

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02016/084721

発行日 平成29年9月7日 (2017.9.7)

(43) 国際公開日 平成28年6月2日 (2016.6.2)

(51) Int.Cl.

C O 4 B 35/115 (2006.01)

F I

C O 4 B 35/115

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

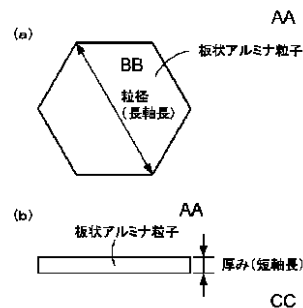
出願番号	特願2016-561545 (P2016-561545)	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/082643	(74) 代理人	110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(22) 国際出願日	平成27年11月20日 (2015.11.20)	(72) 発明者	松島 潔 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(31) 優先権主張番号	特願2014-241685 (P2014-241685)	(72) 発明者	渡邊 守道 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(32) 優先日	平成26年11月28日 (2014.11.28)	(72) 発明者	佐藤 圭 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本碍子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2015-98524 (P2015-98524)		
(32) 優先日	平成27年5月13日 (2015.5.13)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明アルミナ焼結体の製法

(57) 【要約】

本発明の透明アルミナの製法は、(a) アスペクト比が3以上の板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中のFのA1に対する質量比R1が5ppm以上となるように調製し、前記アルミナ原料粉末を含む成形用原料を成形して成形体とする工程と、(b) 前記成形体をFが揮発する温度で加圧焼成することにより透明アルミナ焼結体を得る工程と、を含むものである。



AA Plate-shaped alumina particles
BB Particle diameter (long-axis length)
CC Thickness (short-axis length)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) アスペクト比が 3 以上の板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中の F の Al に対する質量比 R 1 が 5 ppm 以上となるように調製し、前記アルミナ原料粉末を含む成形用原料を成形して成形体とする工程と、

(b) 前記成形体を 1700 以上で加圧焼成することにより透明アルミナ焼結体を得る工程と、

を含む透明アルミナ焼結体の製法。

但し、質量比 R 1 は、下記式 (1) で算出される値であり、単位は質量 ppm である。式 (1) 中、X は、板状アルミナ粉末中の F の Al に対する質量比 (質量 ppm) である。板状アルミナ粉末の F 含有量は、熱加水分解 - イオンクロマトグラフ法で求める。板状アルミナ粉末の Al 含有量は、板状アルミナ粉末のアルミナ純度を 100 - (Al, O 以外の不純物元素の質量%の和) として求め、それに 0.529 を乗じた値を用いて算出する。不純物元素の質量%は、以下のように定量する。すなわち、S は燃焼 (高周波加熱) - 赤外線吸収法、N は不活性ガス融解 - 熱伝導度法、H は不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法、F は熱加水分解 - イオンクロマトグラフ法、その他の元素は ICP (誘導結合プラズマ) 発光分析で定量する。

$$R1 = X \times (\text{板状アルミナの質量} / \text{アルミナ原料粉末の質量}) \dots (1)$$

【請求項 2】

(a) アスペクト比が 3 以上の板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中の F の Al に対する質量比 R 2 が 15 ppm 以上となるように調製する工程と、

(b) 前記成形体を 1700 以上で加圧焼成することにより透明アルミナ焼結体を得る工程と、

を含む透明アルミナ焼結体の製法。

但し、質量比 R 2 は、下記式 (2) で算出される値であり、単位は質量 ppm である。アルミナ原料粉末は、板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との混合割合が質量比で T : (100 - T) である。アルミナ原料粉末に添加物を外配で添加する場合、アルミナ原料粉末に対する添加物の割合を Z (質量%) とする。x 1 は、板状アルミナ粉末中の F 含有率 (質量 ppm)、x 2 は、微細アルミナ粉末中の F 含有率 (質量 ppm)、x 3 は添加物中の F 含有率 (質量 ppm) である。F 含有量は、アルカリ融解 - イオンクロマトグラフ法で求める。y 1 は、板状アルミナ粉末中の Al 含有率 (質量%)、y 2 は、微細アルミナ粉末中の Al 含有率 (質量%) である。Al 含有率は、各アルミナ粉末のアルミナ純度を 100 - (Al, O 以外の不純物元素の質量%の和) として求め、それに 0.529 を乗じた値 (質量%) とする。不純物元素の質量%は、以下のように定量する。すなわち、S は燃焼 (高周波加熱) - 赤外線吸収法、N は不活性ガス融解 - 熱伝導度法、H は不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法、F はアルカリ融解 - イオンクロマトグラフ法、その他の元素は ICP 発光分析で定量する。y 3 は、添加物中の Al 含有率 (質量%) であり、ICP 発光分析で定量する。

