

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7578866号
(P7578866)

(45)発行日 令和6年11月6日(2024.11.6)

(24)登録日 令和6年10月28日(2024.10.28)

(51)国際特許分類	F I
C 0 4 B 35/486 (2006.01)	C 0 4 B 35/486
C 0 4 B 35/64 (2006.01)	C 0 4 B 35/64
A 6 1 C 7/14 (2006.01)	A 6 1 C 7/14
A 6 1 C 13/083 (2006.01)	A 6 1 C 13/083
A 6 1 K 6/818(2020.01)	A 6 1 K 6/818

請求項の数 13 (全23頁)

(21)出願番号	特願2024-552097(P2024-552097)	(73)特許権者	000162205 共立マテリアル株式会社 愛知県名古屋市港区築三町2丁目4番地
(86)(22)出願日	令和6年5月23日(2024.5.23)	(74)代理人	100117606 弁理士 安部 誠
(86)国際出願番号	PCT/JP2024/018979	(72)発明者	川合 瑛 日本国愛知県名古屋市港区築三町2丁目4番地 共立マテリアル株式会社内
審査請求日	令和6年8月30日(2024.8.30)	審査官	田中 永一
(31)優先権主張番号	特願2023-91593(P2023-91593)		
(32)優先日	令和5年6月2日(2023.6.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジルコニア焼結体とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジルコニア焼結体の製造方法であって、以下の工程：

ジルコニアと、イットリア及び/又はイッテルピアとを含む成形体であって、ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を100mol%としたとき、イットリアとイッテルピアとの合計割合が3mol%以上4mol%未満である成形体を準備する成形体準備工程；

前記成形体を800 以上1200 以下で加熱する第1加熱工程；

前記第1加熱工程を経た前記成形体をマイクロ波加熱により1600 以上2000 以下で加熱する第2加熱工程；および

前記第2加熱工程を経た前記成形体を100 /min以上の速さで1300 まで降温する冷却工程；

を包含する、ジルコニア焼結体の製造方法。

【請求項2】

前記マイクロ波加熱の加熱方式が、マルチモードである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記第2加熱工程において、前記マイクロ波加熱を酸化雰囲気下で実施する、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記第2加熱工程において、前記マイクロ波加熱を酸素濃度が30vol%以上100

v o l % 以下の雰囲気下で実施する、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記第 2 加熱工程において、SiC サセブタを前記成形体の所定の方向の両側から挟むように配置する、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記成形体準備工程において、ジルコニアを有する顆粒を含む材料を成形して前記成形体を準備する、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 7】

ジルコニアと、イットリア及び/又はイッテルピアとを含むジルコニア焼結体であって、ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を 100 mol % としたとき、イ
10

ットリアとイッテルピアとの合計割合は 3 mol % 以上 4 mol % 未満であり、結晶相の全体を 100 質量 % としたとき、単位格子の c / a 軸長比が 1.0068 以上 1.010 未満の範囲内にある結晶相の割合が 10 質量 % 以上である、ジルコニア焼結体。

【請求項 8】

結晶相の全体を 100 質量 % としたとき、単位格子の c / a 軸長比が 1.007 以上 1.010 未満の範囲内にある結晶相の割合が 10 質量 % 以上である、請求項 7 に記載のジルコニア焼結体。

【請求項 9】

134 の熱水中に 6 時間浸漬させた後の単斜晶の割合が 10 % 以下である、請求項 7
20

【請求項 10】

結晶相の全体を 100 質量 % としたとき、単位格子の c / a 軸長比が、1 以上 1.0055 未満の範囲内にある結晶相の割合が 20 質量 % 以下である、請求項 7 に記載のジルコニア焼結体。

【請求項 11】

厚さ 1 mm の試験片の厚さ方向における D65 光源に対する全光線透過率が 44 % 以上である、請求項 7 に記載のジルコニア焼結体。

【請求項 12】

請求項 7 ~ 11 のいずれか一項に記載のジルコニア焼結体を含む、歯科材料。
30

【請求項 13】

義歯、義歯ミルブランク、または歯科矯正ブラケットである、請求項 12 に記載の歯科材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ジルコニア焼結体とその製造方法に関する。なお、本出願は 2023 年 6 月 2 日に出願された日本国特許出願第 2023 - 091593 号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

【背景技術】

【0002】

安定化剤としてイットリア (Y_2O_3) 等の希土類元素を少量固溶させたジルコニア焼結体 (以下「部分安定化ジルコニア焼結体」ともいう) は、安定化剤を含まないジルコニア焼結体に比べて強度、靱性等の機械的特性が向上する傾向にある。そのため、部分安定化ジルコニア焼結体は、切断工具、ベアリング、分散・粉碎機等の機械構造用材料、歯科材料等の生体材料等に利用されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、安定化剤として 4.0 mol % を超え 6.5 mol % 以下のイットリアとを含む透光性ジルコニア焼結体が開示されている。また、特許文献 2 および 3 には、ジルコニア焼結体の焼結温度を少なくとも 1350 以下とすることで、耐水熱
50

劣化性に優れたジルコニア焼結体が実現されることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】日本国特許出願公開第2015-143178号

【文献】日本国特許出願公開第2014-12627号

【文献】日本国特許出願公開第2014-218421号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、部分安定化ジルコニア焼結体に含まれる安定化剤の含有量を調整することで、ジルコニア焼結体の機械的特性を調整することができる。例えば、安定化剤の含有量を低くすると、曲げ強度、破壊靱性等の機械的特性が向上する傾向にある。しかしながら、このような部分安定化ジルコニア焼結体では、耐水熱劣化性および透光性が低下する傾向にある。

【0006】

本開示では、透光性および耐水熱劣化性に優れたジルコニア焼結体を実現する技術を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を実現するべく、本発明者が検討したところ、所定の割合でイットリア及び/又はイッテルピア(Yb_2O_3)を有する部分安定化ジルコニアの成形体をマイクロ波加熱により焼結させ、その後1300 まで急速に冷却することにより、透光性および耐水熱劣化性に優れたジルコニア焼結体が見出された。かかるジルコニア焼結体の結晶相の解析によれば、ジルコニア焼結体が単位格子のc/a軸長比が1.0055以上1.010未満の範囲内にある結晶相を有していることが見出された。

【0008】

本開示により、ジルコニア焼結体の製造方法が提供される。かかるジルコニア焼結体の製造方法は、ジルコニアと、イットリア及び/又はイッテルピアとを含む成形体であって、ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を100mol%としたとき、イットリアとイッテルピアとの合計割合が3mol%以上4mol%未満である成形体を準備する成形体準備工程と、上記成形体を800 以上1200 以下で加熱する第1加熱工程と、上記第1加熱工程を経た上記成形体をマイクロ波加熱により1600 以上2000 以下で加熱する第2加熱工程と、上記第2加熱工程を経た上記成形体を50 /min以上の速さで1300 まで降温する冷却工程とを包含する。

かかる製造方法によれば、透光性および耐水熱劣化性に優れたジルコニア焼結体を製造することができる。

【0009】

いくつかの好ましい態様では、上記マイクロ波加熱の加熱方式が、マルチモードである。これにより、プラズマの発生を抑制しながら加熱することができる。この結果、ジルコニア焼結体の割れの発生が抑制され、透光性および耐水熱劣化性により優れたジルコニア焼結体を製造することができる。

【0010】

いくつかの好ましい態様では、上記第2加熱工程において、上記マイクロ波加熱を酸化雰囲気下で実施する。これにより、ジルコニア焼結体が黒ずむことが抑制され、透光性および耐水熱劣化性に優れ、かつ、審美性にも優れたジルコニア焼結体を製造することができる。

【0011】

いくつかの好ましい態様では、上記第2加熱工程において、上記マイクロ波加熱を酸素濃度が30vol%以上100vol%以下の雰囲気下で実施する。これにより、ジルコ

10

20

30

40

50

ニア焼結体が黒ずむのを効果的に抑制することができるため、より審美性に優れ、かつ、透光性および耐水熱劣化性に優れたジルコニア焼結体を製造することができる。

【0012】

いくつかの好ましい態様では、上記第2加熱工程において、SiCサセプタを上記成形体の所定の方向の両側から挟むように配置する。これにより、成形体の内部の焼結をより好適に進行させることができるため、透光性および耐水熱劣化性により優れたジルコニア焼結体を製造することができる。

【0013】

いくつかの好ましい態様では、上記成形体準備工程において、ジルコニアを有する顆粒を含む材料を成形して上記成形体を準備する。これにより、成形体の形状安定性が向上し、取扱性や作業性が向上し得る。

10

【0014】

また、本開示によりジルコニア焼結体が提供される。このジルコニア焼結体は、ジルコニアと、イットリア及び/又はイッテルピアとを含み、ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を100mol%としたとき、イットリアとイッテルピアとの合計割合は3mol%以上4mol%未満であり、結晶相の全体を100質量%としたとき、単位格子のc/a軸長比が1.0055以上1.010未満の範囲内にある結晶相の割合が10質量%以上である。かかる構成のジルコニア焼結体では、優れた透光性および耐水熱劣化性が実現されている。

