



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C04B 38/00, 38/06	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/29238 (43) 国際公開日 1994年12月22日 (22.12.94)						
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00941</p> <p>(22) 国際出願日 1994年6月8日 (08.06.94)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"><tr><td>特願平 5/167506</td><td>1993年6月14日 (14.06.93)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平 6/145425</td><td>1994年6月2日 (02.06.94)</td><td>JP</td></tr></table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</p> <p>住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>新原 皓一 (NIHARA, Koichi) [JP/JP] 〒573 大阪府枚方市香里ヶ丘9-7-1142 Osaka, (JP)</p> <p>山川 晃 (YAMAKAWA, Akira) [JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 和田 昭 (WADA, Akira) 〒531 大阪府大阪市北区中津1丁目18番18号 若杉ビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国</p> <p>US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT).</p>		特願平 5/167506	1993年6月14日 (14.06.93)	JP	特願平 6/145425	1994年6月2日 (02.06.94)	JP	添付公開書類 国際調査報告書
特願平 5/167506	1993年6月14日 (14.06.93)	JP						
特願平 6/145425	1994年6月2日 (02.06.94)	JP						
(54) Title : POROUS CERAMIC AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME								
(54) 発明の名称 セラミックス多孔体及びその製造方法								
(57) Abstract								
<p>A porous ceramic mainly comprising silicon carbide or nitride, having strength, heat resistance and thermal shock resistance superior to the conventional products, containing many micropores wherein the pore diameter is 1 μm or less and the porosity is 35% or above, and having a flexural strength of 100 MPa or above. The production process comprises mixing a silicon oligomer capable of yielding silicon carbide or nitride by firing with powdery silicon carbide, silicon nitride or other ceramic each having an average particle diameter of 1.0 μm or less, forming the resultant mixture, and sintering the formed mixture in a suitable atmosphere at 1,200 $^{\circ}\text{C}$ or above.</p>								

(57) 要約

炭化ケイ素又は窒化ケイ素を主成分とし、従来よりも強度、耐熱性、耐熱衝撃性等に優れ、しかも微細な気孔を多量に含むセラミックス多孔体、並びにその製造方法であり、炭化ケイ素又は窒化ケイ素を主成分とし、気孔径が $1\mu\text{m}$ 以下で且つ気孔率が35%以上であり、曲げ強度が 100MPa 以上であるセラミックス多孔体。このセラミックス多孔体は、焼成により炭化ケイ素又は窒化ケイ素を生成し得るシリコンオリゴマーを使用し、これに平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素粉末又は窒化ケイ素粉末若しくはその他のセラミックス粉末を混合し、これを成形した後、適切な雰囲気中において 1200°C 以上の温度で焼結する方法により製造される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

明 細 書

セラミックス多孔体及びその製造方法

5 技術分野

この発明は、微小な気孔を多量に含み、しかも高強度なセラミックス多孔体、及びその製造方法に関するものである。

背景技術

10 セラミックス多孔体は断熱材等の建築材料のほか、触媒の担体、フィルター、センサー等として、広い分野で使用されている。又、セラミックス多孔体の材質としては、アルミナ、炭化ケイ素、アルミニウムシリケート、シリカ、コーディエライト等が知られ、その用途に応じて適切な材料が用いられている。

15 しかし、最近ではフィルターや触媒担体等の用途において、負荷応力の増大や使用温度の高温化など使用環境が益々きびしくなる傾向にあるため、従来のセラミックス多孔体では強度や耐熱性の要求を満たすことが困難になりつつある。

例えば、自動車排気ガス浄化用触媒担体として、押出法によりハニカム形状に成形したものを焼結して製造したコーディエライトのハニカム
20 フィルターが実用化されているが、強度や耐熱性、耐熱衝撃性等の特性を更に向上させることが要望されている。

