

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4326823号
(P4326823)

(45) 発行日 平成21年9月9日 (2009.9.9)

(24) 登録日 平成21年6月19日 (2009.6.19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/64 (2006.01)

C O 4 B 35/64

F

C O 4 B 35/115 (2006.01)

C O 4 B 35/10

C

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-78902 (P2003-78902)
 (22) 出願日 平成15年3月20日 (2003.3.20)
 (65) 公開番号 特開2004-284877 (P2004-284877A)
 (43) 公開日 平成16年10月14日 (2004.10.14)
 審査請求日 平成16年12月1日 (2004.12.1)

特許法第30条第1項適用 2002年9月22日社団法人日本セラミックス協会発行の「第15回秋季シンポジウム講演予稿集」に発表

前置審査

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 木島 弼倫
 京都府京都市左京区松ヶ崎御所ノ内町27-13
 (72) 発明者 小川 美由紀
 京都府京都市左京区松ヶ崎御所ノ内町4-17 フォスマット松ヶ崎103

審査官 小川 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透光性セラミックスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックス原料を密度50%以上の均質な成形体に成形する成形工程と、
 上記成形体をマイクロ波プラズマ焼結法によって焼結する焼結工程とを含み、
 上記焼結工程は、マイクロ波により気体をプラズマ化して発生するプラズマ炎中に、成形体を導入することによって行い、
上記焼結工程は、マイクロ波プラズマ焼結法のみによって焼結することを特徴とする透光性セラミックスの製造方法。

【請求項2】

上記焼結工程でプラズマ化される気体は、窒素、酸素、水素、一酸化炭素、不活性ガス、またはこれらのうちの2種以上の混合気体であることを特徴とする請求項1に記載の透光性セラミックスの製造方法。

【請求項3】

上記焼結工程は、300nm以上の大きさの気孔の存在率が、1%以下となるように、成形体を焼結することを特徴とする請求項1に記載の透光性セラミックスの製造方法。

【請求項4】

上記成形工程は、上記セラミックス原料と、粒成長抑制剤および/または成形助剤との混合物を成形することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透光性セラミックスの製造方法。

【請求項5】

10

20

上記成形工程は、上記セラミックス原料としてのアルミナ類と、上記粒成長抑制剤としてのマグネシウム化合物との混合物を成形することを特徴とする請求項4に記載の透光性セラミックスの製造方法。

【請求項6】

上記成形工程は、一軸加圧成形と冷間等方加圧成形とによって行うことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の透光性セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マイクロ波プラズマを用いた透光性セラミックスの製造方法に関し、より詳細には、例えば、ナトリウム放電ランプなどの高輝度ランプの発光管、半導体製造装置の透過窓、高温設備の側温窓や光デバイスの基板、などに利用される透光性セラミックスの製造方法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

セラミックスは、原料の結晶性粉体を高温で焼結したものであるため、一般的に不透明である。しかし、アルミナに少量の酸化マグネシウム（以下MgOと称する）を添加し、水素気流中で焼結することによって得られるアルミナは、透光性を示す。

【0003】

透光性アルミナをはじめとする透光性セラミックスは、可視光および赤外線領域である約360nm～800μmの波長領域の光線を透過するものを意味する。

20

【0004】

透光性アルミナは、高温に耐え、ナトリウムの浸食にも強いいため、ナトリウム放電ランプやメタルハライドランプなどの発光管として実用化されている。そして、最近では、半導体製造装置の覗き窓やポート、炉心管、マイクロ透過窓やホルダーなどへの利用が広がっている（非特許文献1）。さらに、光学部品の基板への応用も検討されている。

【0005】

透光性アルミナの一般的な製造方法は、焼結助剤として酸化マグネシウム（MgO）を添加したアルミナ粉末を成形した後、還元雰囲気下、または真空中で、1600～1900の高温で長時間、焼結する。最近では、窒素または空气中雰囲気下での製造も可能とな

30

【0006】

透光性アルミナの製造では、透光性を得るために、製造される結晶粒の粗大化を防止し、結晶粒内および粒界に残留する気孔をなくすることが重要となる。そこで、この気孔をなくすために、例えば、結晶の粒径や焼結助剤の検討、不純物の抑制、加圧焼結法、熱間静水圧プレス（HIP）処理の導入などが図られている（特許文献1～6）。

【0007】

ところが、特許文献1～6に記載の製造方法は、いずれも高温・高加圧処理を行うため、エネルギーと時間とを要するという問題点を有している。

【0008】

40

そこで、この問題点を解決するために、放電プラズマ焼結法（特許文献7）、マイクロ波焼結法（特許文献8および9）を用いた製造方法が提案されている。

【0009】

【特許文献1】

特開平6-340469（公開日：1994年12月13日）

【0010】

【特許文献2】

特開2000-219570（公開日：2000年8月8日）

【0011】

【特許文献3】

50

特開 2 0 0 1 - 6 4 0 7 5 (公 開 日 : 2 0 0 1 年 3 月 1 3 日)

【 0 0 1 2 】

【 特 許 文 献 4 】

特開平 8 - 3 0 1 6 6 6 (公 開 日 : 1 9 9 6 年 1 1 月 1 9 日)

【 0 0 1 3 】

【 特 許 文 献 5 】

特開 2 0 0 1 - 1 9 9 7 6 1 (公 開 日 : 2 0 0 1 年 7 月 2 4 日)

【 0 0 1 4 】

【 特 許 文 献 6 】

特開 2 0 0 1 - 3 2 2 8 6 6 (公 開 日 : 2 0 0 1 年 1 1 月 2 0 日)

10

【 0 0 1 5 】

【 特 許 文 献 7 】

特開 2 0 0 2 - 3 2 6 8 6 2 (公 開 日 : 2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日)

【 0 0 1 6 】

【 特 許 文 献 8 】

特開平 6 - 3 4 5 5 4 0 (公 開 日 : 1 9 9 4 年 1 2 月 2 0 日)

【 0 0 1 7 】

【 特 許 文 献 9 】

特開昭 6 2 - 1 1 6 7 0 3 (公 開 日 : 1 9 8 7 年 5 月 2 8 日)

20

【 0 0 1 8 】

【 非 特 許 文 献 1 】

Fine Ceramics Report 13, 8, p216-218 (1995).