【0015】

なお、本明細書において、ジルコニア焼結体の単位格子のc/a軸長比及びその割合は、ジルコニア焼結体のX線回折パターンのプロファイルを解析プログラムとしてRIETAN-FPを用いたリートベルト解析することによって得ることができる。

20

【0016】

いくつかの好ましい態様では、結晶相の全体を100質量%としたとき、単位格子のc/a軸長比が1.007以上1.010未満の範囲内にある結晶相の割合が10質量%以上である。これにより、耐水熱劣化性がより向上する。

【0017】

いくつかの態様では、134の熱水中に6時間浸漬させた後の単斜晶の割合が10%以下である。ここで開示されるジルコニア焼結体は、このような優れた耐水熱劣化性を有し得る。

30

【0018】

いくつかの態様では、結晶相の全体を100質量%としたとき、単位格子のc/a軸長比が、1以上1.0055未満の範囲内にある結晶相の割合が20質量%以下である。かかる構成によれば、結晶相がより均質になるため、より優れた透光性および耐水熱劣化性が実現され得る。

【0019】

いくつかの態様では、厚さ1mmの試験片の厚さ方向におけるD65光源に対する全光線透過率が44%以上である。

【0020】

また、本開示により、ここで開示されるジルコニア焼結体を含む歯科材料が提供される。かかる歯科材料は、例えば、義歯、義歯ミルブランク、または歯科矯正ブラケットとして使用することができる。ここで開示されるジルコニア焼結体は、透光性および耐水熱劣化性に優れているため、歯科材料に適している。

40

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】一態様におけるジルコニア焼結体の製造方法の概要を示すフローチャートである。

【図2】成形体（仮焼結体）をマイクロ波加熱する方法の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

50

以下、ここで開示される技術のいくつかの実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項（例えば、マイクロ波加熱の温度）以外の事柄であって本技術の実施に必要な事柄は、本明細書により教示されている技術内容と、当該分野における当業者の一般的な技術常識とに基づいて理解することができる。ここで開示される技術の内容は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。なお、本明細書において、数値範囲を「A～B（ここでA、Bは任意の数値）」と記載している場合は、「A以上B以下」を意味すると共に、「Aを超えてB未満」、「Aを超えてB以下」、および「A以上B未満」の意味を包含する。

【0023】

ここで開示されるジルコニア焼結体は、少なくともジルコニア（ ZrO_2 ）を含む。また、ここで開示されるジルコニア焼結体は、イットリア（ Y_2O_3 ）およびイッテルピア（ Yb_2O_3 ）のうち少なくとも一方を含んでいる。即ち、ここで開示されるジルコニア焼結体は、イットリアとイッテルピアとの両方を含む態様、イットリアを含み、イッテルピアを含まない態様、または、イッテルピアを含み、イットリアを含まない態様であり得る。ここで開示されるジルコニア焼結体は、ジルコニアを主成分として含む。ここで、「ジルコニアを主成分として含む」とは、ジルコニア焼結体を構成する化合物のうち、ジルコニアが占める割合が最も多いことを意味する。ジルコニア焼結体全体を100質量%としたとき、ジルコニアが占める割合は、例えば70質量%以上であって、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。ジルコニアの割合が高いことで、ジルコニア焼結体の強度、韌性、耐水熱劣化性等が向上し得る。

【0024】

ジルコニア焼結体に含まれるイットリア及び/又はイッテルピアは、例えば、ジルコニアに部分的に固溶した部分安定化ジルコニアの一部（所謂、安定化剤）として含まれ得る。部分安定化ジルコニアは、室温下において単斜晶の割合が抑制されるため、強度、韌性等の機械的特性が向上し得る。また、単斜晶の割合が抑制されることで、ジルコニア焼結体を構成する結晶相のばらつきが抑制されるため、透光性が向上し得る。

【0025】

ところで、一般に、部分安定化ジルコニアの安定化剤の割合を低くすると、機械的特性が向上する一方で、結晶相の安定性が低下する傾向にある。結晶相の安定性が低い場合には、正方晶から単斜晶への相転移が生じやすく、透光性が低下する。また、単斜晶の割合が増加すると、耐水熱劣化性が低下する傾向にある。そのため、安定化剤の割合が低い部分安定化ジルコニアにおいて、透光性および耐水熱劣化性を向上させることが望まれる。

【0026】

ここで開示されるジルコニア焼結体は、安定化剤として含まれるイットリア及び/又はイッテルピアの割合が比較的lowであるが、優れた透光性及び耐水熱劣化性を有している。ジルコニア焼結体に含まれるジルコニアとイットリアとイッテルピアとの合計を100mol%としたとき、イットリアとイッテルピアとの合計割合は、例えば、4.2mol%以下、4mol%以下、4mol%未満、または3.9mol%以下であり得る。このように、イットリア及び/又はイッテルピアの合計割合が低いにも関わらず、優れた透光性及び耐水熱劣化性が実現される。また、イットリアとイッテルピアとの合計割合の下限値は、例えば3mol%以上、3.1mol%以上、3.3mol%以上、または3.5mol%以上であり得る。これにより、結晶相を安定化することができる。

なお、「イットリアとイッテルピアとの合計割合」とは、イットリアまたはイッテルピアの割合が0mol%の場合（即ち、ジルコニア焼結体がイットリアまたはイッテルピアを含まない場合）も含むものとする。即ち、イットリアを含み、イッテルピアを含まない態様において、イットリアの割合は上記合計割合の範囲と同じである。また、イッテルピアを含み、イットリアを含まない態様において、イッテルピアの割合は上記合計割合の範囲と同じである。

【0027】

ジルコニア焼結体がイットリアとイッテルピアの両方を有する場合、イットリアの割合

がイッテルピアよりも多くてもよく、イットリアの割合がイッテルピアよりも少なくてもよい。

なお、イットリア及びノ又はイッテルピアは、全てがジルコニアに固溶していてもよく、ジルコニアに固溶していない未固溶の状態のものを含んでいてもよい。

【0028】

いくつかの態様において、ジルコニア焼結体は、さらにアルミナ (Al_2O_3) を含む。アルミナを含むジルコニア焼結体では、異常粒成長が抑制されるため、ジルコニア焼結体の強度および透光性を向上し得る。また、耐低温劣化特性が向上し得るため、ジルコニア焼結体の強度および透光性を長期にわたり保持することができ得る。一方で、アルミナは、焼結体内部で不純物として残留し光散乱因子として働くためアルミナ含有量は高すぎない方がよい。そのため、アルミナの含有量は、ジルコニア焼結体全体を100質量%としたとき、例えば、0.15質量%以下であるとしてよく、0.125質量%以下、0.1質量%以下、または0.05質量%以下であり得る。

10

【0029】

また、ジルコニア焼結体は、ここで開示される技術の効果が著しく損なわれない範囲で、従来公知の着色剤を含み得る。着色剤としては、例えば、遷移金属元素やランタノイド系希土類元素等が挙げられる。このような元素としては、例えば、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、ニオブ、プラセオジウム、ネオジウム、ユーロピウム、ガドリニウム、エルビウム等が挙げられる。着色剤は、例えば、ジルコニア焼結体全体に対して2質量%以下であるとよく、1質量%以下、または0.5質量%以下であり得る。

20

【0030】

また、ジルコニア焼結体は、不可避免的に混入し得る元素を含み得る。例えば、ハフニウム、マグネシウム、ケイ素、チタン等が挙げられる。これらの元素の合計の含有量は、ジルコニア焼結体全体に対して、酸化物換算で2.5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下がより好ましく、例えば1.8質量%以下であるとよい。

【0031】

図1は、一態様におけるジルコニア焼結体の製造方法を示すフローチャートである。いくつかの態様において、ジルコニア焼結体の製造方法は、ジルコニアとイットリア及びノ又はイッテルピアとを含む成形体(ワーク)を準備する成形体準備工程S10と、成形体を加熱する第1加熱工程S20と、第1加熱工程S20を経た成形体(以下、「仮焼結体」ともいう)をマイクロ波加熱により加熱する第2加熱工程S30と、第2加熱工程を経た成形体を降温する冷却工程S40とを包含し得る。

30

【0032】

<成形体準備工程S10>

成形体準備工程S10は、成形体を構成する材料(以下、「成形体材料」ともいう)を準備すること(以下「成形体材料準備工程」ともいう)と、成形体材料を成形すること(以下「成形工程」ともいう)とを包含し得る。

【0033】

成形体材料準備工程では、まず、ジルコニア原料を準備する。ジルコニア原料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジルコニウム塩またはその水和物を用いることができる。ジルコニウム塩としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0034】

次に、ジルコニア原料の水溶液を準備し、加水分解反応を行うことで、ジルコニアゾルを調製する。加水分解反応は、かかる水溶液にアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニア水溶液等を添加して行うことができる。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができ、アルカリ土類金属水酸化物としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等を用いることができる。

50

【 0 0 3 5 】

次に、加水分解により得られたジルコニアゾル ($ZrO_2 \cdot nH_2O$) に、イットリア及び/又はイッテルピア、若しくはその原料を混合する。イットリアの原料としては、焼成によりイットリアとなり得るイットリウム含有化合物である。イットリウム含有化合物としては、塩化イットリウム、硝酸イットリウム等が例示される。イッテルピアの原料としては、焼成によりイッテルピアとなり得るイッテルビウム含有化合物であってもよい。イッテルビウム含有化合物としては、塩化イッテルビウム、硝酸イッテルビウム等が例示される。

