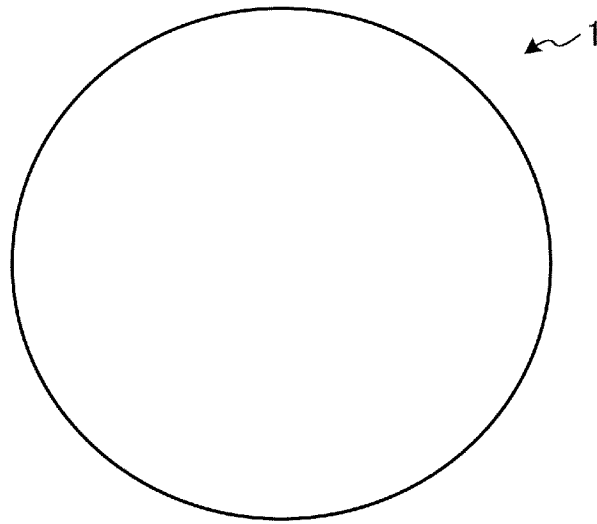
- [0078]
- 1 窒化ケイ素焼結体
 - 2 窒化ケイ素粒子
 - 3 粒界相

請求の範囲

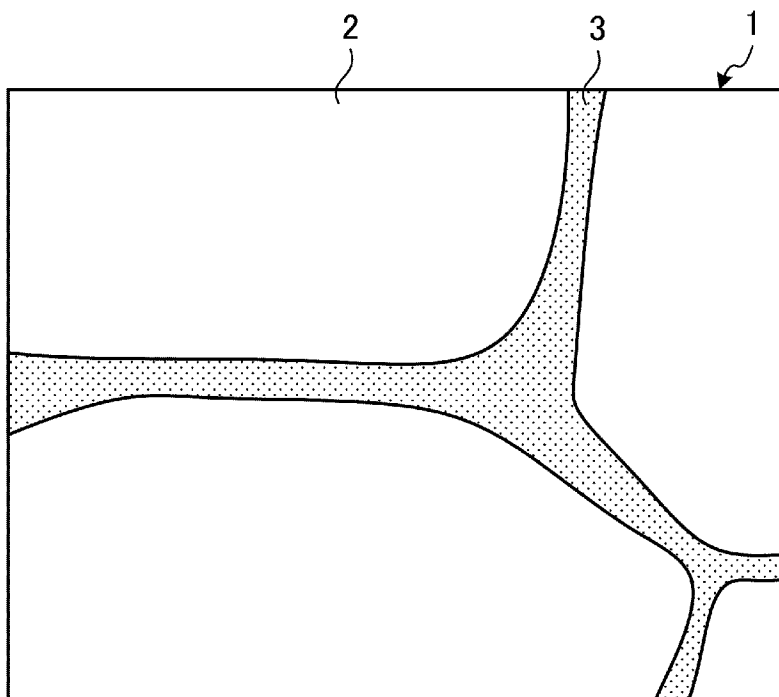
- [請求項1] 窒化ケイ素粒子と、前記窒化ケイ素粒子の周囲に位置する粒界相とを含む窒化ケイ素焼結体であって、
前記窒化ケイ素粒子の含有量は、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して95wt%以上であり、
前記粒界相は、Al、Mg、Siを含み、
酸化物に換算した場合のAlの含有量が、前記粒界相の全体に対して、6mol%以上50mol%以下であり、
酸化物に換算した場合のMgの含有量が、前記粒界相の全体に対して、20mol%以上60mol%以下であり、
酸化物に換算した場合のSiの含有量が、前記粒界相の全体に対して、33mol%以上60mol%以下である、
窒化ケイ素焼結体。
- [請求項2] 前記窒化ケイ素焼結体の任意の断面において、前記断面全体に対する前記粒界相の面積比が、10%以下である、請求項1に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項3] 前記窒化ケイ素焼結体は、
酸化物に換算した場合のCaの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.3wt%以下であり、
酸化物に換算した場合のFeの含有量が、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、0.3wt%以下である、請求項1又は請求項2に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項4] 前記窒化ケイ素焼結体は、
酸化物に換算した場合のYの含有量は、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、1.0wt%以下であり、
酸化物に換算した場合のZrの含有量は、前記窒化ケイ素焼結体の全体に対して、1.0wt%以下である、請求項1又は請求項2に記載の窒化ケイ素焼結体。

- [請求項5] 破壊靱性値 K_{IC} が $6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であり、曲げ強度が 900 MPa 以上である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項6] ベアリングボールとして用いられる、請求項 1 又は請求項 2 に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項7] 窒化ケイ素粒子を含む成形体である窒化ケイ素成形体を第 1 条件で熱処理するステップと、
前記第 1 条件で熱処理された前記窒化ケイ素成形体を、前記第 1 条件よりも高圧となる第 2 条件で熱処理するステップと、
前記第 2 条件で熱処理された前記窒化ケイ素成形体を、第 2 条件の加熱温度から 800°C まで、 $800^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上の降温速度で冷却することで、前記窒化ケイ素粒子を含む焼結体である窒化ケイ素焼結体を製造するステップと、
を含む、
窒化ケイ素焼結体の製造方法。