【 0 0 1 9 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

ところが、特許文献 7 に記載の製造方法では、焼結体の形状を変化させるために、高圧および高電圧が必要となる。すなわち、焼結体の形状を任意に変化させることが困難である。このため、この製造方法は、工業的に不利である。

【 0 0 2 0 】

また、特許文献 8 および 9 に記載の製造方法では、誘電加熱または誘導加熱によって大きな誘電率または渦電流を利用して、マイクロ波焼結を行っている。このため、これらの製造方法では、焼結を行うための大容量の電圧および電流が必要となる。このため、これらの製造方法も、工業的に不利である。

30

【 0 0 2 1 】

このように、透光性の優れた透光性セラミックスを、工業的に製造する方法は、未だ確立されていない。

【 0 0 2 2 】

本発明の目的は、高温加熱工程を不要とし、工業的に有利な、簡便な透光性セラミックスの製造方法を提供することにある。より詳細には、焼結体における気孔の除去、特に、粒内の気孔を極小化することが可能な透光性セラミックスの製造方法を提供することにある。

40

【 0 0 2 3 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

透光性セラミックスの透過率を上げるためには、不純物を除去して、散乱を少なくする必要がある。このためには、できるだけ屈折率を小さくし、格子欠陥による吸収帯の発生を抑えると共に、気孔、粒界相の発生、粒子成長を抑える必要がある。

【 0 0 2 4 】

具体的には、優れた透光性セラミックスを製造するためには、焼結工程によって得られる焼結体の不純物を減少させる、粒内および粒界の気孔を消失または極小化する、結晶粒の異常成長を抑制して材料の品質を均一化する、焼結体を高密度化する、などの対応をとることが考えられる。

50

【 0 0 2 5 】

そこで、本発明者等は、主に、粒内および粒界の気孔を極小化することに着目し、透光性セラミックスの製造方法について鋭意に検討した。その結果、所定以上の密度に成形したセラミックス原料の成形体を、マイクロ波プラズマによって焼結することにより、得られる焼結体が透光性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 2 6 】

すなわち、本発明の透光性セラミックスの製造方法は、セラミックス原料とする密度 5 0 % 以上の成形体に成形する成形工程と、上記成形体をマイクロ波プラズマ焼結法によって焼結する焼結工程とを含んでいること特徴としている。

【 0 0 2 7 】

上記の発明によれば、成形工程で密度 5 0 % 以上のセラミックス原料の成形体を形成した後、焼結工程でマイクロ波プラズマによって、その成形体を焼結し、焼結体が得られる。これにより、焼結体の相対密度は、9 9 % 以上となり、高純度の焼結体が得られる。さらに、焼結体の粒内および粒界に存在する気孔の大部分を除去できる。それゆえ、透光性の高い透光性セラミックスを製造することができる。

【 0 0 2 8 】

ここで、上記「マイクロ波プラズマ焼結法」とは、マイクロ波によって発生させたプラズマによって焼結する方法である。より詳細には、マイクロ波（すなわち波長が μm の電磁波（周波数では 3 0 0 M H z ~ 3 0 0 G H z ））を、ガス（例えば、窒素、水素、酸素、アルゴン、空気など）に印加・作用させることにより、そのガスをプラズマ化し、プラズマ炎中に粉末成形体を導入して焼結させる方法である。この方法は、後述するマイクロ波焼結では不可能な、誘電率の小さい物質も含め、全ての物質に適用可能であるという利点がある。

【 0 0 2 9 】

一方、マイクロ波プラズマ焼結法は、以下に示す類似の焼結法とは異なる。

【 0 0 3 0 】

特許文献 7 における「放電プラズマ（放電焼結）焼結法」は、試料を加圧して、交流アーク放電中に曝して、原料を焼結する方法である。しかし、この方法は、電気伝導性のある物質にしか適用できず、加圧力装置や危険な高電圧を必要とする。

【 0 0 3 1 】

特許文献 8 における「マイクロ波焼結法」とは、電子レンジによる水の加熱と同じ原理による加熱を利用する方法である。すなわち、誘電損率の大きな物質に、マイクロ波を印加して、加熱焼結する方法である。また、特許文献 8 における「マイクロ波焼結」は、誘電加熱による誘電率を利用する、または誘導加熱による過電流を利用して、原料を焼結する方法である。しかし、この方法は、誘電損率の大きな物質にしか適用できない。

【 0 0 3 2 】

さらに、特許文献 8 には、得られた焼結体が透光性を示すことは記載も示唆もない。よって、この方法では、緻密焼結体が得られていると考えるのが妥当である。また、特許文献 8 では、焼結の途中でプラズマを止め、マイクロ波（誘電）加熱を併用している。

【 0 0 3 3 】

また、「マイクロ波（間接）加熱焼結法」とは、誘電損率の大きな高融点物質で作った容器内に、焼結体試料を設置し、マイクロ波加熱によりこの容器を加熱することにより、容器内の試料を間接的に加熱し、焼結する方法である。この方法は、物質の誘電損率にかかわらず全物質に適用可能であるが、熱効率と容器からの汚染が問題となる。

【 0 0 3 4 】

このように、本発明の焼結方法は、従来の焼結法とは異なった、マイクロ波プラズマ焼結法である。そして、この焼結法によって得られた焼結体が、透光性を示すことは、これまで知られていない全く新しい方法である。また、この方法は、誘電損率にかかわらず、全ての物質の焼結が可能である。さらに、この方法は、簡単な装置で行うことができ、操作も容易である。加えて、焼結体の高純度処理が可能であり、効率的に気孔を除去できる。

10

20

30

40

50

したがって、製造工程が非常に簡便であり、焼結時間も短時間で行うことができる。

【0035】

以上のように、本発明の透光性セラミックスの製造方法は、簡便かつ短時間で透光性セラミックスを製造できるので、工業的製法に適用する上で、極めて有利である。

【0036】

上記焼結工程は、マイクロ波により気体をプラズマ化して発生するプラズマ炎中に、成形体を導入することによって行うことができる。

【0037】

これによれば、マイクロ波によって発生させたプラズマ炎中に、セラミックス原料を成形した成形体を導入するのみで焼結工程が可能である。つまり、焼結工程を簡便に行うことができる。さらに、プラズマ炎中で焼結を行うことにより、高速昇温焼結が可能である。したがって、従来のような高温加熱が不要となり、製造工程の簡素化が可能となる。

【0038】

上記焼結工程でプラズマ化される気体は、窒素、酸素、水素、一酸化炭素、不活性ガス、またはこれらの混合気体であることが好ましい。

【0039】

上記の発明によれば、セラミックスの特性に応じてプラズマ化する気体を選択する。例えば、焼結により酸化や窒化しやすいセラミックスの製造には、還元作用を有する水素、一酸化炭素を用いることができる。また、焼結により還元しやすいセラミックスの製造には、窒素、酸素を用いることができる。アルゴンや窒素は、両者に適用可能である。これにより、焼結工程における、焼結体の純度の低下を防止し、透光性の高い透光性セラミックスを製造できる。