【 0 0 3 6 】

上記ジルコニアゾルに、イットリア及び/又はイッテルピアを混合する場合には、混合するイットリア及び/又はイッテルピアの割合は、上述したジルコニア焼結体におけるイットリアとイッテルピアとの合計割合と同様であってよい。ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を $100 \text{ mol} \%$ としたときに、例えば $3 \text{ mol} \%$ 以上、 $3.1 \text{ mol} \%$ 以上、 $3.3 \text{ mol} \%$ 以上、または $3.5 \text{ mol} \%$ 以上であり得る。また、イットリアとイッテルピアとの合計割合は、例えば、 $4.2 \text{ mol} \%$ 以下、 $4 \text{ mol} \%$ 以下、 $4 \text{ mol} \%$ 未満、または $3.9 \text{ mol} \%$ 以下であり得る。

【 0 0 3 7 】

また、上記ジルコニアゾルにイットリア原料及び/又はイッテルピア原料を混合する場合には、これら原料を焼成して得られるイットリア及び/又はイッテルピアの量が、上述のイットリア及び/又はイッテルピアの割合の範囲となるようにすればよい。例えば、イットリア原料として塩化イットリウム (YCl_3) $X \text{ mol}$ (X は正の数) を用いた場合には、イットリア (Y_2O_3) を $0.5 X \text{ mol}$ 得ることができるため、イットリアそのものを混合するときと比較して、2 倍の物質質量となるように塩化イットリウムを混合すればよい。

【 0 0 3 8 】

次に、イットリア及び/又はイッテルピア、若しくはその原料を添加したジルコニアゾルを乾燥することで、各原料が均質に分散された乾燥粉末を得ることができ得る。乾燥方法は特に限定されるものではなく、例えば、自然乾燥、送風乾燥、熱風乾燥、加熱炉等を利用した加熱による乾燥、真空乾燥、吸引乾燥、凍結乾燥等を適宜選択することができる。

【 0 0 3 9 】

乾燥して得られた粉末を仮焼することで、イットリア及び/又はイッテルピア部分安定化ジルコニアを含む仮焼粉末を得ることができる。仮焼温度は、特に限定されるものではないが、例えば、 $800 \sim 1200$ 、好ましくは $1000 \sim 1200$ とすることができる。なお、かかる仮焼により、イットリア原料はイットリアへと酸化され、イッテルピア原料はイッテルピアへと酸化され得る。仮焼のための加熱装置は、従来公知の加熱装置を用いることができ、加熱装置としては、例えば、電気炉、マッフル炉、トンネル式加熱炉、マイクロ波焼成炉等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

仮焼粉末は、様々な形状および粒径を有する粒子を含むため、粉碎することが好ましい。粉碎方法は特に限定されず、例えば、公知の粉碎装置 (例えばボールミル等) により粉碎することができる。ボールミルとしては、例えば、直径 $0.1 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$ 程度のジルコニアボールを用いることが好ましい。

また、粉碎後の粉末は、所望の粒径に選別することが好ましい。例えば、メッシュ篩により所望の粒径のジルコニア粉末を得ることができ、メッシュの目開きの大きさは所望の粒径に合わせて適宜選択すればよい。

【 0 0 4 1 】

成形体材料として用いられるジルコニア粉末の好ましい平均粒径は、例えば、 $100 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ であって、 $150 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ がより好ましい。かかる範囲の平均粒径であれば、焼結性が高く、強度および透光性が向上し得る。なお、本明細書において、「平均粒径」とは、レーザー回折・光散乱法により測定された体積基準の粒度分布におい

10

20

30

40

50

て、微粒子側から累積50%に相当する粒径(D₅₀)のことをいう。かかる測定には、例えば、粒子径分布測定装置LA950V2(株式会社堀場製作所製)を用いることができる。

【0042】

上記のように製造されたジルコニア粉末は、主にイットリア及び/又はイッテルピア部分安定化ジルコニア粒子を含んでいる。かかるジルコニア粉末中のイットリア及び/又はイッテルピア部分安定化ジルコニア粒子の割合は、50個数%以上であって、60個数%以上が好ましく、70個数%以上、80個数%以上、90個数%以上、95個数%以上であり得る。なお、ジルコニア粉末は、完全安定化ジルコニアを含んでいてもよい。また、ジルコニア粉末は、イットリア及び/又はイッテルピアが固溶していないジルコニア粒子

10

【0043】

このようにして、成形体材料としてのジルコニア粉末を得ることができるが、成形体材料は、このようなジルコニア粉末に限定されるものではない。

【0044】

いくつかの態様において、上記ジルコニア粉末にアルミニウム化合物を混合してもよい。アルミニウム化合物は、第1加熱工程S20及び/又は第2加熱工程S30の加熱によりアルミナへと酸化され得る。そのため、アルミニウム化合物の混合量は、該アルミニウム化合物に含まれるアルミニウムが全てアルミナに酸化されると仮定し、上述のジルコニア焼結体におけるアルミナの含有量となるように決定すればよい。アルミニウム化合物としては、アルミナ粉末、アルミナゾル、水和アルミナ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等を用いることができる。なお、ジルコニア粉末と、アルミニウム化合物とを水等の溶媒に分散させたスラリーとしてもよい。スラリーとした場合には、スラリーを乾燥させることでアルミニウム化合物が好適に分散したジルコニア粉末を得ることができる。

20

【0045】

アルミニウム化合物の平均粒径は、ジルコニア粉末と同程度、または、それよりも小さいことが好ましい。特に限定されるものではないが、アルミニウム化合物の平均粒径は、例えば、300nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、150nm以下、100nm以下(例えば20nm~50nm)であってよい。これにより、アルミニウム化合物がジルコニア粉末中へ好適に分散させることができる。そのため、ジルコニア焼結体により均一にアルミナを分布させることができ、好適にジルコニア焼結体の異常粒成長を抑制することができる。

30

【0046】

また、いくつかの態様において、成形体材料は顆粒を含む。顆粒状の成形体材料の平均粒径は、例えば、10 μ m~100 μ mであって、20 μ m~90 μ m、または40 μ m~80 μ mであり得る。成型体材料が顆粒を含むことにより、形状安定性が向上し、取扱性や作業性が向上し得る。加えて、成形時の残留応力が緩和されることでマイクロ波加熱時の粉体粗密差に起因したホットスポットの発生が抑制され得る。また、ここで開示される製造方法では、マイクロ波による加熱によってジルコニアを焼結させるため、粉末よりも平均粒径の大きい顆粒であっても、顆粒内部まで好適に加熱することができる。

40

【0047】

顆粒状の成形体材料の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ジルコニア粉末を噴霧乾燥(スプレードライ)させることにより製造することができる。なお、かかるジルコニア粉末はアルミニウム化合物が含まれていてもよく、さらに、バインダを含み得る。噴霧乾燥では、ジルコニア粉末と、分散媒(例えば水)とを混合してスラリーを調製し、当該スラリーを液滴上に噴霧して乾燥させることで、顆粒状の成形体材料を得ることができる。

【0048】

50

バインダとしては、後述する第1加熱工程または第2加熱工程の加熱温度により燃え抜ける成分であるとよい。バインダとしては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アミン系樹脂、アルキド系樹脂、セルロース系高分子などが挙げられる。なかでも、アクリル系樹脂を含むことが好ましい。アクリル系樹脂を含むことにより、ジルコニア粉末同士の接着性が高まり、ジルコニア顆粒を好適に製造することができる。また、成形された成形体の形状安定性が高まり、成形体を安定的に保持することができる。アクリル系樹脂としては、アルキル(メタ)アクリレートの主モノマー(単量体全体の50質量%以上を占める成分)として含む重合体や、かかる主モノマーと当該主モノマーに共重合性を有する副モノマーとを含む重合体が挙げられる。なお、本明細書において「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートを意味する用語である。

10

【0049】

バインダの量が多すぎる場合には、バインダが燃え抜けた後、ジルコニア焼結体に空隙が生じやすくなる場合がある。ジルコニア焼結体に空隙が生じると耐水熱劣化性が低下し得る。また、空隙により光が屈折し易くなり、透光性が低下し得る。そのため、バインダの含有量は、噴霧乾燥に用いる粉末全体を100質量%としたとき、例えば、10質量%以下であるとよく、好ましくは5質量%以下である。また、バインダの量が少なすぎると、バインダの効果が不十分となり得る。そのため、バインダの含有量は、例えば、0.5質量%以上であるとよく、1質量%以上であり得る。

【0050】

次に、成形工程について説明する。成形体材料を成形する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、加圧成形、射出成形、押出成形、鋳込成形等を採用することができる。加圧成形としては、例えば、冷間静水圧加圧成形(Cold Isostatic Pressing: CIP)、熱間静水圧加圧成形(Hot Isostatic Pressing: HIP)等が好ましく採用される。CIPまたはHIPによれば、均質性が高く、高密度な成形体(成形体)を製造できる。