強度や耐熱性に優れたセラミックスとして炭化ケイ素や窒化ケイ素が知られているが、これらの多孔体としては気孔の比較的大きなもの、あ

るいは低強度のものが一部で実現されているに過ぎない現状である。例えば、「粉末および粉末冶金」第38巻第3号62頁～63頁の記載によれば、SiC粉末とポリシラスチレンの複合体を焼結し、高強度の多孔体が得られているが、気孔径が1 μ m程度のもので気孔率は34%程度のものである。

発明の開示

そこでこの発明は、かかる従来の事情に鑑み、従来よりも強度、耐熱性、耐熱衝撃性等に優れ、しかも微細な気孔を多量に含むセラミックス多孔体、並びにその製造方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、この発明が提供するセラミックス多孔体は、炭化ケイ素又は窒化ケイ素を主成分とし、平均気孔径が1 μ m以下で且つ気孔率が35%以上であり、曲げ強度が100MPa以上であることを特徴とする。

かかるセラミックス多孔体の製造は、焼成により炭化ケイ素又は窒化ケイ素を生成し得るシリコンオリゴマーを使用し、これに平均粒径1.0 μ m以下の炭化ケイ素粉末又は窒化ケイ素粉末若しくはその他のセラミックス粉末を混合し、これを成形した後、適切な雰囲気中において1200℃以上の温度で焼結する方法による。

具体的には、炭化ケイ素を主成分とするセラミックス多孔体の製造方法では、平均粒径1.0 μ m以下の炭化ケイ素粉末に、炭素原子を含むシリコンオリゴマーをケイ素含有量に換算して1～99重量%添加して混合し、これを成形した後、非酸化性雰囲気中において1200℃以上好ましくは1500～1900℃の温度で焼結することを特徴とする。

又、炭化ケイ素粉末を使用せず、炭素原子を含むシリコンオリゴマーに、炭化ケイ素以外の平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以下のセラミックス粉末を 1 ~ 40 重量% 好ましくは 10 ~ 30 重量% 添加して混合し、これを成形した後、非酸化性雰囲気中において 1200°C 以上好ましくは 1500°C ~ 1900°C の温度で焼結する方法によっても、炭化ケイ素を主成分とするセラミックス多孔体を製造することができる。

一方、窒化ケイ素を主成分とするセラミックス多孔体の製造方法では、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の窒化ケイ素粉末に、炭素原子を含むシリコンオリゴマーをケイ素含有量に換算して 1 ~ 99 重量% 添加して混合し、これを成形した後、窒素雰囲気中又は窒素を含む不活性雰囲気中において 1200°C 以上好ましくは 1500°C ~ 1900°C の温度で焼結する。

又、窒化ケイ素粉末を使用せず、炭素原子を含むシリコンオリゴマーに、窒化ケイ素以外の平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以下のセラミックス粉末を 1 ~ 40 重量% 好ましくは 10 ~ 30 重量% 添加して混合し、これを成形した後、窒素雰囲気中又は窒素を含む不活性雰囲気中において 1200°C 以上好ましくは 1500°C ~ 1900°C の温度で焼結する方法によっても、窒化ケイ素を主成分とするセラミックス多孔体を製造することができる。

20 発明を実施するための最良の形態

この発明におけるセラミックス多孔体は、炭化ケイ素 (SiC) 又は窒化ケイ素 (Si_3N_4) を主成分とし、場合により炭窒化ケイ素 (SiCN) 等を含み、必要に応じて他のセラミックス成分及び焼結助剤や炭素等の残留があってもよい。 SiC 及び Si_3N_4 は強度及び耐熱性に優れた材料

であるが、従来その多孔体としては気孔が比較的大きく、低強度のものが知られているに過ぎなかった。

これに対しこの発明の多孔体は、気孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下と微細な開放した気孔を多数有し、表面積が大きいうえ、気孔率が35%以上と高いため気体等の流体の通過量が大きく、フィルターや触媒担体等として優れた機能を備えている。又、曲げ強度が 100MPa 以上と高強度であるから、構造体として高い信頼性を備えている。