【0040】

上記焼結工程は、300nm以上の大きさの気孔の存在率が、1%以下となるように、成形体を焼結することが好ましい。これにより、光の拡散・散乱に關与する気孔の存在が少なくなる。つまり、焼結体の粒内および3重点に存在する気孔による光散乱の影響が低減されるので、より透光性の高い透光性セラミックスが得られる。

【0041】

上記成形工程は、上記セラミックス原料と、粒成長抑制剤および/または成形助剤との混合物を成形することもできる。

【0042】

成形体の焼結条件によっては、成形体の粒子が異常成長し、焼結体の透光性が低下する場合がある。また、セラミックス原料の種類によっては、成形が困難な場合がある。

【0043】

上記の発明によれば、成形工程において、セラミックス原料に、粒成長抑制剤および/または成形助剤が添加される。これにより、焼結による粒子の異常成長を抑制し、成形工程も容易に行うことができる。その結果、粒子の異常成長による焼結体の粒界散乱による透光性の低下を低減し、成形工程において容易に成形体を形成することができる。

【0044】

上記成形工程は、例えば、上記セラミックス原料としてのアルミナ類と、上記粒成長抑制剤としてのマグネシウム化合物との混合物を成形する工程とすることができる。

【0045】

上記の発明によれば、透光性アルミナを製造することができる。したがって、製造した透光性アルミナは、ナトリウム放電ランプなどの高輝度ランプの発光管、半導体製造装置の透過窓、高温設備の側温窓や光デバイスの基板、などに利用することができる。

【0046】

上記成形工程は、一軸加圧成形と冷間等方加圧成形とによって行うことが好ましい。一軸加圧成形では、成形体内に圧力分布差による不均質ができる場合がある。冷間等方加圧成形では、成形体内の不均質を、均質化し、成形体を高密度化することができる。つまり、一軸加圧成形を行った後、冷間等方加圧成形を行うことがより好ましい。このように成形

10

20

30

40

50

工程を多段階で行うことにより、均質な高密度成形体とすることができる。

【 0 0 4 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について、図 1 ~ 図 1 3 に基づいて説明すれば以下の通りである。
なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 4 8 】

本発明の透光性セラミックスの製造方法は、セラミックス原料を、密度が 5 0 % 以上である均質な成形体に成形し、その成形体をマイクロ波プラズマ法によって焼結する方法である。

【 0 0 4 9 】

以下では、透光性アルミナの製造、すなわち、セラミックス原料としてアルミナを例に挙げて説明する。

【 0 0 5 0 】

本発明にかかる透光性アルミナの製造方法は、粉末アルミナを出発原料として、密度 5 0 % 以上の均質な成形体を成形した後、この成形体をマイクロ波プラズマによって焼結する方法である。

【 0 0 5 1 】

この製造方法の主要部は、図 1 に示すように、出発原料を混合・分散する混合分散工程 (S 1)、造粒工程 (S 2)、加圧成形工程 (S 3)、脱脂工程 (S 4)、成形体密度チェック工程 (S 5)、マイクロ波プラズマ焼結工程 (S 6) から構成されている。

【 0 0 5 2 】

混合分散工程 (S 1) は、セラミックス原料としてのアルミナ類と、必要に応じ、後述の添加剤とを混合し、分散する工程である。

【 0 0 5 3 】

セラミックス原料は、製造過程において、セラミックス原料となる前駆物質となる無機または有機化合物を用いることもできる。

【 0 0 5 4 】

例えば、「アルミナ類」とは、主としてアルミナ (Al_2O_3) 意味するが、製造過程、具体的には、マイクロ波プラズマ焼結工程 (S 6) までに、アルミナとなるアルミナ前駆物質をも包含する意味である。このアルミナ前駆物質としては、例えば、アルミニウムの硝酸塩、硫酸塩、塩化物、水酸化物、アルコラートなどのアルミニウムの無機または有機化合物が挙げられる。つまり、アルミナ類は、製造工程中にアルミナとなる化合物であれば特に限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

アルミナ類に不純物が含まれていると、焼結後に得られる焼結体の透光性が著しく低下する。このため、セラミックス原料は、高純度であることが好ましい。後述する実施例で用いた原料のアルミナは、純度が 9 9 . 9 9 % 以上である。

【 0 0 5 6 】

混合分散工程 (S 1) では、セラミックス原料に加えて、例えば、粒成長抑制剤、成形助剤などの添加剤を添加してもよい。なお、粒成長抑制剤は焼結助剤、また、成形助剤はバインダーと換言できる。

【 0 0 5 7 】

粒成長抑制剤としては、製造工程中に酸化物になる化合物であれば特に限定されるものではない。例えば、マグネシウム化合物、元素周期率表の金属元素 3 A 族化合物、4 A 族化合物などから選ばれる 1 種以上を添加することができる。より具体的には、これらの化合物は、酸化物、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、ハロゲン化物などの無機物または有機物が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

例えば、透光性アルミナの製造においては、アルミナ類に、粒成長抑制剤として、少量のマグネシウム化合物またはジルコニウム化合物などを添加することによって、透光性アル

10

20

30

40

50

ミナが得られる。

【 0 0 5 9 】

一方、成形助剤としては、成形後の成形体を加熱によって除去できる化合物であれば特に限定されるものではない。例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルアセタール、各種アクリル系ポリマー、メチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピチラール、ワックス類、多糖類が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

このような粒成長助剤、成形助剤の他にも、例えば、凝集剤、pH調整剤、水などの溶媒、などの添加剤を添加することもできる。添加剤を用いる場合、特に、不純物が含まれていないことが重要となる。焼結体に不純物が存在すると、透過率の減少につながるためである。

10

【 0 0 6 1 】

混合分散工程（S1）は、例えば、超音波分散、ボールミル、ジェットミル、ピンミル、振動ミル、パールミル、サンドミル、ダイノミル、ウルトラピスコミル、アトライター、アニユラミル、などの攪拌ミルによって行われる。なお、混合分散工程（S1）は、乾式、湿式のいずれも可能である。これにより、セラミックス原料に添加剤を添加しても、均一に混合分散できる。

【 0 0 6 2 】

混合分散工程（S1）で得られた原料混合物は、続いて、造粒工程（S2）に移る。

【 0 0 6 3 】

20

造粒工程（S2）は、成形体の密度を向上するために、原料混合物を、実験量的には乳鉢、スプレードライヤーなどにより造粒する。そして、造粒した凝集体粉末の径を整えるために、ふるいなどにかかけ、大きさを揃える。