20

【0051】

<第1加熱工程S20>

第1加熱工程S20では、成形体を加熱することで成形体を仮焼結し、仮焼結体を得る。かかる加熱により、成形体中に含まれ得る水分、バインダ、不純物等の成分を除去することができる。また、仮焼結により、成形体中に存在し得る空隙を低減させることができるため、高温かつ高速の加熱による焼結において生じ得るクラックを好適に防止することができる。仮焼結は、例えば、800~1200、好ましくは1000~1100の加熱温度で実施することができる。仮焼結の時間は、成形体の形状、大きさ、組成等により変動し得るため、適宜調整すればよいが、例えば、1.5時間~5時間であってよく、2時間~4時間であり得る。成形体の加熱は、公知方法によって行うことができ、例えば、マッフル炉、電気炉、マイクロ波焼成炉等の加熱装置を用いることができる。

30

【0052】

成形体の形状は特に限定されず、例えば、板状、円盤状、直方体状、立方体状、柱状等であってよい。

【0053】

第1加熱工程S20の加熱における昇温速度は、特に限定されるものではないが、例えば、800に達するまでを100/h~250/h、所定温度(例えば、1000~1200)に達するまでを50/h~150/hとすることができる。これにより、急激な焼結を防止し、クラックの発生を抑制することができる。

40

【0054】

<第2加熱工程S30>

第2加熱工程S30では、第1加熱工程S20を経た成形体(仮焼結体)をマイクロ波加熱により焼結させ、焼結物を得る。マイクロ波加熱を行うことで、仮焼結体の内部側を迅速に加熱することができるため、仮焼結体の表面側の焼結の進行と内部側の焼結の進行との差が小さくなり、ジルコニア焼結体の内部の空隙をより低減することができる。以下

50

、図を参照しながら第2加熱工程S30の一実施形態について説明する。なお、マイクロ波加熱の方法は以下の例に限定されるものではない。

【0055】

図2は、仮焼結体をマイクロ波加熱する方法の一例を示す模式図である。なお、図2における寸法関係(長さ、幅、厚みなど)は実際の寸法関係を反映するものではない。上、下、左、右の向きは、図中、U、D、L、Rの矢印でそれぞれ表されている。ここで、上、下、左、右の向きは、説明の便宜上定められているに過ぎず、設置形態を限定するものではない。

【0056】

図2に示すように、マイクロ波加熱装置10は、隔壁12と、加熱空間14とを有している。加熱空間14には、断熱容器20が設置され、断熱容器20の收容空間22にはサセプタ40と、仮焼結体50とが收容されている。また、断熱容器20の收容空間22は、ガス供給機30が接続されている。放射温度計60は、マイクロ波加熱装置10の外側の離れた位置に設置されている。

10

【0057】

マイクロ波加熱装置10は、隔壁12に囲まれた加熱空間14を有している。加熱空間14は、マイクロ波加熱する対象物を收容する空間である。図示していないが、加熱空間14の側壁、天井及び/又は底壁は、マイクロ波照射部を有しており、加熱空間14に收容された対象物にマイクロ波を照射し、加熱することができる。なお、マイクロ波は、従来マイクロ波加熱に使用されている周波数を有していればよく、例えば、周波数0.3GHz~3GHz(例えば2.45GHz)のマイクロ波を利用することができる。

20

【0058】

隔壁12はマイクロ波加熱装置10の加熱空間14と外部とを断熱しており、市販されているマイクロ波装置を使用することができる。また、断熱性を高める観点から、隔壁12の加熱空間14側に断熱材を裏張りしてもよい。

【0059】

隔壁12には、加熱空間14内の対象物の温度を測定するための貫通孔16が設けられている。貫通孔16は、加熱空間14とマイクロ波加熱装置10の外部をつなぐように貫通している。

このような構成を有するマイクロ波加熱装置10としては、例えば、四国計測工業株式会社製の μ -Reactor EXや μ -Reactor Mx等を用いることができる。

30

【0060】

断熱容器20は、内部にサセプタ40と仮焼結体50とを收容可能な收容空間22を有している。また、図2に示すように、この実施形態では、断熱容器20は、收容空間22とガス供給機30とを接続するためのガス導入孔24と、收容空間22と加熱空間14とを連通するガス排出孔26と、收容空間22内の被加熱物の温度を測定するための貫通孔28とを有している。この実施形態では、断熱容器20は直方体状の箱型容器であるが、その形状は特に限定されず、例えば、円筒状、角柱状等であってよい。また、図示していないが、この実施形態では、断熱容器20は、蓋部分と、ケース部分に分離可能なように設計されており、收容空間22に被加熱物を容易に出し入れ可能なように設計されている。断熱容器20の材質は、例えば、アルミナシリカファイバー等のセラミックファイバーを採用することができる。

40

【0061】

ガス導入孔24は、收容空間22と加熱空間14とを連通する貫通孔であり、ガス供給機30と接続されたポンプ32が挿通できるように設計されている。これにより、收容空間22に所望のガスを供給し、收容空間22内の雰囲気制御することができる。

【0062】

ガス排出孔26は、收容空間22と加熱空間14とを連通する貫通孔であり、收容空間22が密閉されないように設計されている。これにより、仮焼結体50の焼成に進行に伴い、收容空間22の酸素が消費され、收容空間22が還元雰囲気になるのを防ぐことがで

50

きる。また、ガス排出孔 26 は、ガス導入孔 24 から供給されるガスが収容空間 22 に滞留するのを防止することができる。なお、図 2 では、ガス排出孔 26 は 1 つ設けられているが、複数（2 つ以上）設けられていてもよい。また、この実施形態では、ガス排出孔 26 は、ガス導入孔 24 が設けられた壁と対向する壁に設けられているが、ガス排出孔 26 の位置は特に限定されない。ガス排出孔 26 の直径は、特に限定されるものではないが、例えば、5 mm ~ 50 mm 程度、また例えば、5 mm ~ 20 mm 程度とすることができる。

【0063】

図 2 に示すように、この実施形態では、断熱容器 20 の上側に、収容空間 22 と加熱空間 14 とを連通する貫通孔 28 が設けられている。また、ここでは、貫通孔 28 とマイクロ波加熱装置 10 の貫通孔 16 とが直線上に並ぶように配置されている。これにより、マイクロ波加熱装置 10 の外部に設置された放射温度計 60 によって収容空間 22 に配置された被加熱物の温度を測定することができる。貫通孔 28 は、放射温度計 60 によって被加熱物の温度を測定できる大きさで設けられればよい。特に限定されるものではないが、例えば、貫通孔 28 の直径は 5 mm ~ 10 mm 程度とすることができる。なお、この実施形態では、ガス排出孔 26 と貫通孔 28 とがそれぞれ設けられているが、一つの貫通孔であっても、上述したガス排出孔 26 と貫通孔 28 の両者の機能を発揮し得るため、どちらか一方だけが設けられた構成であってもよい。

10

【0064】

ガス供給機 30 は、ポンプ 32 を介して断熱容器 20 の収容空間 22 に所望のガスを供給し、収容空間 22 の雰囲気調整することができる。ガス供給機 30 は、所望のガスに合わせて適宜変更され得るものであり、市販されているガス供給機（例えば、酸素供給機）を特に制限なく使用できる。なお、収容空間 22 を大気雰囲気下に調整する場合には、ガス供給機 30 として送風機等を採用してもよい。

20

【0065】

仮焼結体 50 の焼成に伴い、仮焼結体 50 の周囲の酸素濃度が低下すると、仮焼結体 50 に含まれるジルコニアが還元される場合がある。これにより、ジルコニア焼結体が黒ずみ、審美性が損なわれ得る。そのため、マイクロ波加熱は、酸化雰囲気下で実施されることが好ましい。酸化雰囲気としては、例えば、大気雰囲気や、大気雰囲気よりも酸素濃度が高い雰囲気が挙げられる。特に、酸素濃度が 30 vol % 以上であることが好ましく、例えば、50 vol % 以上、70 vol % 以上であり得る。このような酸化雰囲気下であれば、ジルコニア焼結体の黒ずみをより抑制することができる。なお、雰囲気中の酸素濃度の上限は特に制限されるものではなく、酸素濃度を 100 vol % 以下とすることができるが、酸素濃度が高すぎると、酸素プラズマによる異常加熱が生じる場合がある。そのため、酸素濃度は、例えば、95 vol % 以下が好ましく、90 vol % 以下がより好ましい。なお、このような酸化雰囲気への制御は、少なくとも仮焼結体 50 が設置されている断熱容器 20 の収容空間 22 で実施されればよい。

30

【0066】

また、仮焼結体 50 の焼成中は、上記酸化雰囲気へ制御するため、大気または上記酸素濃度を含むガスを収容空間 22（詳細には、仮焼結体 50）へ供給し続けることが好ましい。これにより、焼成に伴う収容空間 22 の雰囲気の変動（例えば酸素濃度が低下する等）を抑制することができる。また、図 2 中に矢印で示されるように、ガス供給機 30 から供給されるガスは、収容空間 22 へ流入した後、ガス排出孔 26 及び / 又は貫通孔 28 から排出される。このような酸素フロー環境を仮焼結体 50 の周囲に形成することで、酸素プラズマによる異常加熱の発生を抑制することができる。