$$R2 = 100 \times [x1 \times T + x2 \times (100 - T) + x3 \times Z] / [y1 \times T + y2 \times (100 - T) + y3 \times Z] \dots (2)$$

【請求項 3】

前記工程 (a) では、前記アルミナ原料粉末 100 質量部に対して、MgO を 100 ~ 5000 質量 ppm 添加して混合することにより混合原料粉末とする、

請求項 1 又は 2 に記載の透明アルミナ焼結体の製法。

【請求項 4】

前記工程 (b) では、前記透明アルミナ焼結体に含まれる Mg、C 以外の各不純物元素が 10 質量 ppm 以下となるように焼成する、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の透明アルミナ焼結体の製法。

【請求項 5】

前記工程 (a) では、前記板状アルミナ粉末と前記板状アルミナ粉末よりも平均粒径が

小さな微細アルミナ粉末とを含むアルミナ原料粉末を、前記板状アルミナ粉末と前記微細アルミナ粉末との混合割合が質量比で 0.1 : 99.9 ~ 15 : 85 となるよう調製する

、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の透明アルミナ焼結体の製法。

【請求項 6】

前記工程 (b) では、降温時において 1000 ~ 1400 の範囲で設定された所定温度まで 50 kgf / cm² 以上の圧力を印加し続け、前記所定温度以下の温度域では 50 kgf / cm² 未満まで除圧する、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の透明アルミナ焼結体の製法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明アルミナ焼結体の製法に関する。

【背景技術】

【0002】

高密度、高純度の多結晶アルミナは透光性を有することが知られており、高圧ナトリウムランプ用発光管や高耐熱窓材、半導体装置用部材、光学部品用基板等に用いることができる。一方、アルミナは結晶構造上、光学的異方性を持っており、焼結体中のアルミナ粒子の結晶方位がランダムだと結晶粒子間の屈折率が異なるため光が散乱し、透過率が減少してしまう。そのため、高い直線透過率を有する透明アルミナ中の結晶粒子は一軸配向していることが望ましい。例えば、非特許文献 1 には、透明アルミナの製法が開示されている。具体的には、高磁場を利用することによって高純度且つ高配向、高密度の透明アルミナを製造している。

20

【0003】

また、アルミナ焼結体を製造するにあたり、焼結性を上げるために、アルミナ原料粉末にフッ化物を添加して焼成する方法も知られている。例えば、特許文献 1, 2 では、アルミナ粉末とフッ化物粉末とを混合し、成形した後、1300 以下の低温で焼成することで緻密なアルミナ焼結体を得ている。特許文献 3 では、アルミナ原料粉末にフッ素化合物を添加し、平均粒子径を 2 μm 以下に粉碎混合し、成形し、大気中で 1600 ~ 1800 で焼成することにより、耐食性、耐衝撃抵抗性及び耐久性に優れたアルミナ焼結体を得

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 5396176 号

【特許文献 2】特許第 5501040 号

【特許文献 3】特許第 4357584 号

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Ceramics International 38 (2012) 5557-5561

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献 1 に記載された製法では、透明アルミナが得られているものの、高磁場を利用するため、製造コストが高くなるうえ大型化が困難であり大量生産に向かなかった。

【0007】

特許文献 1, 2 に記載された製法では、アルミナ粒子は配向が考慮されていないためランダムに並ぶ。そのため、得られるアルミナ焼結体の透明性は低いと考えられる。

【0008】

50

特許文献 3 に記載された製法によれば、結晶の配向がほとんどなくアルミナ粒子がランダムに分布しているアルミナ焼結体を得られる。そのため、このアルミナ焼結体の透明性は低いと考えられる。このように、透明アルミナ焼結体を安価かつ容易に製造する方法は、これまでのところ知られていない。