【 0 0 6 4 】

加圧成形工程（成形工程）（S3）は、原料混合物の成形を行う工程である。成形の方法は、特に限定されるものではないが、1次成形および2次成形といったように、段階的に行うことが好ましい。例えば、1次成形として1軸加圧成形、2次成形として冷間等方加圧成形を行うことが好ましい。具体的には、後述の実施例のように、1軸加圧成形は60 MPaで90秒間行い、冷間等方加圧成形は150メガパスカルで3分間行えばよい。

【 0 0 6 5 】

30

一軸加圧成形の加圧条件は、2～10 MPa、好ましくは4～8 MPaである。また、加圧時間は、30～360秒、好ましくは70～100秒である。

【 0 0 6 6 】

一方、冷間等方加圧成形の加圧条件は、10～300 MPa、好ましくは80～120 MPaである。また、加圧時間は、1～10分、好ましくは1～4分である。

【 0 0 6 7 】

このような条件で、粉末性状によって加圧時間や圧力を変化させて加圧成形工程（S3）を行うことにより、成形体の密度を上げることができる。また、加圧成形工程（S3）を多段階で行うことにより、均質な高密度成形体とすることができる。また、冷間等方加圧成形を繰り返しおこなうことにより、さらに成形体の均質化・高密度化が可能となる。

40

【 0 0 6 8 】

加圧成形工程（成形工程）（S3）において、緻密性、均質性の高い成形体とすることは、最終的な焼結体の微細構造制御の面からも重要な工程である。成形の方法は、例えば、鑄込み成形、可塑成形、加圧成形、またはこれらを組合わせた成形が挙げられる。具体的には、例えば、熱可塑性および熱硬化性有機結合剤を用いる射出成形、有機質結合剤の利用による可塑成形、加圧成形、鑄込み成形、ドクターブレード法などによるテープ成形、冷間等方加圧成形などが挙げられる。これらの成形方法は、原料混合物（セラミックス原料と添加剤の混合粉末）の性状によっては、成形体に要求される緻密で均質という条件を十分に満足させて、製品の形状・寸法など、製品の使用条件に適合する。

【 0 0 6 9 】

50

なお、成形体の形状は、後続のマイクロ波プラズマ焼結工程（Ｓ６）を行うことができれば、特に限定されるものではない。後述の実施例では、成形体を６０ｍｍ×５ｍｍ×１．５ｍｍの四角柱としている。

【００７０】

加圧成形工程（Ｓ３）で成形を終えた成形体は、続いて、脱脂工程（Ｓ４）または成形体密度チェック工程（Ｓ５）を行う。

【００７１】

脱脂工程（Ｓ４）は、混合分散工程（Ｓ１）において、成形助剤などの添加剤を添加した場合に、添加剤を除去するための工程である。例えば、使用した添加剤の沸点以上に加熱して添加剤を除去する。このため、脱脂工程（Ｓ４）の条件は、使用した添加剤の種類によって異なる。例えば、成形助剤としてＰＶＡを使用した場合、脱脂工程（Ｓ４）は、空气中で９００℃、３時間の加熱によって行えばよい。

10

【００７２】

添加剤を除去した成形体は、続いて、成形体密度チェック工程（Ｓ５）を行い、不十分な成形体は取り除くか、混合分散工程（Ｓ１）に戻す。

【００７３】

成形体密度チェック工程（Ｓ５）は、成形体の密度が５０％以上になっていることを確認するための工程である。この密度が、５０％以下であれば再度、混合・分散工程（Ｓ１）を行い、５０％以上のもののみ、後続のマイクロ波プラズマ焼結工程（Ｓ６）を行う。成形体の密度を５０％以上にすることによって、後続する焼結後の焼結体の理論密度が９９％以上となる。

20

【００７４】

成形体の密度の確認は、例えば、寸法と重量測定によって、計算により行うことができる。

【００７５】

密度が５０％以上の成形体は、次に、マイクロ波プラズマ焼結工程（Ｓ６）を行う。

【００７６】

マイクロ波プラズマ焼結工程（Ｓ６）は、マイクロ波により気体をプラズマ化して発生するプラズマ炎中に、成形体を導入することによって、成形体を焼結する工程である。

【００７７】

マイクロ波によってプラズマ化される気体（以下、プラズマガスと称する）は、窒素、酸素、水素、一酸化炭素、不活性ガス（例えばアルゴン）、またはこれら２種以上の混合気体などを用いることができる。プラズマガスは、透光性セラミックスの性質に応じて選択すればよい。例えば、焼結により酸化や窒化しやすいセラミックスの製造には、還元作用を有する水素、一酸化炭素を用いることができる。また、焼結により還元しやすいセラミックスの製造には、窒素、酸素を用いることができる。アルゴンや窒素は、両者に適用可能である。透光性アルミナの製造においては、プラズマガスは、窒素であることが好ましい。

30

【００７８】

マイクロ波プラズマ焼結工程（Ｓ６）の焼結時間は、焼結体の気孔率や粒径に影響を及ぼす。すなわち、焼結が不十分であると、焼結体の粒内および粒界に含まれる気孔を除去しきれない。また、焼結が過剰であると、焼結体の粒径が大きくなる。その結果、いずれも場合も透光性が低くなる。

40

【００７９】

焼結時間、すなわち、プラズマ炎中に成形体を保持する時間は、マイクロ波によってプラズマを発生させる条件によって異なる。例えば、マイクロ波の出力、ガス圧、ガスの流量、などによって異なる。後述する実施例のように、マイクロ波の出力が１～５ｋＷ程度、ガス圧が１～１０ｋＰａ、プラズマガスの流量が１００～２００ＳＣＣＭである場合、焼結時間は、３０分～９０分であることが好ましい。これにより、焼結体の気孔の除去および粒径の制御が可能となる。したがって、焼結時間が短いために焼結体の気孔率が大きく

50

なり、焼結時間が長いために焼結体の粒径が大きくなる傾向を低減できる。その結果、焼結体の透過率（透光性）も高くなり、透光性が低下することなく、短時間で、透光性セラミックスを製造できる。

【0080】

このように、焼結体の気孔率を低くする他にも、焼結体に存在する気孔の大きさを、波長の大きさよりも小さくすることによっても、焼結体の透光性を高くすることが可能となる。このため、マイクロ波プラズマ焼結工程（S6）は、焼結体に残存する300nm以上の気孔の残存率が、1%以下となるように焼結することが好ましい。すなわち、透光率に關与する気孔（光を拡散・散乱する気孔）の存在率を1%以下とすることが好ましい。