40

【0067】

サセプタ 40 は、マイクロ波のエネルギーを効率よく熱エネルギーに変換することで、マイクロ波加熱の効率を高めることができる加熱補助部材である。具体的には、サセプタ 40 は、マイクロ波を吸収することで仮焼結体 50 よりも素早く高温になるため、熱伝導により仮焼結体 50 の昇温を補助することができる。仮焼結体 50 は、高温に達すると、仮焼結体 50 自身がマイクロ波を吸収し易くなり、マイクロ波吸収体として振舞うことが

50

できるようになる。仮焼結体 50 がマイクロ波を吸収し易くなると、マイクロ波加熱によって仮焼結体 50 の内部加熱機構が促進され易くなる。これにより、仮焼結体 50 の内部の焼結が促進され、内部に空隙が残り難くなり、強度と透光性に優れたジルコニア焼結体を製造することができ得る。

【0068】

仮焼結体 50 をより短時間で昇温する観点から、マイクロ波加熱前に仮焼結体 50 を所定の方向の両側から挟む位置にサセプタ 40 を配置することが好ましい。例えば、サセプタ 40 を仮焼結体 50 の鉛直方向（上下方向）の両側（即ち、上側と下側）に配置する態様、または、仮焼結体 50 の水平方向の少なくとも一方向の両側に配置する態様等が挙げられる。これにより、仮焼結体 50 の所定方向の両側の表面がサセプタ 40 によって加熱されるため、より短時間で仮焼結体 50 のマイクロ波吸収効率を高めることができる。この結果、マイクロ波加熱による仮焼結体 50 の内部加熱がより短時間で実現され得るため、ジルコニア焼結体内部の空隙をより低減することができる。なお、配置されるサセプタ 40 は、典型的には、仮焼結体 50 の表面に接するように配置されるが、サセプタ 40 と仮焼結体 50 の表面との間に隙間があってもよい。かかる隙間は、特に限定されるものではないが、例えば、好ましくは 3 mm 以下、より好ましくは 2 mm 以下、さらに好ましくは 1 mm 以下である。

10

【0069】

また、仮焼結体 50 はサセプタ 40 によって密閉されていないことが好ましい。これにより、マイクロ波がサセプタ 40 に阻害されることなく仮焼結体 50 へ直接吸収され易くなる。そのため、サセプタが仮焼結体を完全に被包している場合（例えば閉鎖式の箱型のサセプタの内部に仮焼結体を設置する場合）よりも、仮焼結体の内部加熱をより低温域から誘起することができる。この結果、表面からの熱伝導に起因した焼結様態と比較して、ジルコニア焼結体の内部に残留してしまう気孔が低減することができる。また、仮焼結体 50 がサセプタ 40 によって密閉されていないことで、仮焼結体 50 の周囲の酸素が消費されて還元雰囲気になるのを防ぐことができる。

20

【0070】

また、仮焼結体 50 において、サセプタ 40 が配置される所定の方向とは異なる少なくとも一方向の両側にサセプタ 40 が設置されていない（開放されている）ことが好ましい。これにより、さらにマイクロ波が仮焼結体 50 へ直接吸収され易くなり、内部加熱をより低温域から且つより均質に誘起することができる。また、サセプタ 40 が設置されない一方向が設けられることで、ガス供給機 30 から供給されるガスの流れ（フロー）の中に仮焼結体 50 を配置できるため、仮焼結体 50 の周囲の雰囲気より好適に制御することができる。

30

【0071】

この実施形態では、図 2 に示すように、仮焼結体 50 が、2 枚の板状のサセプタ 40 によって上下方向から挟持されており、仮焼結体 50 の水平方向はサセプタ 40 によって覆われていない。かかる構成では、仮焼結体 50 の水平方向のいずれにもサセプタ 40 が配置されていないため、特に、マイクロ波が仮焼結体 50 へ吸収され易くなり、内部の空隙が低減されたジルコニア焼結体を製造し易くなる。

40

【0072】

サセプタ 40 としては、炭化ケイ素（SiC）を主成分とする SiC サセプタが好ましく採用される。ここで、「SiC を主成分とする」とは、サセプタ 40 を構成する化合物において、SiC が 50 質量% 以上を占めるものをいう。SiC サセプタとしては、例えば、単結晶 SiC、再結晶 SiC、反応焼結 SiC、窒化物結合 SiC、酸化物結合 SiC、炭化ケイ素繊維等が挙げられる。また、マイクロ波吸収効率を高める観点から、このなかでも比較的気孔率の高い材料である、再結晶 SiC、炭化ケイ素繊維を好ましく用いることができる。また、このなかでも再結晶 SiC は耐熱性に優れているため、再結晶 SiC を特に好ましく用いることができる。さらに、再結晶 SiC においても、緻密な再結晶 SiC ではマイクロ波吸収効率が低下する場合があるため、再結晶 SiC の気孔率は、

50

例えば10%～90%であるとよく、好ましくは10%～30%である。なお、気孔率は、従来公知の方法で測定することができ、例えば、水銀圧入法によって測定することができる。

【0073】

サセプタ40が板状である場合、1枚あたりの厚みは、例えば1mm～4mmであることが好ましく、2mm～3mmがより好ましい。サセプタ40が薄すぎると、サセプタの強度が下がり得る。また、サセプタ40が厚すぎると、サセプタ40が加熱され難く、昇温速度が遅くなり得る。そのため、上記厚みの範囲であれば、サセプタ40の強度と、サセプタ40の昇温速度の両者のバランスが好適となる。これにより、より好適にジルコニア焼結体の内部の空隙を低減することができる。

10

【0074】

図2に示す実施形態では、仮焼結体50の上下にそれぞれ1枚ずつ板状のサセプタ40が配置されているが、板状のサセプタ40の場合、複数(2以上)であれば、その数は特に限定されない。例えば、サセプタ40を仮焼結体50の上側と下側それぞれで2枚以上重ねてもよい。また、仮焼結体50の上側と下側とで異なる枚数のサセプタ40を使用してもよい。

【0075】

なお、本実施形態では、サセプタ40は板状であったが、サセプタ40は仮焼結体50の所定方向の両側に配置されれば特に限定されない。例えば、一对の対向面に貫通孔が設けられた箱型(例えば、六面体形状)のサセプタ、柱体状のサセプタ(例えば、円筒状、角柱状)等が挙げられる。

20

【0076】

放射温度計60は、非接触で対象物の温度を測定することができる。図2に示すように、この実施形態では、放射温度計60は、マイクロ波加熱装置10と離れた位置に設置されており、仮焼結体50の上側のサセプタ40の表面温度を測定している。本明細書において、第2加熱工程S30におけるマイクロ波加熱における加熱温度、および、後述の冷却工程S40で降温速度の算出に用いられる温度は、放射温度計60で計測された温度のことをいう。なお、マイクロ波加熱による温度変化をより正確に測定する観点から、クランプ等によって放射温度計60を所定の位置を固定することが好ましい。放射温度計60としては、例えば、Opttris社製のOPTCTRF1MHSFVFC3センサ(疑似放射率設定1.0)を使用することができる。

30

【0077】

マイクロ波加熱は、例えば、1600以上(例えば1600超)であるとよく、1630以上が好ましく、1650以上がより好ましく、1700以上(例えば、1700超)がさらに好ましく、1720以上が特に好ましい。特にメカニズムが限定されるものではないが、マイクロ波加熱の温度を1600以上の高温に設定することにより、ジルコニア焼結体の内部に生じ得る空隙を抑制した緻密な焼結体が製造される。また、ジルコニア焼結体の結晶相において、結晶相のばらつきが低減され、結晶粒界の不連続性が低減され得る。これにより、ジルコニア焼結体を通過する光が、結晶の界面で反射や屈折し難くなるため、透光性が向上すると推定される。

40

また、特に限定されるものではないが、加熱装置の耐熱性等の観点から、マイクロ波加熱は、例えば、2000以下とするのが適当であり、1900以下、1800以下、1750以下、または1730以下とすることができる。マイクロ波加熱の保持時間は、仮焼結体50の形状、大きさ、組成等によって適宜変更されるが、例えば、1分～20分程度、また例えば1分～10分程度とすることができる。なお、ここでいう保持時間には、上記マイクロ波加熱温度に達するまでの昇温時間を含めないものとする。

【0078】

マイクロ波加熱の加熱方式は、特に限定されず、例えば、シングルモード、マルチモードのどちらも使用することができるが、好ましくはマルチモードが採用される。シングルモードでは、仮焼結体50の配置位置、大きさ等により、仮焼結体50にプラズマが生じ

50

る可能性があり、ジルコニア焼結体に割れが生じる場合がある。一方で、マルチモードでは、加熱空間14内の電磁界の集中が抑制されるため、プラズマが生じにくくなる。これにより、ジルコニア焼結体の割れの発生が抑制され得る。

【0079】

マイクロ波加熱の昇温速度は、仮焼結体の形状、大きさ、組成等によって適宜変更されるため、特に限定されるものではない。例えば、1000 ~ 1100 に達するまでの昇温速度を500 /min ~ 900 /min、好ましくは500 /min ~ 700 /minとすることができる。これにより、ジルコニア焼結体をより短時間で製造できる。その後、1100 ~ 1200 に達するまでは、例えば、昇温速度を10 /min ~ 50 /min、好ましくは15 /min ~ 25 /minとすることができる。これにより、ジルコニアの急激な焼結によるクラックの発生を低減することができ得る。その後、1600 ~ 2000 程度に達するまでは、例えば、昇温速度を40 /min ~ 100 /min、好ましくは40 /min ~ 60 /minとすることができる。これにより、仮焼結体の焼結の進行が適切に制御され、より透光性および耐水熱劣化性に優れたジルコニア焼結体を製造することができ得る。