【 0 0 0 9 】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、透明アルミナ焼結体を安価かつ容易に製造することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明の第 1 の透明アルミナ焼結体の製法は、

(a) アスペクト比が 3 以上の板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中の F の A l に対する質量比 R 1 が 5 p p m 以上となるように調製し、前記アルミナ原料粉末を含む成形用原料を成形して成形体とする工程と、

(b) 前記成形体を 1 7 0 0 以上で加圧焼成することにより透明アルミナ焼結体を得る工程と、

を含むものである。

【 0 0 1 1 】

但し、質量比 R 1 は、下記式 (1) で算出される値であり、単位は質量 p p m である。式 (1) 中、X は、板状アルミナ粉末中の F の A l に対する質量比 (質量 p p m) である。板状アルミナ粉末の F 含有量は、熱加水分解 - イオンクロマトグラフ法で求める。板状アルミナ粉末の A l 含有量は、板状アルミナ粉末のアルミナ純度を 1 0 0 - (A l , O 以外の不純物元素の質量 % の和) として求め、それに 0 . 5 2 9 を乗じた値を用いて算出する。不純物元素の質量 % は、以下のように定量する。すなわち、S は燃焼 (高周波加熱) - 赤外線吸収法、N は不活性ガス融解 - 熱伝導度法、H は不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法、F は熱加水分解 - イオンクロマトグラフ法、その他の元素は I C P (誘導結合プラズマ) 発光分析で定量する。

$$R1=X \times (\text{板状アルミナの質量} / \text{アルミナ原料粉末の質量}) \quad \dots (1)$$

【 0 0 1 2 】

本発明の第 2 の透明アルミナ焼結体の製法は、

(a) アスペクト比が 3 以上の板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中の F の A l に対する質量比 R 2 が 1 5 p p m 以上となるように調製する工程と、

(b) 前記成形体を 1 7 0 0 以上で加圧焼成することにより透明アルミナ焼結体を得る工程と、

を含む透明アルミナ焼結体の製法。

【 0 0 1 3 】

但し、質量比 R 2 は、下記式 (2) で算出される値であり、単位は質量 p p m である。アルミナ原料粉末は、板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との混合割合が質量比で T : (1 0 0 - T) である。アルミナ原料粉末に添加物を外配で添加する場合、アルミナ原料粉末に対する添加物の割合を Z (質量 %) とする。x 1 は、板状アルミナ粉末中の F 含有率 (質量 p p m) 、x 2 は、微細アルミナ粉末中の F 含有率 (質量 p p m) 、x 3 は添加物中の F 含有率 (質量 p p m) である。F 含有量は、アルカリ融解 - イオンクロマトグラフ法で求める。y 1 は、板状アルミナ粉末中の A l 含有率 (質量 %) 、y 2 は、微細アルミナ粉末中の A l 含有率 (質量 %) である。A l 含有率は、各アルミナ粉末のアルミナ純度を 1 0 0 - (A l , O 以外の不純物元素の質量 % の和) として求め、それに 0 . 5 2 9 を乗じた値 (質量 %) とする。不純物元素の質量 % は、以下のように定量する。すなわち、S は燃焼 (高周波加熱) - 赤外線吸収法、N は不活性ガス融解 - 熱伝導度法、H は不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法、F はアルカリ融解 - イオンクロマトグラフ法、その他の元素は I C P 発光分析で定量する。y 3 は、添加物中の A l 含有率 (質量 %) であり、I C P 発光分析で定量する。

$$R2=100 \times [x1 \times T + x2 \times (100-T) + x3 \times Z] / [y1 \times T + y2 \times (100-T) + y3 \times Z] \dots (2)$$