【0081】

後述の実施例では、焼結体の気孔率が低いことに加えて、光を拡散・散乱して、透過率の減少に影響する気孔の存在率が低いことによって、焼結体が透光性を示すと考えられる。

【0082】

なお、マイクロ波プラズマ焼結工程（S6）は、常圧条件下、または減圧条件下で行えばよい。また、後述する製造装置のように、マイクロ波を通す石英管内で行うとよい。

【0083】

以上のようにして得られた焼結体を、用途に応じた加工工程を行うことにより、透光性を示す透光性セラミックスが製造される。焼結体の相対密度は、99%を越えており、粒子内に気孔がほとんどなく、焼結時間は短時間である。

【0084】

なお、焼結体の微細構造はSEM（走査型電子顕微鏡）によって、また、焼結体の透過率は分光器によって容易に確認することができる。

【0085】

以上のように、本発明の透光性セラミックスの製造方法は、密度が50%以上の成形体のみ、プラズマ炎中で焼結を行うことによって、焼結体の粒内および3重点の気孔を99%以上除去するものである。この方法では、プラズマ炎中で焼結を行うことによって、密度が50%以上のセラミックス原料の成形体から緻密焼結体が形成され、さらに焼結を続けることによって、透明焼結体が形成される。この透明焼結体は、焼結によって得られる緻密焼結体の微細構造がさらに制御され、高純度化されている。したがって、透明焼結体は、焼結が完全に行われて理論密度に到達し、機械的・電氣的物性が向上しており、機能性が高い。

【0086】

次に、マイクロ波プラズマ焼結装置について説明する。

【0087】

図2は、マイクロ波プラズマ焼結装置の概略図である。マイクロ波発生装置aから発生したマイクロ波は、導波管b、アイソレーターc、導波管b、キャビティ（別名アプリアクター）fの順に伝送される。マイクロ波発生装置に直接接続されている導波管bには、入射および反射電力を測定するためのパワーモニターeが備えられている。アイソレーターcには反射電力が発振機（マイクロ波発生装置）に戻らないようにし、反射電力を小さくするためのE-Hチューナdが備えられている。

【0088】

石英管gは、キャビティfを貫通している。また、石英管gの内部は、真空ポンプ4によって、真空が保持される。石英管g内の真空度は、駆動モータ2および減圧弁3によって調節する。さらに、石英管gには、プラズマガス（図2では窒素）が、流量計1でガス量を調節しながら導入される。マイクロ波プラズマ焼結は、石英管g内で行う。

【0089】

図3を用いて、石英管gで行うマイクロ波プラズマ焼結について説明する。

【0090】

図3は、図2におけるキャビティfと石英管gの縦断面図である。マイクロ波発生装置a（図2）から発生されたマイクロ波は、石英管gを貫通する。石英管gに導入されたプラ

10

20

30

40

50

ズマガス（例えば、窒素）は、このマイクロ波によって、プラズマ化される。石英管 g における、プラズマ炎が部材番号 7 で示される。マイクロ波プラズマ焼結は、試料 5 をこのプラズマ炎 7 に導入し保持することによって行う。これにより、プラズマ炎 7 中で、試料 5 を焼結することができる。

【 0 0 9 1 】

試料 5 は、前述の成形体密度チェック工程（S 5）で確認した、密度 50 % 以上の成形体である。また、均一に焼結を行うために、B N - ホルダー 6 によって試料 5 を回転させることが好ましい。なお、図 3 では、石英管 g の幅は 30 mm である。

【 0 0 9 2 】

このように、図 2 のマイクロ波プラズマ焼結装置によれば、簡単な構成で、透光性セラミックスを製造することができる。

10

【 0 0 9 3 】

ところで、物質の禁制帯幅が光のエネルギーより大きければ、光が着色吸収されずにその物質を通過する。さらに、多結晶体内で、光が拡散・散乱されなければ光は透過する。例えば、ガラス、単結晶、がその例である。物質の微細構造が複雑な多結晶であると、その物質に入射した入射光は、多結晶体内で拡散・散乱する。その結果、入射光よりも出射光が著しく小さくなり、光が物質を透過しない。入射光は、粒内および粒界に存在する気孔、不純物、粒界第 2 相（second phase）、によっても拡散・散乱され、透過率の低下の原因となる。

【 0 0 9 4 】

20

本発明の透光性セラミックスの製造方法によって製造される透光性セラミックスは、粒内および粒界の気孔がほとんど除去されている。

【 0 0 9 5 】

なお、上記の説明では、透光性アルミナの製造を例に挙げて説明したが、これに限定されるものではなく、その他の透光性セラミックスの製造も可能である。その他の透光性セラミックスとしては、例えば、 AlN 、 MgO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 ThO_2 、 CaO 、 Dy_2O_3 、 BeO 、 HoO_3 、 ZrO_2 、 Er_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ 、 Tm_2O_3 、 $LiAl_5O_6$ 、 Sc_2O_3 、 CaF_2 、 $GaAs$ 、 $PLZT$ 、 $(Pb, Bi)(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3)$ 、 $(Pb, Ba)(Zr, Ti)O_3$ 、アロン、 $GaAs$ 、 $CdTe$ 、 ZnS 、ヒドロキシアパタイト、 YAG 、 YLF 、 CaF_2 などが挙げら

30

【 0 0 9 6 】

以上のように、本発明の透光性セラミックスの製造方法によれば、焼結体の相対密度は、99 % 以上となり、高純度の焼結体を得られる。さらに、焼結体の粒内および粒界に存在する気孔の 99 % 以上を除去できる。すなわち、粒子の粒界はもちろん、結晶粒内の脱ガスもできるので、透光性の高い透光性セラミックスを製造する工業的製法として非常に有利である。

【 0 0 9 7 】

また、得られた透光性セラミックスは、成形が容易であるため、任意の形状に成形しやすい。例えば、基板や坩堝形状、焼成用坩堝、耐熱ピーカーなど種々の形状に成形した透光性セラミックを提供できる。

40

【 0 0 9 8 】

また、マイクロ波によって発生させたプラズマ炎中に、セラミックス原料を成形した成形体を導入するのみで焼結工程が可能である。つまり、焼結工程を簡便に行うことができる。