10

【0080】

仮焼結体50の形状は、特に限定されるものではないが、より均一にマイクロ波による焼結を行う観点から、例えば、円盤状であることが好ましい。仮焼結体50の厚みは、例えば、0.5mm ~ 10mmであることが好ましく、0.5mm ~ 2mmがより好ましい。かかる範囲であれば、仮焼結体50の強度を保ちつつ、効率的にマイクロ波による焼結を実施することができる。また、仮焼結体50の最大径は、例えば、10mm ~ 60mmが好ましく、10mm ~ 20mmがより好ましい。かかる範囲であれば、より均一にマイクロ波による焼結を行うことができる。

20

【0081】

<冷却工程S40>

冷却工程S40では、第2加熱工程S30を経た成形体を1300 まで急速に冷却する。冷却工程S40は、第2加熱工程S30においてマイクロ波加熱された成形体が所定の温度(例えば1600 ~ 2000)まで昇温・保持された後に実施される工程であり、典型的には、マイクロ波加熱から連続的に実施される。このような急速冷却により、ここで開示されるジルコニア焼結体を得ることができる。

30

【0082】

成形体を1300 まで冷却する際の降温速度は、例えば、50 /min以上であって、好ましくは100 /min以上、より好ましくは200 /min以上である。冷却速度が速いほど、耐水熱劣化性を向上させることができる。降温速度の上限は、特に限定されるものではないが、例えば、1000 /min以下、500 /min以下であり得る。冷却方法としては、上述の範囲の降温速度を実現できる限りにおいて特に限定されるものではないが、例えば、マイクロ波照射の制御、自然放冷、送風等が挙げられる。なお、冷却工程S40において、第2加熱工程S30でガス供給機30からの酸素を含むガスの供給を行っていた場合には、当該ガスの供給を続けてもよく、停止してもよい。本発明者の検討によれば、降温中に当該ガスの供給を停止することで、ジルコニア焼結体がより安定して製造され易くなり得る。

40

本明細書において、冷却工程S40における「降温速度」とは、降温が開始した時から1300 に達するまでの平均降温速度のことをいう。

【0083】

上述のとおり、ここで開示される製造方法により、マイクロ波加熱によって成形体を焼結させるため、内部の空隙が少なく、緻密なジルコニア焼結体を得ることができ得る。さらに、マイクロ波加熱を行うことで、マイクロ波加熱装置の加熱空間自体の温度は成形体およびサセプタほど高くないため、上述したような降温速度での急速冷却が可能となり、ジルコニア焼結体の単位格子のc/a軸長比が1.0055以上1.010未満の範囲内にある結晶相の割合を高めることができる。その結果、透光性および耐水熱劣化性に

50

優れたジルコニア焼結体が実現される。

【0084】

優れた透光性および耐水熱劣化性が実現される理由は、特に限定されるものではないが、以下のように推定される。

従来の加熱空間自体が高温となる加熱炉で焼結された成形体では、焼結後の降温速度が緩やかであるため、単位格子の c/a 軸長比が 1.012 超 1.017 以下の範囲内にある結晶相（例えば正方晶）と単位格子の c/a 軸長比が 1 以上 1.0055 未満の範囲内にある結晶相（例えば立方晶）とが混在して存在しており、イットリウム濃度が局部的に偏析する傾向にある。一般に、かかる偏析が起因となり、ジルコニア焼結体の水熱劣化が誘起されると考えられている。その一方で、本技術では、マイクロ波による焼結後に急速冷却を行うことで、イットリウムの偏析が抑制されると推測される。その結果、従来では単位格子の c/a 軸長比が 1 以上 1.0055 未満の範囲内にある結晶相（例えば立方晶）として析出していた相が、単位格子の c/a 軸長比が 1.0055 以上 1.010 未満の範囲内にある結晶相（例えば準安定正方晶）または単位格子の c/a 軸長比が 1.012 超 1.017 以下の範囲内にある結晶相（例えば正方晶）として析出し、従来よりも均質な結晶構造が実現されていると考えられる。均質な結晶構造では、水熱劣化が誘起され難く、結晶界面での光の反射および屈折が抑制される。また、マイクロ波加熱により、空隙が少なく緻密性の高いジルコニア焼結体を実現されるため、水がジルコニア焼結体内部に侵入しづらくなる。以上のことから、ここで開示されるジルコニア焼結体は、優れた透光性および耐水熱劣化性を有すると推測される。

【0085】

ここで開示されるジルコニア焼結体では、結晶相の全体を 100 質量%としたとき、単位格子の c/a 軸長比が 1.0055 以上 1.010 未満の範囲内にある結晶相の割合が、例えば、 10 質量%以上であって、好ましくは 15 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上である。かかる割合の上限は、特に限定されるものではないが、例えば、 50 質量%以下、 40 質量%以下、 30 質量%以下、または 25 質量%以下であり得る。かかる結晶相の割合が 10 質量%以上であれば、透光性および耐水熱劣化性が向上する傾向にある。

【0086】

いくつかの態様において、結晶相の全体を 100 質量%としたとき、単位格子の c/a 軸長比が 1.007 以上 1.010 未満の範囲にある結晶相の割合が、例えば、 10 質量%以上であって、好ましくは 15 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上である。かかる割合の上限は、特に限定されるものではないが、例えば、 50 質量%以下、 40 質量%以下、 30 質量%以下、または 25 質量%以下であり得る。かかる範囲の c/a 軸長比を有することで、耐水熱劣化性がより向上し得る。

【0087】

ここで開示されるジルコニア焼結体では、結晶相の全体を 100 質量%としたとき、単位格子の c/a 軸長比が、 1.0055 以上 1.010 未満の範囲にある結晶相と、 1.012 超 1.017 以下の範囲である結晶相との合計割合が、例えば 75 質量%以上であって、好ましくは 85 質量%以上、より好ましくは 95 質量%以上、特に好ましくは 98 質量%以上、さらには 100 質量%であり得る。かかる割合が高いほど、結晶構造の均質性が向上し得るため、より優れた透光性および耐水熱劣化性が実現される。

【0088】

ここで開示されるジルコニア焼結体では、結晶相の全体を 100 質量%としたとき、単位格子の c/a 軸長比が 1 以上 1.0055 未満の範囲内にある結晶相の割合が、例えば、 25 質量%以下であって、より好ましくは 15 質量%以下、さらに好ましくは 5 質量%以下、特に好ましくは 2 質量%以下、さらには 0 質量%（含まない、または、検出限界以下）であり得る。かかる割合が低いほど、イットリウム及び/又はイッテルビウムの偏析が抑制され、より優れた透光性および耐水熱劣化性が実現され得る。

【0089】

10

20

30

40

50

ここで開示されるジルコニア焼結体では、134の熱水中に6時間浸漬させる水熱劣化試験後の単斜晶の割合が、例えば5%以下であって、好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。なお、水熱劣化試験は、表面を鏡面研磨したジルコニア焼結体を高圧マイクロリアクター（オーエムラボテック社製、MMS500）を用いて134の熱水中に6時間浸漬することで実施することができる。また、単斜晶の割合は、水熱劣化試験後のジルコニア焼結体の研磨面のX線回折パターンを取得することで測定することができる。

【0090】

ここで開示されるジルコニア焼結体の透光性は、例えば、全光線透過率が44%以上であり、好ましくは44.5%以上、より好ましくは45%以上、さらに好ましくは46%以上である。また、特に限定されるものではないが、全光線透過率は、例えば、60%以下であり得る。なお、本明細書において「全光線透過率」とは、厚さ1mmの円盤状の試験片の厚さ方向におけるD65光源に対する全光線透過率のことをいう。

10

【0091】

上述のとおり、ここで開示されるジルコニア焼結体は、優れた透光性と優れた耐水熱劣化性を兼ね備えているため、例えば、歯科材料に好適に用いることができる。歯科材料としては、例えば、前歯用義歯、奥歯用義歯等の義歯、義歯ミルブランク、歯科矯正ブラケット、歯科補綴物、ブリッジ等が挙げられる。

【0092】

以上の通り、ここで開示される技術の具体的な態様として、以下の各項に記載のものが挙げられる。

20

項1：

ジルコニア焼結体の製造方法であって、以下の工程：

ジルコニアと、イットリア及び/又はイッテルピアとを含む成形体であって、ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を100mol%としたとき、イットリアとイッテルピアとの合計割合が3mol%以上4mol%未満である成形体を準備する成形体準備工程；