【発明の効果】

【0014】

本発明の第1及び第2の透明アルミナ焼結体の製法によれば、アスペクト比が3以上の板状アルミナ粉末を含む成形用原料を成形し加圧焼成するため、得られるアルミナ焼結体は配向度の高いものとなる。また、アルミナ原料粉末には適量のFが含まれるため、アルミナ原料粉末の焼結性が向上し、アルミナ焼結体が十分に緻密化する。更に、粉末及び/又は成形体の表面からFが揮発する温度で焼成するため、得られるアルミナ焼結体のF含有量をゼロにしたり低く抑えたりすることができる。したがって、得られるアルミナ焼結体は、配向度が高く緻密で高純度のものとなり、高い透明性を有する。また、この製法では、従来のように高磁場を利用する必要がないため、透明アルミナ焼結体の製造コストを低く抑えることができる。更に、透明アルミナ焼結体を容易に製造できるため、大量生産に向いている。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】板状アルミナ粒子の模式図で、(a)は平面図、(b)は正面図。

【図2】TGG法でアルミナ焼結体を作製する工程の模式図。

【図3】アルミナ焼結体のサンプルの外観写真。

【図4】アルミナ焼結体の研磨された断面の高倍率写真。

【図5】高倍率写真を連続的な写真となるように並べた様子を示す説明図。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の透明アルミナ焼結体の製法は、

(a) アスペクト比が3以上の板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中のFのA1に対する質量比R1が5ppm以上（あるいは質量比R2が15ppm以上）となるように調製し、前記アルミナ原料粉末を含む成形用原料を成形して成形体とする工程と、

(b) 前記成形体を1700℃以上で加圧焼成することにより透明アルミナ焼結体を得る工程と、

を含むものである。

30

【0017】

工程(a)では、板状アルミナ粉末を使用する。この板状アルミナ粉末は、アスペクト比が3以上のものである。アスペクト比は、平均粒径/平均厚さである。ここで、平均粒径は、粒子板面の長軸長の平均値、平均厚さは、粒子の短軸長の平均値である。これらの値は、走査型電子顕微鏡(SEM)で板状アルミナ粉末中の任意の粒子100個を観察して決定する。図1は、板状アルミナ粒子の模式図であり、(a)は平面図、(b)は正面図である。板状アルミナ粒子は、平面視したときの形状が略六角形状であり、その粒径は図1(a)に示したとおりであり、厚みは図1(b)に示したとおりである。アスペクト比が3以上の板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を使用することにより、最終的に得られるアルミナ焼結体の配向度が高くなる。板状アルミナ粉末の平均粒径は、高配向化の観点からは大きい方が好ましく、1.5μm以上が好ましく、5μm以上がより好ましく、10μm以上が更に好ましく、15μm以上が特に好ましい。但し、緻密化の観点からは小さい方が好ましく、30μm以下が好ましい。こうしたことから、高配向と緻密化を両立するには平均粒径が1.5μm~20μmであることが好ましい。

40

【0018】

板状アルミナ粉末は高純度のものを用いることが好ましい。板状アルミナ粉末の純度は99質量%以上が好ましく、99.9質量%以上がより好ましく、99.99質量%以上が更に好ましい。但し、焼成中に揮発消失する、又は揮発減量する不純物は含んでもよく、例えばFやSなどの元素は含まれていてもよい。高純度の板状アルミナ粉末は、例えば、以下の手順で製造することができる。すなわち、まず、ギブサイト、ペーサイト及

50

び γ -アルミナからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の遷移アルミナ粉末と AlF_3 粉末とを、 AlF_3 の含有率が 0.25 質量%以上となるように混合して、F, H, C, S 以外の不純物元素の質量割合の合計が 1000 ppm 以下の混合粉末を得る。この混合粉末中に種結晶として α -アルミナ粒子を添加することが好ましい。次に、容器として、混合粉末に含まれる AlF_3 の質量を容器の体積で除した値 ($= AlF_3$ 質量 / 容器体積) が $1 \times 10^{-4} g / cm^3$ 以上になるものを用意する。容器は、Al, O, Mg, N, Re (Re: 希土類元素) 以外の元素の合計が 1 質量%以下であることが好ましい。容器の材質は、純度 99.5 質量%以上の Al_2O_3 が好ましい。そして、混合粉末を容器に入れて蓋をするか、混合粉末を容器に入れて密閉するか、又は混合粉末を多孔質材料からなる容器に閉じ込め、750 ~ 1650 で熱処理することにより板状の α -アルミナ粒子で構成された板状アルミナ粉末を得る。こうして得られる板状アルミナ粉末を工程 (a) の板状アルミナ粉末として用いることができる。また、この板状アルミナ粉末を大気、不活性又は真空の雰囲気下で 600 ~ 1350、好ましくは 900 ~ 1350 でアニール処理したものを工程 (a) の板状アルミナ粉末として用いることができる。こうして得られる板状アルミナ粉末はアニール処理等の条件によっては AlF_3 由来の少量の F を含むものとなる。なお、板状アルミナ粉末は、使用する前に粉碎してもよい。