【 0 0 9 9 】

本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。

【 0 1 0 0 】

【 実施例 】

50

〔実施例１〕

粉末アルミナ（住友化学工業（株）製、スミコランダムＡＡ－０４、平均粒径０．３μｍ、純度９９．９９％のアルミナに０．５ｗｔ％（５００ｐｐｍ）の酸化マグネシウムを添加した混合粉末）に、バインダーを添加する。次に、この混合物を一軸加圧（６００ｋｇｆ／ｃｍ^２、９０秒）、続いて冷間等方加圧（１０００ｋｇｆ／ｃｍ^２、３分）して成形体とする。次に、この成形体を加熱（９００℃、３分、空气中）して、バインダーを除去する。このバインダーが除去された成形体のうち、密度が５０％以上のもののみ、マイクロ波プラズマ焼結を行う。

【０１０１】

マイクロ波プラズマ焼結は、まず、マイクロ波を導入して窒素ガスを励起しプラズマを作成する。そして、このプラズマ中に成形体を数十分間保持して焼結する。

10

【０１０２】

このようにして得られた焼結体の特性を、ＳＥＭによる微細構造解析、アルキメデス法による密度測定、分光器による透過率を測定することによって行った。

【０１０３】

〔実験条件〕

マイクロ波プラズマ焼結は、図２のマイクロ波プラズマ焼結装置を用いた。詳細な条件は、以下の通りである。マイクロ波：２．４５ＧＨｚ、マイクロ波発振出力：２．１ｋＷ、プラズマガス：窒素、プラズマガス流量（流量計１）：１００ＳＣＣＭ、ガス圧：２～１０ｋＰａ、石英管ｇへの挿入速度：６ｃｍ／ｍｉｎ、試料の回転速度（ＢＮホルダー６）：４０ｒ．ｐ．ｍ．、焼結時間：３～９０分、で行った。なお、石英管ｇの内部を、真空引き後、プラズマガス（窒素）を導入して、上記ガス圧力、ガス流量のもとでプラズマを発生させ、試料をプラズマ内に導入した。

20

【０１０４】

〔透過率の測定〕

焼結体の透過率の測定は、焼結体を０．５ｍｍの厚さに研磨し、図１１に示すような装置で行った。すなわち、Ｘｅランプ８からの光を、レンズ対９を介して試料１０に入射し、試料１０からスリット１１を通して光ファイバ１２に出射された出射光を分光器で測定することによって行った。具体的には、スリット幅：２．５ｍｍ、光ファイバ束：２ｍｍ、スキャン速度３０ｎｍ／ｍｉｎ、分解能：０．３ｎｍのインライン透過率測定を行った。

30

【０１０５】

透過率は、下記式（１）に示すＬａｍｂｅｒｔ－Ｂｅｅｒの法則にしたがって求めた。

【０１０６】

$$I / I_0 = (1 - R)^2 \exp(-\mu t) \quad (1)$$

ここで、 I / I_0 は透過率、 t はサンプルの厚さ、 R は反射率、 μ は物質の吸収係数を示す。吸収係数 μ は、下記（２）式で示される。

【０１０７】

$$\mu = \alpha + S_p + S_b \quad (2)$$

ここで、 α は電子遷移の特性吸収、 S_p は不均質構造による散乱、 S_b は光学異方性による散乱を示す。

40

【０１０８】

〔実験結果〕

実験結果を図４～図１３に示す。

【０１０９】

図４は、焼結時間と焼結体の相対密度との関係を示すグラフである。このように、保持時間（すなわち、焼結時間）を１分以上とすれば、焼結後の焼結体の相対密度が９９％以上となる。

【０１１０】

図５および図６は、焼結体のＳＥＭ画像である。図５および図６において、焼結時間は、（ａ）は３分、（ｂ）は３０分、（ｃ）は６０分、（ｄ）は９０分である。このように、

50

焼結時間と共に、粒界に存在する気孔が減少しているのが確認される。

【0111】

図7は、焼結時間と焼結体の平均粒子径との関係を示すグラフである。このように、焼結時間と共に焼結体の平均粒子径は大きくなるのが確認される。

【0112】

図8は、厚さ0.5mmの焼結体における、波長と透過率との関係を示すグラフである。このように、試料番号2（焼結時間が60分）および試料番号4（焼結時間が90分）共に、比較例（A1N（市販品））よりも高い透過率を示した。特に、試料番号4が高い透過率を示した。

【0113】

図9は、焼結時間の異なる厚さ0.5mmの焼結体を示す図である。図9において、焼結時間は、（1）では30分、（2）では60分、（3）では90分である。このように、焼結時間が長くなるにつれ、透光性が向上することが確認された。

【0114】

また、図10は、図9で最も透光性の高かった焼結時間が90分の焼結体（試料番号4）と、市販品のA1Nとの透光性を比較した図である。図10（a）は、試料番号4のみ、図10（b）は、試料番号4とA1Nとを並べた図である。このように、本実施例で得られる焼結体は、市販品よりも高い透光性を示すことが確認された。

【0115】

図12は、焼結体のIRスペクトルを示している。このように、焼結体は波数1800 cm^{-1} （波長5～6 μm ）付近で最大となる。

焼結時間の短い試料番号1では、透過率が低い、焼結時間の長い試料番号3および4では、焼結時間と共に透過率も上昇している。

【0116】

なお、図13における気孔率は、透過率に影響を与える気孔と与えない気孔とを示しているため、気孔率が1%以上となっている。

【0117】

以上の結果から、マイクロ波プラズマ焼結によって、透過率が上昇することが確認された。これは、焼結体の気孔率の減少によって、光の反射・散乱が低減されたためであると考えられる。

【0118】

【発明の効果】

以上のように、本発明の透光性セラミックスの製造方法は、密度が50%以上のセラミックス原料を主成分とする均質な成形体を、マイクロ波プラズマ焼結法によって焼結する方法である。

【0119】

これにより、結晶粒の成長制御、粒界制御、および焼結体の結晶粒内および粒界の気孔を効率的に除去でき、純度の高い透光性セラミックスを、簡便にしかも短時間で製造することができるという効果を奏する。本製造方法は、従来のような高温加熱工程が不要であり、透光性セラミックスの工業化に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる透光性セラミックスの製造工程を示すフローチャートである。

【図2】本発明にかかる透光性セラミックスの製造装置の概略構成を示す図である。

【図3】図2におけるキャビティと石英管との縦断面図である。

【図4】本実施例における焼結時間と焼結体の相対密度との関係を示すグラフである。

【図5】本実施例における焼結体のSEM画像を示す図であり、図5（a）は焼結時間3分、図5（b）は30分、図5（c）は60分、図5（d）は90分である。

【図6】本実施例における焼結体のSEM画像を示す図であり、図6（a）は焼結時間3分、図6（b）は30分、図6（c）は60分、図6（d）は90分である。

【図7】本実施例における焼結時間と焼結体の平均粒子径との関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 8】本実施例における焼結体の、波長と透過率との関係を示すグラフである。