この発明のセラミックス多孔体は、幾つかの方法により製造できるが、基本的には焼成により SiC や Si_3N_4 を生成し得るシリコンオリゴマーを用い、これと平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の SiC 粉末又は Si_3N_4 粉末若しくはその他のセラミックス粉末を混合し、これを成形した後、適切な雰囲気中において 1200°C 以上の温度、好ましくは $1500^\circ\text{C}\sim 1900^\circ\text{C}$ の温度で焼結する方法により製造することができる。 1200°C 未満の焼結温度では、焼結体強度が低く、又、より高強度のものを得るためには 1500°C 以上での焼結温度とするのが好ましい。 1900°C を越えると気孔径が大きくなったり、又は焼結体の強度低下を招くことになる。

シリコンオリゴマーとは有機ケイ素化合物の低重合物であり、その中でこの発明の方法に用いる焼成により SiC や Si_3N_4 を生成し得るシリコンオリゴマーとしては主鎖又は側鎖に炭素と水素とケイ素以外を含まないもの、例えばポリカルボシラン、ポリシラザン、ポリシラスチレン等が好ましく、主鎖又は側鎖に酸素を含むポリシロキサン等は SiC 、 Si_3N_4 への変換が充分なされないため好ましくない。シリコンオリゴマーを Ar 等の不活性雰囲気中で焼成すれば主に SiC が生成し、窒素

雰囲気中で焼成すれば主に Si_3N_4 が生成するが、シリコンオリゴマーのみから得られた SiC や Si_3N_4 は強度が不十分であり且つ気孔も比較的大きい。

そこでこの発明の方法では、かかるシリコンオリゴマーに微細な SiC 粉末又は Si_3N_4 粉末若しくは他のセラミックス粉末を混合して用いることにより、気孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下で気孔率が 35% 以上の微細な気孔を多数有し、且つ曲げ強度が 100MPa 以上の SiC 又は Si_3N_4 を主成分とする多孔体が得られたものである。かかる微細な気孔を持ち且つ高強度な多孔体を得るためには、シリコンオリゴマーに混合するセラミックス粉末の平均粒径を $1.0\ \mu\text{m}$ 以下とする必要がある。

この発明の方法を多孔体の主成分ごとに更に詳しく説明する。まず SiC を主成分とする多孔体の製造は、基本的にはシリコンオリゴマーと SiC 粉末とを混合し、その成形体を非酸化性雰囲気中で焼結する。非酸化性雰囲気は Ar 等の不活性ガス、窒素ガス、水素ガス又はそれらの混合ガスであってよい。ただし、窒素ガスを用いた場合には、 SiC の外に SiCN や Si_3N_4 等も生成するものと考えられる。 SiC 粉末の一部に代えて、他のセラミックス粉末を全体の 40 重量% 以下好ましくは 10~30 重量% 添加してもよい。他のセラミックス粉末とは、 Si_3N_4 , TiN , AlN 等の窒化物、 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 等の酸化物、 TiC , WC , ZrC 等の炭化物のような、 SiC 以外の粉末である。

又、 Si_3N_4 を主成分とする多孔体の製造方法は、基本的にはシリコンオリゴマーと Si_3N_4 粉末を混合し、その成形体を窒素雰囲気中又は窒素を含む不活性雰囲気中で焼結するものである。不活性雰囲気としては Ar 等の不活性ガスを用いる。ただし、シリコンオリゴマーには炭素

が含まれるので、 Si_3N_4 の生成と同時に SiCN や SiC 等も生成するものと考えられる。 Si_3N_4 粉末の一部に代えて、他のセラミックス粉末を全体の40重量%以下好ましくは10～30重量%添加してもよい。他のセラミックス粉末とは、 AlN 、 TiN 等の窒化物、 Al_2O_3 、 SiO_2 、
5 ZrO_2 等の酸化物、 SiC や TiC 等の炭化物のような、 Si_3N_4 以外の粉末である。