【0019】

工程 (a) では、アルミナ原料粉末を使用する。このアルミナ原料粉末は、該アルミナ原料粉末中の F の Al に対する質量比 R1 が 5 ppm 以上あるいは質量比 R2 が 15 ppm 以上となるように調製したものである。F は、アルミナ粉末の焼結を促進する焼結助剤として働く。質量比 R1 が 5 ppm 未満あるいは質量比 R2 が 15 ppm 未満だと、焼成時に十分緻密化が進まずアルミナ焼結体に気孔が残り直線透過率が低くなるため、好ましくない。質量比 R1, R2 の上限は特に限定するものではないが、多すぎると粒成長が過多になって配向度が低下したり、気孔を取り込んだ異常粒子が生成したりして透光性が低くなることもある。こうした観点から、質量比 R1 は 6300 ppm 以下が好ましく、3000 ppm 以下がより好ましく、1500 ppm 以下がより好ましく、1000 ppm 以下がより好ましく、100 ppm 以下がより好ましく、50 ppm 以下がより好ましく、25 ppm 以下が更に好ましい。質量比 R2 は 10000 ppm 以下が好ましく、5000 ppm 以下がより好ましく、2500 ppm 以下が更に好ましく、1000 ppm 以下が特に好ましい。質量比 R1, R2 は上述した式 (1)、(2) により求めることができる。

【0020】

アルミナ原料粉末は、アスペクト比が 3 以上の板状アルミナ粉末そのものでもよいが、この板状アルミナ粉末と平均粒径が板状アルミナ粉末よりも小さい微細アルミナ粉末とを混合した混合アルミナ粉末とするのが好ましい。アスペクト比が 3 以上の板状アルミナ粉末そのものをアルミナ原料粉末として用いる場合には、平均粒径の小さいもの、例えば平均粒径が $1 \mu m$ 以下のものを用いることが好ましい。板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末とを混合した混合アルミナ粉末をアルミナ原料粉末として用いる場合には、成形時に板状アルミナ粒子が配向しやすくなる。また、焼成時に、板状アルミナ粉末が種結晶 (テンプレート) となり、微細アルミナ粉末がマトリックスとなって、テンプレートがマトリックスを取り込みながらホモエピタキシャル成長する。こうした製法は、TGG (Templated Grain Growth) 法と呼ばれる。板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との混合割合は、質量比で T: 100 (T は 0.001 ~ 50) とすることが好ましい。T が 0.001 未満だと得られるアルミナ焼結体の配向度が高くなりやすく、50 を超えるとアルミナが焼結しにくくなるおそれがあるからである。配向度の観点では T は 0.1 以上が好ましく、0.5 以上がより好ましく、1.5 以上が更に好ましい。一方、焼結性の観点では T は 15 以下が好ましく、10 以下がより好ましく、5 以下が更に好ましく、2.5 以下が特に好ましい。配向度と焼結性を両立する観点では、T は 0.001 ~ 15 が好ましく、0.1 ~ 15 がより好ましく、0.5 ~ 10 がより好ましく、0.5 ~ 5 がより好ましく、1.5 ~ 5 が更に好ましく、1.5 ~ 2.5 が特に好ましい。TG

10

20

30

40

50

G法でアルミナ焼結体を作製する工程の模式図を図2に示す。TGG法では、板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末の粒径や混合比によって、得られるアルミナ焼結体の微細構造を制御することができ、板状アルミナ粉末単体を焼成する場合に比べて緻密化しやすく、配向度が向上しやすい。