上記成形体を800以上1200以下で加熱する第1加熱工程；

上記第1加熱工程を経た上記成形体をマイクロ波加熱により1600以上2000以下で加熱する第2加熱工程；および

30

上記第2加熱工程を経た上記成形体を50/min以上の速さで1300まで降温する冷却工程；

を包含する、ジルコニア焼結体の製造方法。

項2：上記マイクロ波加熱の加熱方式が、マルチモードである、項1に記載の製造方法。

項3：上記第2加熱工程において、上記マイクロ波加熱を酸化雰囲気下で実施する、項1または2に記載の製造方法。

項4：上記第2加熱工程において、上記マイクロ波加熱を酸素濃度が30vol%以上100vol%以下の雰囲気下で実施する、項3に記載の製造方法。

項5：上記第2加熱工程において、SiCサセプタを上記成形体の所定の方向の両側から挟むように配置する、項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

40

項6：上記成形体準備工程において、ジルコニアを有する顆粒を含む材料を成形して上記成形体を準備する、項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。

項7：

ジルコニアと、イットリア及び/又はイッテルピアとを含むジルコニア焼結体であって、ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を100mol%としたとき、イットリアとイッテルピアとの合計割合は3mol%以上4mol%未満であり、

結晶相の全体を100質量%としたとき、単位格子のc/a軸長比が1.0055以上1.010未満の範囲内にある結晶相の割合が10質量%以上である、ジルコニア焼結体。

項8：結晶相の全体を100質量%としたとき、単位格子のc/a軸長比が1.007以

50

上 1 . 0 1 0 未満の範囲内にある結晶相の割合が 1 0 質量% 以上である、項 7 に記載のジルコニア焼結体。

項 9 : 1 3 4 の熱水中に 6 時間浸漬させた後の単斜晶の割合が 1 0 % 以下である、項 7 または 8 に記載のジルコニア焼結体。

項 1 0 : 結晶相の全体を 1 0 0 質量% としたとき、単位格子の c/a 軸長比が、1 以上 1 . 0 0 5 5 未満の範囲内にある結晶相の割合が 2 0 質量% 以下である、項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載のジルコニア焼結体。

項 1 1 : 厚さ 1 mm の試験片の厚さ方向における D 6 5 光源に対する全光線透過率が 4 4 % 以上である、項 7 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のジルコニア焼結体。

項 1 2 : 項 7 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のジルコニア焼結体を含む、歯科材料。 10

項 1 3 : 義歯、義歯ミルブランク、または歯科矯正ブラケットである、項 1 2 に記載の歯科材料。

【 0 0 9 3 】

以下、ここで開示される技術に関する実施例を説明するが、かかる実施例はここで開示される技術を限定することを意図したものではない。

【 0 0 9 4 】

(例 1)

オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解反応させて生成したジルコニアゾルに対し、塩化イットリウムを混合した。なお、塩化イットリウムをイットリア換算したとき、ジルコニアとイットリアとの合計を 1 0 0 m o l % とし、イットリアが 3 . 3 m o l % となるように塩化イットリウムを混合した。かかる混合物を乾燥させた後、1 1 2 0 、4 時間仮焼し、部分安定化ジルコニア粉末を得た。かかるジルコニア粉末を直径 1 mm のジルコニアボールを用いたボールミルで粉碎後、メッシュ篩により選別し、成形体材料として平均粒径 1 5 0 n m ~ 2 0 0 n m のジルコニア粉末を得た。このジルコニア粉末を円盤状の金型に充填し、0 . 7 8 M P a の圧力を加えた後、金型から成形体を取り出し、かかる成形体に対して 1 9 6 M P a の C I P 成形を行った。その後、得られた成形体を 1 1 0 0 で 2 時間加熱し、仮焼結体を得た。このときの昇温速度が 8 0 0 までを 1 2 0 / h 、1 1 0 0 までを 1 0 0 / h となるように実施した。 20

【 0 0 9 5 】

仮焼結体を厚さ 2 mm の板状 S i C サセプタの上に載せ、さらに、仮焼結体の上に厚さ 2 mm の板状 S i C サセプタを載せた状態で、断熱容器内に收容した。なお、断熱容器は、図 2 に示す断熱容器 2 0 と同様の構成のものを使用した。そして、断熱容器をマイクロ波加熱装置内に設置した。S i C サセプタは、再結晶 S i C を用いた。マイクロ波加熱装置は、四国計測工業株式会社製の μ - R e a c t o r E X を使用した。 30

【 0 0 9 6 】

次に、ガス供給機として M 1 0 2 s i l e n t (株式会社神戸メディケア製) を用いて、断熱容器内に酸素濃度 9 0 v o l % のガスを供給した。そして、ガスを供給しながら、マイクロ波加熱を開始し、1 0 0 0 までを 6 0 0 / m i n 、1 1 0 0 までを 2 0 / m i n 、1 7 3 0 までを 5 0 / m i n となるように昇温し、1 7 3 0 で 1 分間維持した。その後、1 0 / m i n の降温速度で 1 3 0 0 まで降温し、1 3 0 0 に達したタイミングでマイクロ波加熱装置の電源を切って降温させた。なお、降温時には、上記ガスの供給を停止した。このようにして、例 1 のジルコニア焼結体を製造した。なお、マイクロ波加熱方式はマルチモードとした。また、温度測定には、O p t r i s 社製の O P T C T R F 1 M H S F V F C 3 センサを使用し、仮焼結体の上側の S i C サセプタの温度を測定した。 40

【 0 0 9 7 】

(例 2)

例 1 の製造方法から、マイクロ波加熱後の 1 3 0 0 までの降温速度を 5 0 / m i n に変更した。これ以外は例 1 と同様にして例 2 のジルコニア焼結体を製造した。

【 0 0 9 8 】

(例3)

例1の製造方法から、マイクロ波加熱後の1300 までの降温速度を100 /minに変更した。これ以外は例1と同様にして例3のジルコニア焼結体を製造した。

【0099】

(例4)

例1の製造方法から、マイクロ波加熱後の1300 までの降温速度を200 /minに変更した。これ以外は例1と同様にして例4のジルコニア焼結体を製造した。

【0100】

(例5)

例1の製造方法のうち、マイクロ波による加熱を電気炉による加熱に変更した。具体的には、仮焼結体を120 /hの速度で1500 に昇温して、120分間保持した後、5 /minの速度で降温した。これら以外の操作は例1と同様にして、例5のジルコニア焼結体を製造した。

【0101】

(例6)

例4の製造方法のうち、ジルコニア粉末中のイットリアが3.9mol%となるように塩化イットリウムを混合するよう変更し、平均粒径150nm~200nmのジルコニア粉末を得た。かかるジルコニア粉末に、バインダとしてポリアクリル系バインダを全体の3質量%となるように混合した。かかる混合物を乾乾燥により顆粒状とし、平均粒径70μmのジルコニア顆粒を得た。かかるジルコニア顆粒を成形体材料とし、例4と同様にして例6のジルコニア焼結体を製造した。ただし、マイクロ波加熱による焼結温度を1730 から1630 へと変更した。

【0102】

(例7)

例6の製造方法のうち、マイクロ波による加熱を電気炉による加熱に変更した。具体的には、仮焼結体を120 /hの速度で1500 に昇温して、120分間保持した後、5 /minの速度で降温した。これら以外の操作は例6と同様にして、例7のジルコニア焼結体を製造した。

【0103】

(例8)

オキシ塩化ジルコニア溶液を加水分解反応させて生成したジルコニアゾルに対し、塩化イットリウムと塩化イッテルビウムとを混合した。なお、塩化イットリウムをイットリア換算し、塩化イッテルビウムをイッテルピア換算したとき、ジルコニアとイットリアとイッテルピアとの合計を100mol%として、イットリアが1.7mol%、イッテルピアが1.8mol%となるように塩化イットリウムおよび塩化イッテルビウムを混合した。かかる混合物を乾燥させた後、1120 、4時間仮焼し、部分安定化ジルコニア粉末を得た。かかるジルコニア粉末を直径1mmのジルコニアボールを用いたボールミルで粉碎後、メッシュ篩により選別し、成形体材料として平均粒径150nm~200nmのジルコニア粉末を得た。その後、例6と同様にしてジルコニア顆粒を製造した。このジルコニア顆粒を円盤状の金型に充填し、0.78MPaの圧力を加えた後、金型から成形体を取り出し、かかる成形体に対して196MPaのCIP成形を行った。その後、得られた成形体を1100 で2時間加熱し、仮焼結体を得た。このときの昇温速度が800 までを120 /h、1100 までを100 /hとなるように実施した。その後、例1と同様にしてマイクロ波加熱をした後、1300 までの降温速度を200 /minとして降温を行い、例8のジルコニア焼結体を得た。ただし、マイクロ波加熱の最高焼結温度を1640 に変更した。また、マイクロ波加熱の条件を、1000 までを600 /min、1100 までを20 /min、1730 までを50 /minとなるように昇温した後、1730 で1分間維持、となるように変更した。

【0104】

(例9)

10

20

30

40

50

例 8 の製造方法のうち、マイクロ波による加熱を電気炉による加熱に変更した。具体的には、仮焼結体を 120 / h の速度で 1500 に昇温して、120 分間保持した後、5 / min の速度で降温した。これら以外の操作は例 8 と同様にして、例 9 のジルコニア焼結体を製造した。

【0105】

< 結晶相解析 >

X線回折装置として X'Pert Pro Alpha-1 (Malvern Panalytical 製) を用いて、各例で製造したジルコニア焼結体の X線回折パターンのプロファイルを得た。測定条件は以下のとおりとした。