上記2方法の場合はいずれも、シリコンオリゴマーの添加量はケイ素含有量に換算して1～99重量%とする。シリコンオリゴマーの添加量が Si 含有量に換算して1重量%未満では気孔率が小さくなり、99
10 重量%を越えると多孔体の強度が極端に低下するからである。尚、シリコンオリゴマーは成形バインダーとなり焼結助剤としても作用するので、この発明の方法では必ずしも通常のバインダー及び焼結助剤を用いる必要がない。

更に、この発明の多孔体は SiC 粉末や Si_3N_4 粉末を用いずに製造することも可能である。即ち、炭素原子を含むシリコンオリゴマーに SiC
15 及び Si_3N_4 以外の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下のセラミックス粉末を1～40重量%添加して混合し、これを成形した後、 SiC を主成分とする多孔体の製造では非酸化性雰囲気中において、又 Si_3N_4 を主成分とする多孔体の製造では窒素雰囲気又は窒素を含む不活性雰囲気中で、いずれも1200
20 $^{\circ}\text{C}$ 以上好ましくは1500～1900 $^{\circ}\text{C}$ の温度で焼結する。

この方法の場合、用いるセラミックス粉末は SiC 粉末及び Si_3N_4 粉末以外のものであり、その添加量が全体の1重量%未満ではシリコンオリゴマーが多すぎるため得られる多孔体の強度が低下し、40重量%を越えると多孔体の耐熱衝撃性が低下すると共に気孔率も小さくなるの

で、添加量は1～40重量%の範囲とする。

以上説明したこの発明の方法によれば、シリコンオリゴマーを用いない従来の方法に比べて低い温度で焼結でき、得られる多孔体はシリコンオリゴマーから生成されたSiC又はSi₃N₄を含むにも拘らずケイ素
5 (Si)や炭素(C)の残留が少なく高純度であるから、優れた曲げ強度や耐熱性、耐熱衝撃性を有している。又、シリコンオリゴマーから生成するSiCやSi₃N₄は結晶質であっても、非結晶質であってもよい。

この発明の方法の焼結時の雰囲気は常圧であってよいが、50気圧以上に加圧することによって気孔が維持されながら焼結が促進されるので、
10 一層高強度の多孔体を得ることができ好ましい。尚、加圧圧力は高い程望ましいが、製造コスト面から2000気圧までである。又、添加するSiC粉末やSi₃N₄粉末又はその他のセラミックス粉末の粒径を小さくするほど、得られるセラミックス多孔体の気孔径を小さくでき、例えば粉末の平均粒径が0.05μm以下のものを用いれば焼結後には気孔径
15 0.01μm以下の多孔体を得られるので、添加する各セラミックス粉末の粒径を選択することが極めて重要である。

(実施例1) 表1及び表2に示すシリコンオリゴマーとセラミックス粉末を用いて、それぞれSiCを主成分とする多孔体とSi₃N₄を主成分とする多孔体を製造した。即ち、シリコンオリゴマーとセラミックス粉末を表1及び表2に示すごとく配合して混合し、長さ30mm、
20 巾30mm、厚み3mmの板状に成形した後、表1及び表2に示す焼結条件でそれぞれ1時間焼結した。尚、表1及び表2中のシリコンオリゴマーの配合組成(重量%)はSi含有量に換算した値である。