【図 9】本実施例における焼結時間の異なる焼結体の透光性を示す図である。

【図 10】本実施例における焼結体と市販品との透光性を比較する図であり、図 10 (a) は本実施例の試料番号 4 (焼結時間 9 0 分) のみを示し、図 10 (b) は試料番号 4 と市販品 (A 1 N) とを示す図である。

【図 11】本実施例における透過率を測定する装置の概略構成を示す図である。

【図 12】本実施例における焼結体の I R スペクトルであり、図 12 (a) は試料番号 1 (焼結時間 3 分)、図 12 (b) は試料番号 3 (焼結時間 6 0 分)、図 12 (c) は試料番号 4 (焼結時間 9 0 分) である。

【図 13】本実施例における実験条件および実験結果を示す図である。

10

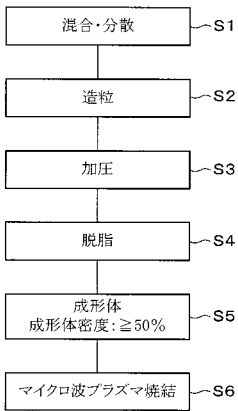
【符号の説明】

- a マイクロ波発生装置
- b 導波管
- c アイソレーター
- d E - H チューナ
- e パワーモニター
- f キャビティ
- g 石英管
- 1 流量計
- 2 駆動モータ
- 3 減圧弁
- 4 真空ポンプ
- 5 試料
- 6 B N ホルダー
- 7 プラズマ炎
- 8 X e ランプ
- 9 レンズ対
- 10 試料
- 11 スリット
- 12 光ファイバ