【0021】

工程(a)では、アルミナ原料粉末を含む成形用原料を調製する。成形用原料は、アルミナ原料粉末そのものでもよいが、アルミナ原料粉末に焼結助剤やグラファイト、バインダー、可塑剤、分散剤、分散媒などを適宜添加したものとしてもよい。焼結助剤としては、MgOが好ましい。MgOは、過剰な粒成長を抑制しつつ緻密化を促進するからである。特にアルミナ原料粉末に含まれるFが多いときには粒成長が過剰になりやすいため、MgOを添加する意義が高い。アルミナ原料粉末にMgO粉末を添加する場合、アルミナ原料粉末100質量部に対して、MgO粉末を100~5000質量ppm添加するのが好ましい。なお、MgO添加形態は、焼成等の過程でMgOに変化するような炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物等のマグネシウム化合物として加えてもよい。このようなマグネシウム化合物の場合、添加量がMgO換算で100~5000質量ppmとなる限り、粉末でもよいし、液体であってもよい。

【0022】

工程(a)では、成形用原料を成形して成形体とする。成型方法は特に限定するものではないが、例えば、テープ成形、押出成形、鋳込み成形、射出成形、一軸プレス成形等により成形体とする。

【0023】

工程(b)では、成形体をFが揮発する温度で加圧焼成することにより透明アルミナ焼結体を得る。Fは焼結助剤として機能するが、1700以上で焼成すると焼結体の表面にはFが残らない。加圧焼成としては、例えばホットプレス焼成やHIP焼成、プラズマ放電焼成(SPS)などが挙げられる。ホットプレス焼成における焼成雰囲気は特に限定はないが、窒素、Ar等の不活性ガス、又は真空雰囲気が好ましい。真空雰囲気における圧力は低い方が良く、1Pa以下が好ましく、0.1Pa以下が更に好ましく、0.01Pa以下が特に好ましく、下限はない。なお、加圧焼成前に常圧予備焼成を行ってもよい。常圧予備焼成時の雰囲気は特に限定はないが、真空雰囲気、窒素、Ar等の不活性ガス、水素ガス、或いは大気が好ましく、真空雰囲気、又は水素ガスが更に好ましく、真空雰囲気が最も好ましい。真空雰囲気における圧力は低い方が良く、1Pa以下が好ましく、0.1Pa以下が更に好ましく、0.01Pa以下が特に好ましく、下限はない。HIP焼成を行うときにはカプセル法を用いることもできる。焼成温度(最高到達温度)は1700~2050が好ましく、1750~2000がより好ましい。ホットプレス焼成の場合の圧力は、50kgf/cm²以上が好ましく、200kgf/cm²以上がより好ましい。HIP焼成の場合の圧力は、1000kgf/cm²以上が好ましく、2000kgf/cm²以上がより好ましい。

【0024】

工程(b)では、最高到達温度からの降温時において、所定温度(1000~1400(好ましくは1100~1300)の範囲で設定された温度)まで50kgf/cm²以上のプレス圧を印加することが好ましい。このようにすることで、得られる焼結体の透明性を高めることができる。最高到達温度でのキープ終了後、直ちに除圧してもある程度の透明性を得ることができるが、プレス圧を印加し続けたまま所定温度まで降温する方が透明性を高くすることができる。その理由は定かではないが、最高到達温度で除圧すると、焼結体中に気孔が発生して透明性を阻害するのではないかと考えられる。また、工程(b)では、所定温度未満の温度域では50kgf/cm²未満の圧力まで除圧することが好ましい。このようにすることで、焼結体中にクラックが入ることを抑制することができる。特に、焼結体のサイズが大きい場合には焼結体中にクラックが入りやすいため、このような除圧を行うことが好ましい。また、ホットプレス焼成やSPS焼成を採用する場合にこのような除圧を行うことが好ましい。以上のように、プレス圧の除圧のタイミング