表 1

SiC 多孔体	配 合 組 成 (重量%)				焼 結 条 件	
	シリコンオリゴマー		セラミックス粉末 (平均粒径)		温度(°C)	雰囲気 (気圧)
1	ポリシラスチレン	95	SiC (0.5 μm)	5	1600	Ar (500atm)
2	ポリシラスチレン	70	SiC (0.3 μm)	30	1600	Ar (500atm)
3	ポリカルボシラン	90	SiC (0.5 μm)	10	1600	Ar (500atm)
4	ポリシラザン	90	SiC (0.5 μm)	10	1600	Ar (500atm)
5	ポリシラスチレン	70	SiC (0.5 μm)	30	1800	Ar (500atm)
6	ポリシラスチレン	70	SiC (0.5 μm)	30	1600	Ar (50atm)
7	ポリシラスチレン	80	Al ₂ O ₃ (0.7 μm)	20	1600	Ar (50atm)
8	ポリシラスチレン	80	Si ₃ N ₄ (0.5 μm)	20	1700	Ar (100atm)
9	ポリシラスチレン	80	Si ₃ N ₄ (0.5 μm)	20	1600	N ₂ (500atm)
10	ポリシラスチレン	70	SiC (0.5 μm)	30	1600	Ar (500atm)
11	ポリシラスチレン	30	SiC (0.5 μm)	70	1250	Ar (1atm)
12	ポリシラスチレン	20	SiC (0.5 μm)	80	1800	Ar (2atm)
13	ポリシラスチレン	5	SiC (0.5 μm)	95	1600	Ar (500atm)
14 *	ポリシラスチレン	100	—		1400	N ₂ (2atm)
15 *	ポリカルボシラン	50	Al ₂ O ₃ (0.7 μm)	50	1800	Ar (2atm)
16 *	ポリシラスチレン	0.1	SiC (0.5 μm)	99.9	1600	Ar (500atm)
17 *	ポリシラスチレン	99.9	SiC (0.5 μm)	0.1	1600	Ar (500atm)
18 *	ポリシラスチレン	80	SiC (0.5 μm)	20	2000	Ar (500atm)

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

表 2

Si ₃ N ₄ 多孔体	配 合 組 成 (重量%)		焼 結 条 件	
	シリコンオリゴマー	セラムックス粉末 (平均粒径)	温度(°C)	雰囲気 (気圧)
19	ポリシラスチレン 95	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 5	1550	N ₂ (500atm)
20	ポリシラスチレン 70	Si ₃ N ₄ (0.3 μm) 30	1550	N ₂ (500atm)
21	ポリカルボシラン 90	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 10	1550	N ₂ (500atm)
22	ポリシラザン 90	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 10	1550	N ₂ (500atm)
23	ポリシラスチレン 70	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 30	1800	N ₂ (500atm)
24	ポリシラスチレン 70	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 30	1600	N ₂ (50atm)
25	ポリシラスチレン 80	Al ₂ O ₃ (0.7 μm) 20	1550	N ₂ (50atm)
26	ポリシラスチレン 80	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 20	1700	N ₂ (100atm)
27	ポリシラスチレン 80	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 20	1600	N ₂ + Ar(100atm)
28	ポリシラスチレン 70	SiC (0.5 μm) 30	1600	N ₂ (500atm)
29	ポリシラスチレン 30	Si ₃ N ₄ (0.1 μm) 70	1200	N ₂ (1atm)
30	ポリシラスチレン 20	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 80	1800	N ₂ + Ar (2atm)
31	ポリシラスチレン 5	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 95	1550	N ₂ (500atm)
32 *	ポリシラスチレン 100	—	1400	N ₂ (2atm)
33 *	ポリカルボシラン 50	Al ₂ O ₃ (0.7 μm) 50	1800	N ₂ (2atm)
34 *	ポリシラスチレン 0.1	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 99.9	1550	N ₂ (500atm)
35 *	ポリシラスチレン 99.9	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 0.1	1600	N ₂ (500atm)
36 *	ポリシラスチレン 80	Si ₃ N ₄ (0.5 μm) 20	2000	N ₂ (500atm)
(注) 表中の * を付した試料は比較例である。				

得られた各多孔体について、気孔率を求めると共に走査型電子顕微鏡により気孔径を求めた。又、各多孔体から切り出した 4 mm × 2 mm × 30 mm の試料を用いて 20 mm のスパンで 3 点曲げ強度を測定した。これらの結果を表 3 及び表 4 に示した。