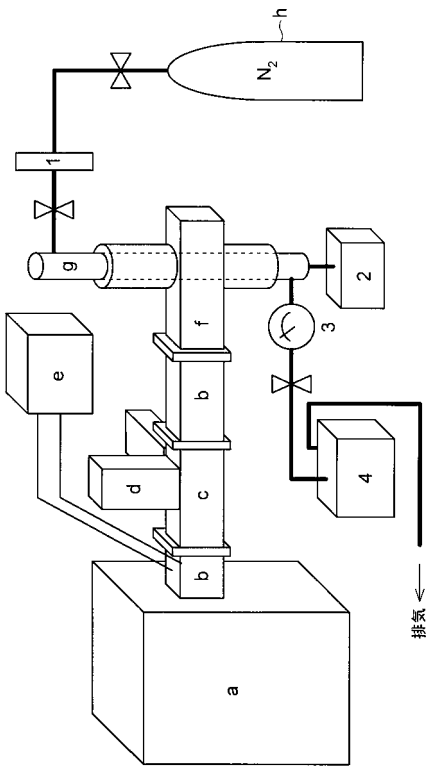
20

30

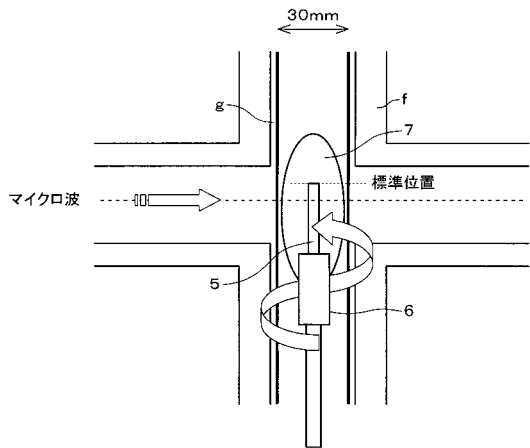
【図 1】



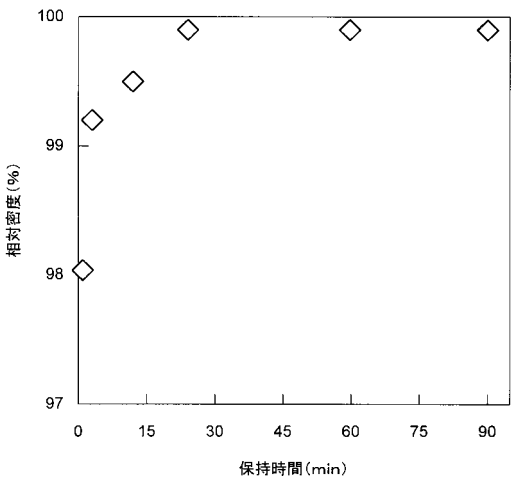
【図 2】



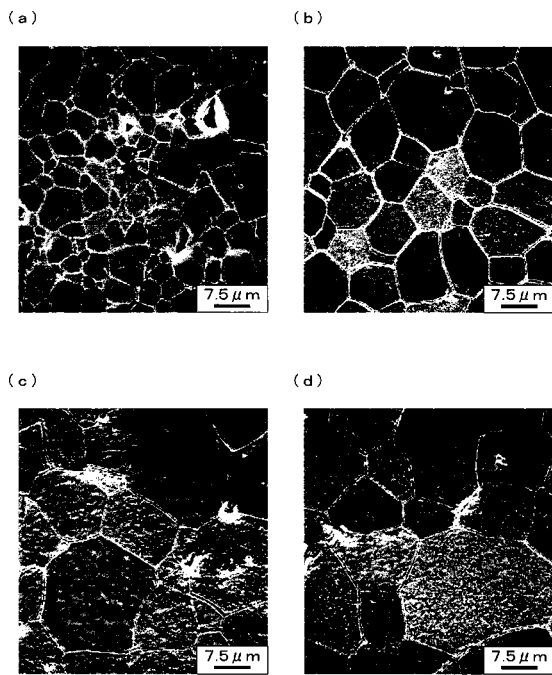
【図 3】



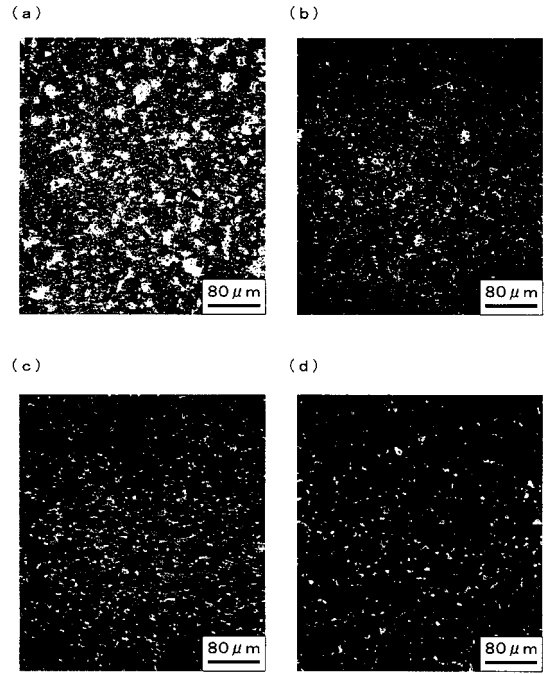
【図 4】



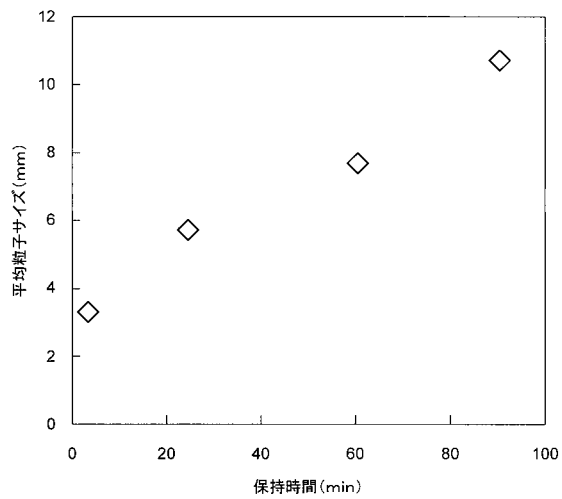
【図 5】



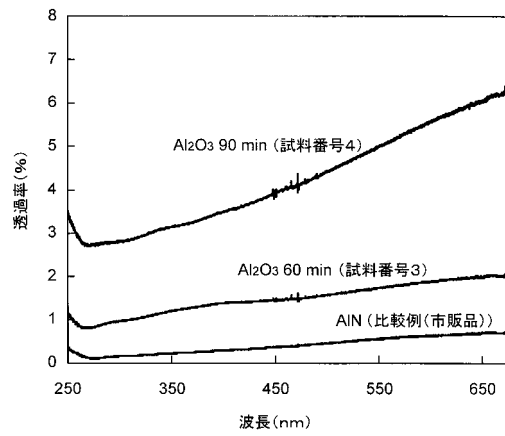
【図 6】



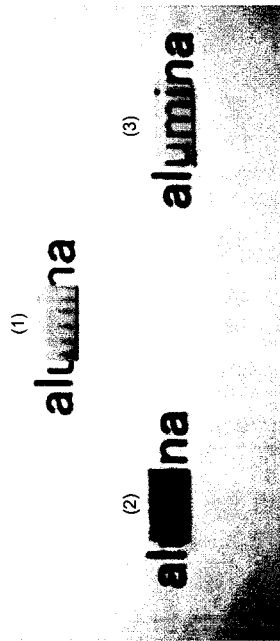
【図 7】



【図 8】

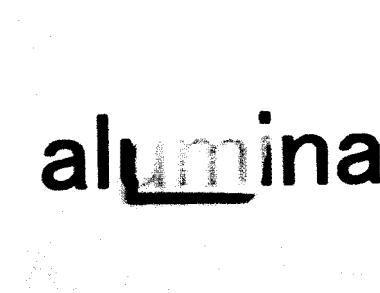


【図 9】

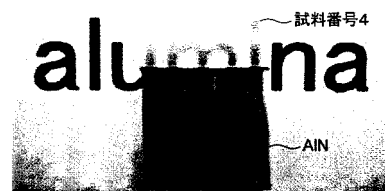


【図 10】

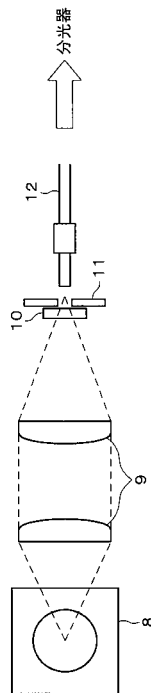
(a)



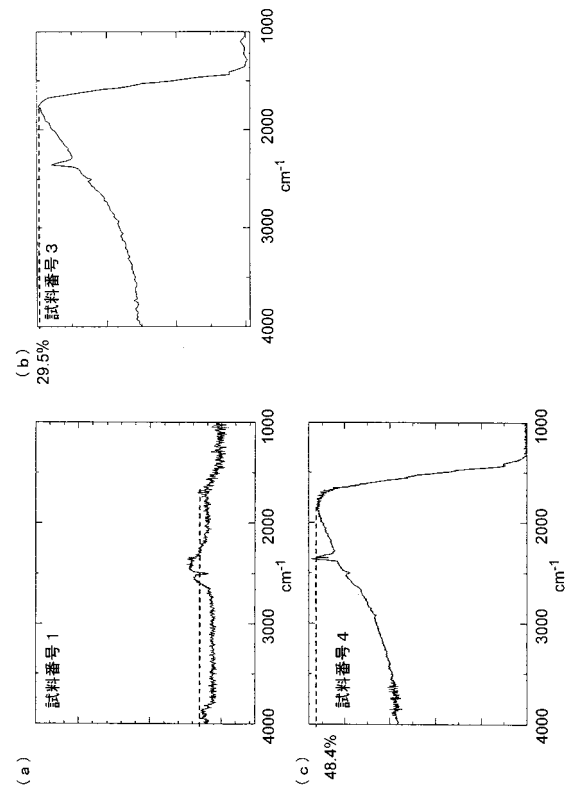
(b)



【図 11】



【図 12】



試料番号	原料・添加剤	出力 (kW)	ガス圧 (kPa)	流量 (SCCM)	保持時間 (分)	相対密度	気孔率	粒径 (μm)	透過率 (IR 1800 cm^{-1})
1	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	4	100	3	>99%	8.46%	3298	1.5%
2	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	4	100	30	>99%	2.17%	6287	60.7%
3	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	4	100	60	>99%	2.05%	7697	29.5%
4	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	4	100	90	>99%	1.35%	10584	48.4%
5	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	2	100	60	>99%		66814	54.3%
6	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	4	100	60	>99%		76969	29.5%
7	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	8	100	60	>99%		147945	59.3%
8	AA04 MgO-0.05wt%	2.1	10	100	60	>99%		182732	51.7%
9	AA04 MgO-0.05wt%	1.4	4	100	30	>99%		84191	77.0%
10	AA04 MgO-0.05wt%	2.8	4	100	30	>99%		79299	29.3%
比較例	AIN								32.2%

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 3 4 5 5 4 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 8 7 7 6 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 6 4 0 7 5 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 1 6 7 0 3 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 2 5 9 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 2 6 8 6 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 0 2 8 6 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C04B 35/00-35/84