は透明性の観点とクラック抑制の観点からきわめて重要である。これらを両立する除圧のタイミングとしては、降温中の1200 が特に好ましい。

【0025】

本発明の製法によって得られるアルミナ焼結体は、配向度が高く緻密で高純度のものとなり、高い透明性を有する。配向度についていえば、X線を照射したときの $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ の範囲におけるX線回折プロファイルを用いてロットゲーリング法により求めたc面配向度が5%以上（好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上）のものを得ることが可能となる。緻密さについていえば、任意の断面をイオンミリングによって研磨したあと走査型電子顕微鏡にて倍率5000倍で調べたときの気孔の数がゼロのもの乃至5個以下のものを得ることが可能となる。純度についていえば、Mg, C以外の不純物元素の合計の質量割合が100ppm以下（好ましくは50ppm以下、より好ましくは10ppm以下）のものを得ることが可能となる。アルミナ焼結体に含まれるMg, C, F以外の各不純物元素は10質量ppm以下となるようにすることが好ましい。アルミナ含有量は、便宜上、不純物元素の合計の質量(%)を100から減算した値とすると、99.8質量%以上、好ましくは99.9質量%以上のものを得ることが可能となる。透光性についていえば、アルミナ焼結体から取り出した厚み0.2mmの試料の波長350~1000nmにおける直線透過率が60%以上（好ましくは70%以上）のものを得ることが可能となる。また、厚み0.5mmの試料の波長300~1000nmにおける直線透過率が50%以上のものを得ることが可能となる。

10

20

【実施例】

【0026】

[実験例1]

1. アルミナ焼結体の作製

(1) 板状アルミナ粉末の作製

高純度 γ -アルミナ(TM-300D、大明化学製)96質量部と、高純度 AlF_3 (関東化学製、鹿特級)4質量部と、種結晶として高純度 α -アルミナ(TM-DAR、大明化学製、 $D50 = 1\mu m$)0.17質量部とを、溶媒をIPA(イソプロピルアルコール)として $\phi 2mm$ のアルミナボールを用いて5時間ポットミルで混合した。得られた混合粉末中のF, H, C, S以外の不純物元素の質量割合の合計は1000ppm以下であった。得られた混合原料粉末300gを純度99.5質量%の高純度アルミナ製のさや(容積 $750cm^3$)に入れ、純度99.5質量%の高純度アルミナ製の蓋をして電気炉内でエアフロー中、900、3時間熱処理した。エアの流量は $25000cc/min$ とした。熱処理後の粉末を大気中、1150で40時間アニール処理した後、 $\phi 2mm$ のアルミナボールを用いて4時間粉碎して平均粒径 $2\mu m$ 、平均厚み $0.2\mu m$ 、アスペクト比10の板状アルミナ粉末を得た。粒子の平均粒径、平均厚みは、走査型電子顕微鏡(SEM)で板状アルミナ粉末中の任意の粒子100個を観察して決定した。平均粒径は、粒子の長軸長の平均値、平均厚みは、粒子の短軸長の平均値、アスペクト比は平均粒径/平均厚みである。得られた板状アルミナ粉末は、 α -アルミナであった。

30

40

【0027】

上記のようにして得られた板状アルミナ粉末中の不純物元素について、下記方法により定量分析した。そして、板状アルミナ粉末中のFのAlに対する質量比X(質量ppm)及び板状アルミナ粉末中のF含有率 $\times 1$ (質量ppm)を求めた。質量比Xは熱加水分解-イオンクロマトグラフ法で求めたFの質量を用いて算出した値であり、質量比 $\times 1$ はアルカリ融解-イオンクロマトグラフ法で求めたFの質量を用いて算出した値である。熱加水分解-イオンクロマトグラフ法では主として試料表面のFを測定し、アルカリ融解-イオンクロマトグラフ法では試料を溶融してFを測定するため試料全体のFを測定することになる。実験例1の板状アルミナ粉末の質量比X, $\times 1$ はそれぞれ490ppm, 5600ppmであった。また、Al以外の不純物元素で検出されたのはFのみであり、他の分析元素はすべて検出限界以下であった。板状アルミナ粉末の純度を($100 - F$ 質量(%))として求めたところ、99.97%であった。