更に、いずれの多孔体も 1000 °C の大気中での耐酸化性に優れていることを確認した後、天然ガスバーナーで局部的に加熱して赤熱させ亀裂が発生するか否かを観察することにより耐熱衝撃性を評価した。比較

のため、市販されている従来の Al_2O_3 多孔体、 SiC 多孔体、及びセラフォームについても同様の測定を行った。得られた結果を表3及び表4に併せて示した。

表 3

SiC 多孔体	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	曲げ強度 (MPa)	耐熱衝撃性 亀裂の有無
1	45	< 1	250	無し
2	40	< 0.5	400	無し
3	48	< 1	150	無し
4	50	< 0.5	170	無し
5	45	< 1	300	無し
6	40	< 0.5	200	無し
7	40	< 1	200	無し
8	55	< 0.5	300	無し
9	58	< 0.5	200	無し
10	52	< 0.5	350	無し
11	55	< 0.5	150	無し
12	35	< 1	250	無し
13	40	< 0.5	350	無し
14 *	55	2~5	50	有り
15 *	8	< 0.5	400	有り
16 *	10	< 0.5	400	無し
17 *	50	< 0.5	80	有り
18 *	40	1	150	無し
市販 Al_2O_3 *	45	2~5	50	有り
市販 SiC *	30	2~10	400	有り
セラフォーム *	70	> 10	5	有り
(注) 表中の * を付した試料は比較例である。				

表 4

Si ₃ N ₄ 多孔体	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	曲げ強度 (MPa)	耐熱衝撃性 亀裂の有無
19	48	< 1	200	無し
20	45	< 0.5	350	無し
21	49	< 1	150	無し
22	53	< 0.5	170	無し
23	49	< 1	250	無し
24	42	< 0.5	200	無し
25	44	< 1	180	無し
26	56	< 0.5	220	無し
27	58	< 0.5	160	無し
28	55	< 0.5	300	無し
29	58	< 0.5	160	無し
30	35	< 1	250	無し
31	42	< 0.5	300	無し
32 *	56	2~5	50	有り
33 *	8	< 0.5	300	有り
34 *	10	< 0.5	350	無し
35 *	50	< 0.5	50	有り
36 *	40	1	150	無し
市販 Al ₂ O ₃ *	45	1~5	50	有り
市販 SiC *	30	2~10	400	有り
セラフォーム *	70	> 10	5	有り
(注) 表中の * を付した試料は比較例である。				

(実施例 2) 実施例 1 に示した 2 及び 19 の SiC 及び Si₃N₄ 多孔体を用いて 1000℃ のディーゼルエンジン燃焼ガスを透過させた。その結果、微細な炭素粒子等の固形分の捕捉率が 90% を越え、また熱による破損もないことがわかった。比較として市販の Al₂O₃、コーディエ

ライト、SiCからなる多孔体を用いたガス透過試験を行なったところ、いずれの材料も固形分の捕捉率は50%以下でしかも加熱による破損（クラック）が生じ使用に耐えるものではなかった。

5 以上のデータより従来のセラミック多孔体に比べこの発明のセラミック多孔体はフィルターとしての分離性能のみならず、耐熱性、耐熱衝撃性にも優れていることがわかり、工業的に有用な材料であると考えられる。

上記した実施例1及び2の結果から、この発明のセラミックス多孔体は微小な気孔を有する気孔率の高い多孔体であり、しかも100MPa
10 以上の高い曲げ強度と、優れた耐熱性、耐熱衝撃性及び耐酸化性を備えていることが判る。