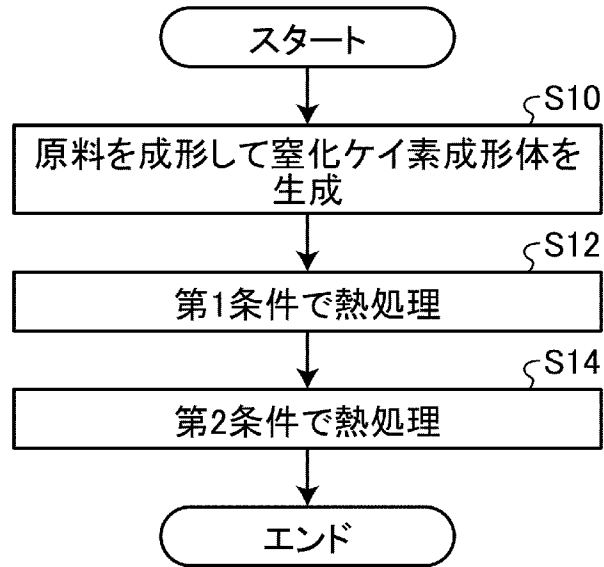
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C04B 35/587</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/645</i> (2006.01)i FI: C04B35/587; C04B35/645 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) C04B35/587; 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 1971-2023 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/225158 A1 (AGC INC.) 11 November 2021 (2021-11-11) paragraphs [0012], [0042], [0044], [0065], [0069], table 1, example 5	1-6
A	entire text, all drawings	7
X	JP 5-294730 A (TOSHIBA CORP) 09 November 1993 (1993-11-09) paragraphs [0024], [0040], table 1, example 1	1-6
A	entire text, all drawings	7
X	CN 111196728 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 May 2020 (2020-05-26) paragraphs [0032], [0049]-[0050], example 6	7
A	entire text, all drawings	1-6
A	JP 2007-039331 A (TOSHIBA CORP) 15 February 2007 (2007-02-15) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2016-064971 A (TOSHIBA CORP) 28 April 2016 (2016-04-28) entire text, all drawings	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 21 September 2023		Date of mailing of the international search report 03 October 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

International application No.

PCT/JP2023/026759

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111196730 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 May 2020 (2020-05-26) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2022-010369 A (HITACHI METALS LTD) 14 January 2022 (2022-01-14) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2013-203633 A (KYOCERA CORP) 07 October 2013 (2013-10-07) entire text, all drawings	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/026759

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/225158 A1	11 November 2021	US 2023/0113344 A1 paragraphs [0020], [0062], [0066], [0099]-[0108], [0112], table 1, example 5 EP 4148031 A1 CN 115551818 A	
-----	-----	-----	-----
JP 5-294730 A	09 November 1993	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
CN 111196728 A	26 May 2020	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2007-039331 A	15 February 2007	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2016-064971 A	28 April 2016	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
CN 111196730 A	26 May 2020	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2022-010369 A	14 January 2022	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2013-203633 A	07 October 2013	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/587(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i FI: C04B35/587; C04B35/645		
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）） C04B35/587; 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 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）		
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	WO 2021/225158 A1 (AGC株式会社) 11.11.2021 (2021 - 11 - 11) [0012], [0042], [0044], [0065], [0069], 表1, 例5	1-6
A	全文, 全図	7
X	JP 5-294730 A (株式会社東芝) 09.11.1993 (1993 - 11 - 09) [0024], [0040], 表1, 実施例1	1-6
A	全文, 全図	7
X	CN 111196728 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26.05.2020 (2020 - 05 - 26) [0032], [0049]- [0050], 実施例6	7
A	全文, 全図	1-6
A	JP 2007-039331 A (株式会社東芝) 15.02.2007 (2007 - 02 - 15) 全文, 全図	1-7
A	JP 2016-064971 A (株式会社東芝) 28.04.2016 (2016 - 04 - 28) 全文, 全図	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 21.09.2023	国際調査報告の発送日 03.10.2023	
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） 大西 美和 4T 2584 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	CN 111196730 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26.05.2020 (2020 - 05 - 26) 全文, 全図	1-7
A	JP 2022-010369 A (日立金属株式会社) 14.01.2022 (2022 - 01 - 14) 全文, 全図	1-7
A	JP 2013-203633 A (京セラ株式会社) 07.10.2013 (2013 - 10 - 07) 全文, 全図	1-7

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/JP2023/026759

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/225158	A1	11.11.2021	US	2023/0113344	A1	
					[0020], [0062], [0066], [0099]-[0108], [0112], Table1, Example5		
				EP	4148031	A1	
				CN	115551818	A	
JP	5-294730	A	09.11.1993	(ファミリーなし)			
CN	111196728	A	26.05.2020	(ファミリーなし)			
JP	2007-039331	A	15.02.2007	(ファミリーなし)			
JP	2016-064971	A	28.04.2016	(ファミリーなし)			
CN	111196730	A	26.05.2020	(ファミリーなし)			
JP	2022-010369	A	14.01.2022	(ファミリーなし)			
JP	2013-203633	A	07.10.2013	(ファミリーなし)			