線源：CuK₁ (45 kV 40 mA)

測定範囲：10° 2θ 90°

スキャン速度：1.5° / min

ステップサイズ：0.0131°

10

【0106】

得られた XRD プロファイルを解析ソフト：RIETAN-FP を用いて、リートベルト解析を行い、単位格子の c / a 軸長比および結晶相の割合 (質量%) を解析した。解析は、正方晶、準安定正方晶、及び立方晶の混相とし、各元素の温度パラメータは同一とした。なお、ここで言う準安定正方晶とは、正方晶の a 軸長、c 軸長のみが異なる結晶相とする。結果を表 1 に示す。

【0107】

< 透光性の評価 >

各例で製造したジルコニア焼結体を厚さ 1 mm の円盤状の試験片となるように加工し、ダイヤモンドスラリー (平均粒径 0.5 μm) を研磨剤として用いて、上記試験片の両面を鏡面研磨した後、厚み方向における D65 光源の全光線透過率を測定した。かかる測定には、日本電色工業製のヘーズメーター NDH4000 を用いた。結果を表 1 に示す。

20

【0108】

< 水熱劣化試験 >

各例で製造したジルコニア焼結体を以下に示す手法に従い、水熱処理後の単斜晶率 (%) を測定した。具体的には、まず、ジルコニア焼結体の表面をダイヤモンドスラリー (平均粒径 0.5 μm) にて鏡面研磨した。次に、研磨後の焼結体に対して、装置名：高圧マイクロリアクター (オーエムラボテック株式会社製) にて、140 で 100 時間の水熱劣化処理を施した。その後、研磨面の X線回折パターンを X線回折装置 (装置名：Ultima IV、株式会社リガク製) で測定した。そして、測定結果を用いて、下記式より単斜晶率 (%) を求めた。下記式より理解されるように、単斜晶率は、単斜晶相 (111) 面に相当する X線回折ピーク強度 [I_m(111)]、単斜晶相 (11-1) 面に相当する X線回折ピーク強度 [I_m(11-1)]、および、単斜晶相以外の結晶相 (111) 面に相当する X線回折ピーク強度の合計 [I_o(111)] より、算出することができる。その結果を表 1 に示す。

30

[単斜晶率 (%)]

$$= \left\{ I_m(111) + I_m(11-1) \right\} / \left\{ I_m(111) + I_m(11-1) + I_o(111) \right\} \times 100$$

40

なお、X線回折装置の各条件は、以下の通りである。

線源：CuK₁ (40 kV 40 mA)

測定範囲：26° 2θ 38°

スキャン速度：2.0° / min

ステップサイズ：0.02°

【0109】

50

【表 1】

表 1

例	焼結方法	イットリア割合 (mol%)	イットルピア割合 (mol%)	焼結前ジルコニアの形状	1300°Cまでの降温速度 (°C/min)	最高焼結温度 (°C)	結晶相 (1≦c/a<1.0055)		結晶相 (1.0055≦c/a<1.010)		結晶相 (1.012<c/a≦1.017)		全光線透過率 (%)	水熱劣化後単斜晶率 (%)
							c/a軸長比	割合 (質量%)	c/a軸長比	割合 (質量%)	c/a軸長比	割合 (質量%)		
例 1	マイクログ波	3.3	0	粉末	10	1730	1.0053	22	—	0	1.0151	78	41.5	6.2
例 2	マイクログ波	3.3	0	粉末	50	1730	—	0	1.0066	21	1.0146	79	44.5	2.2
例 3	マイクログ波	3.3	0	粉末	100	1730	—	0	1.0070	22	1.0146	78	44.5	1.4
例 4	マイクログ波	3.3	0	粉末	200	1730	—	0	1.0074	21	1.0143	79	45.2	0.5
例 5	電気炉	3.3	0	粉末	5	1500	1.0046	22	—	0	1.0157	78	41.3	6.3
例 6	マイクログ波	3.9	0	顆粒	200	1630	—	0	1.0068	39	1.0143	61	46.2	0.003
例 7	電気炉	3.9	0	顆粒	5	1500	1.0045	38	—	0	1.0156	62	43.7	4.6
例 8	マイクログ波	1.7	1.8	顆粒	200	1640	—	0	1.0075	16	1.0138	84	44.9	1.3
例 9	電気炉	1.7	1.8	顆粒	5	1500	1.0052	22	—	0	1.0152	78	42.7	5

10

20

30

40

【 0 1 1 0 】

表 1 に示すように、例 1 ~ 5 では、最高焼結温度から 1 3 0 0 までの降温速度を 5 0 / m i n 以上としたことで、水熱劣化後単斜晶率が低くなり、ジルコニア焼結体の耐水熱劣化性が向上したことがわかる。これは、最高焼結温度から 1 3 0 0 までの降温速度が 5 0 / m i n 以上にした場合に、ジルコニア焼結体が、単位格子の c / a 軸長比が 1 . 0 0 5 5 以上 1 . 0 1 0 未満の範囲内にある結晶相を有していることに起因すると考えられる。

【 0 1 1 1 】

また、例 2 ~ 4 に示されるように、1 3 0 0 までの降温速度を向上させると、例 2 の

50

c / a 軸長比 1 . 0 0 6 6 の結晶相が、例 3 では c / a 軸長比 1 . 0 0 7 0 の結晶相、例 4 では c / a 軸長比 1 . 0 0 7 4 の結晶相へシフトしていることが観察された。また、例 2 ~ 4 では、例 2 よりも例 3、例 4 の方が水熱劣化後単斜晶率が低くなった。このことから、単位格子の c / a 軸長比が 1 . 0 0 5 5 以上 1 . 0 1 0 未満の範囲において、c / a 軸長比が比較的高い結晶相（例えば、c / a 軸長比が 1 . 0 0 7 0 以上）を有するジルコニア焼結体の方が、耐水熱劣化性が向上することがわかる。

【 0 1 1 2 】

例 6 ~ 7 は、例 1 ~ 5 よりもイットリアの割合を高くしたジルコニア焼結体の試験例である。この場合においても、例 6 に示すように、優れた透過性および耐水熱劣化性を有するジルコニア焼結体を実現できることがわかる。

10

【 0 1 1 3 】

例 8 ~ 9 は、イッテルピアを含むジルコニア焼結体の試験例である。この場合においても、例 8 に示すように、優れた透過性および耐水熱劣化性を有するジルコニア焼結体を実現できることがわかる。

【 0 1 1 4 】

以上、ここで開示される技術の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 5 】

- 1 0 マイクロ波加熱装置
- 1 2 隔壁
- 1 4 加熱空間
- 1 6 貫通孔
- 2 0 断熱容器
- 2 2 収容空間
- 2 4 ガス導入孔
- 2 6 ガス排出孔
- 2 8 貫通孔
- 3 0 ガス供給機
- 3 2 ポンプ
- 4 0 サセプタ
- 5 0 仮焼結体
- 6 0 放射温度計

20

30

40

50

【要約】

本開示により、透光性および耐水熱劣化性に優れたジルコニア焼結体を実現する技術が提供される。ここで開示されるジルコニア焼結体の製造方法は、ジルコニアと、イットリア及び/又はイッテルピアを含む成形体であって、ジルコニアと、イットリアと、イッテルピアとの合計を100mol%としたとき、イットリアとイッテルピアとの合計割合が3mol%以上4mol%未満である成形体を準備する成形体準備工程と、上記成形体を800以上1200以下で加熱する第1加熱工程と、上記第1加熱工程を経た上記成形体をマイクロ波加熱により1600以上2000以下で加熱する第2加熱工程と、上記第2加熱工程を経た上記成形体を50/min以上の速さで1300まで降温する冷却工程とを包含する。

10

【図面】

【図1】

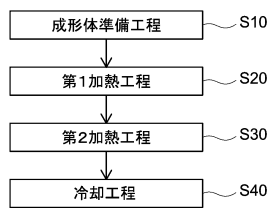


FIG.1

【図2】

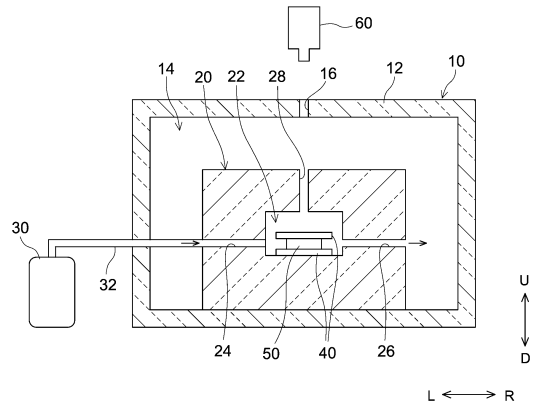


FIG.2

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2022/065452(WO, A1)
特表2006-513963(JP, A)
米国特許出願公開第2007/0023971(US, A1)
特開2021-059489(JP, A)
特開2018-052806(JP, A)
特開2010-025452(JP, A)
特開2011-178610(JP, A)
特開2017-105689(JP, A)
国際公開第2023/120371(WO, A1)
国際公開第2023/238861(WO, A1)
特開2023-163322(JP, A)
特許第7523710(JP, B1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C04B 35/486
C04B 35/64
A61C 7/14
A61C 13/083
A61K 6/818