産業上の利用可能性

この発明によれば、炭化ケイ素又は窒化ケイ素を主成分とし、従来より
15 りも強度、耐熱性、及び耐熱衝撃性等に優れ、しかも微細な気孔を多量に含む大きな気孔率のセラミックス多孔体を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 炭化ケイ素又は窒化ケイ素を主成分とし、平均気孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下で且つ気孔率が35%以上であり、曲げ強度が 100 MPa 以上であることを特徴とするセラミックス多孔体。
5
2. 主成分である炭化ケイ素又は窒化ケイ素以外のセラミックス成分を1~40重量%含有することを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のセラミックス多孔体。
3. 平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素粉末に、炭素原子を含むシリ
10 コーンオリゴマーをケイ素含有量に換算して1~99重量%添加して混合し、これを成形した後、非酸化性雰囲気中において 1200°C 以上の温度で焼結することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法。
4. 炭化ケイ素粉末に、炭化ケイ素粉末以外の平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下のセラミックス粉末を全体の40重量%以下添加することを特徴とする、
15 請求の範囲第3項に記載のセラミックス多孔体の製造方法。
5. 平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の窒化ケイ素粉末に、炭素原子を含むシリ
コーンオリゴマーをケイ素含有量に換算して1~99重量%添加して混合し、これを成形した後、窒素雰囲気中又は窒素を含む不活性雰囲気中
20 において 1200°C 以上の温度で焼結することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法。
6. 窒化ケイ素粉末に、窒化ケイ素粉末以外の平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下のセラミックス粉末を全体の40重量%以下添加することを特徴とする、請求の範囲第5項に記載のセラミックス多孔体の製造方法。
7. 炭素原子を含むシリコーンオリゴマーに、炭化ケイ素以外の平均粒

径 1.0 μm 以下のセラミックス粉末を 1 ~ 40 重量% 添加して混合し、これを成形した後、非酸化性雰囲気中において 1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で焼結することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法。

8. 炭素原子を含むシリコンオリゴマーに、窒化ケイ素以外の平均粒
5 径 1.0 μm 以下のセラミックス粉末を 1 ~ 40 重量% 添加して混合し、これを成形した後、窒素雰囲気中又は窒素を含む不活性雰囲気中において 1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で焼結することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法。

9. 焼結雰囲気を 50 気圧以上に加圧することを特徴とする、請求の範
10 囲第 3 ~ 8 項のいずれかに記載のセラミックス多孔体の製造方法。

10. シリコンオリゴマーが、ポリカルボシラン、ポリシラザン、又はポリシラスチレンであることを特徴とする、請求の範囲第 3 ~ 9 項のいずれかに記載のセラミックス多孔体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C04B38/00, 38/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C04B38/00, 38/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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.
A	JP, A, 3-126669 (NKK Corp.), May 29, 1991 (29. 05. 91), Page 1 to line 10, lower left column, page 2, (Family: none)	1-10
A	JP, A, 4-231388 (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), August 20, 1992 (20. 08. 92), Lines 2 to 33, right column, page 3, (Family: none)	3-10
A	JP, A, 5-221742 (Eagre Kogyo K.K.), August 31, 1993 (31. 08. 93), Claim and example 2, (Family: none)	1-2



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 document 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

August 22, 1994 (22. 08. 94)

Date of mailing of the international search report

September 6, 1994 (06. 09. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C04B38/00, 38/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C04B38/00, 38/06

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 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 3-126669 (日本鋼管株式会社), 29. 5月. 1991 (29. 05. 91), 第1頁-第2頁左下欄10行目 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, A, 4-231388 (株式会社 いすゞセラミックス 研究所), 20. 8月. 1992 (20. 08. 92), 第3頁右欄2行-33行 (ファミリーなし)	3-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 94

国際調査報告の発送日

06.09.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

雨宮弘治 印

電話番号 03-3581-1101 内線

4 G 7 2 0 2

3 4 1 7

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 5-221742 (イーグル工業株式会社), 31. 8月. 1993 (31. 08. 93), 特許請求の範囲及び実施例 2 の記載 (ファミリーなし)	1-2