50

C, S : 燃焼 (高周波加熱) - 赤外線吸収法

N : 不活性ガス融解 - 熱伝導度法

H : 不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法

F : 熱加水分解 - イオンクロマトグラフ法、アルカリ融解 - イオンクロマトグラフ法

上記以外の不純物元素 (主に Si, Fe, Ti, Na, Ca, Mg, K, P, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Pb, Bi, Li, Be, B, Cl, Sc, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, Hg, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) : ICP 発光分析

10

【0028】

(2) テープ成形

上記 (1) で作製した板状アルミナ粉末 5 質量部と、微細なアルミナ粉末 (TM-DAR、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 、大明化学製) 95 質量部とを混合し、混合アルミナ粉末とした。この混合アルミナ粉末 100 質量部に対し、酸化マグネシウム (500A、宇部マテリアルズ製) 0.025 質量部 (250 質量 ppm) と、グラファイト粉末 (UF-G5、昭和電工製) 0.01 質量部と、バインダーとしてポリビニルブチラール (品番 BM-2、積水化学工業製) 7.8 質量部と、可塑剤としてジ (2-エチルヘキシル) フタレート (黒金化成製) 3.9 質量部と、分散剤としてトリオレイン酸ソルビタン (レオドール SP-O30、花王製) 2 質量部と、分散媒として 2-エチルヘキサノールとを加えて混合した。分散媒の量は、スラリー粘度が 20000 cP となるように調整した。このようにして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によって PET フィルムの上に乾燥後の厚さが $20 \mu\text{m}$ となるようにシート状に成形した。得られたテープを口径 50.8 mm (2 インチ) の円形に切断した後 150 枚積層し、厚さ 10 mm の Al 板の上に載置した後、パッケージに入れて内部を真空にすることで真空パックとした。この真空パックを 85 の温水中で 100 kgf/cm^2 の圧力にて静水圧プレスを行い、円板状の成形体を得た。

20

【0029】

混合アルミナ粉末中の F の Al に対する質量比 R_1, R_2 (ppm) はそれぞれ上記式 (1), (2) より求めた。実験例 1 では混合アルミナ粉末の質量比 R_1, R_2 はそれぞれ 24 ppm , 529 ppm であった。

30

【0030】

(3) 焼成

得られた成形体を脱脂炉中に配置し、 600 で 10 時間の条件で脱脂を行った。得られた脱脂体を黒鉛製の型を用い、ホットプレスにて窒素中 1800 で 4 時間、面圧 200 kgf/cm^2 の条件で焼成し、アルミナ焼結体を得た。得られたアルミナ焼結体のサンプルの外観写真を図 3 に示した。図 3 に描かれた NGK のロゴ入りマークは日本碍子 (株) の登録商標である。

【0031】

なお、上記 1. (1)、(2) が本発明の工程 (a) に相当し、上記 1. (3) が本発明の工程 (b) に相当する。

40

【0032】

2. アルミナ焼結体の特性

(1) c 面配向度

得られたアルミナ焼結体の配向度を確認するため、円板状のアルミナ焼結体の上面に対して平行になるように研磨加工した後、その研磨面に対して X 線を照射し c 面配向度を測定した。XRD 装置 (リガク製、RINT-TTR I II) を用い、 $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ の範囲で XRD プロファイルを測定した。具体的には、Cu K α 線を用いて電圧 50 kV 、電流 300 mA という条件で測定した。c 面配向度は、ロットゲーリング法によって算出した。具体的には、以下の式により算出した。c 面とはアルミナの (006) 面であ

50

る。式中、 P は作製したアルミナ焼結体のXRDから得られた値であり、 P_0 は標準 α -アルミナ(JCPDSカードNo. 46-1212)から算出された値である。実験例1のアルミナ焼結体の c 面配向度は99.7%であった。

【0033】

【数1】

$$c \text{ 面配向度}[\%] = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \times 100$$

$$P_0 = \frac{I_0(006)}{\sum I_0(hkl)}$$

$$P = \frac{I_s(006)}{\sum I_s(hkl)}$$

10

【0034】

(2) 気孔数(密度)

得られたアルミナ焼結体の任意の断面をクロスセクションポリッシャ(CP)(日本電子製、IB-09010CP)で研磨した。CPはイオンミリングの範疇に属する。CPを用いたのは、研磨面に脱粒が生じないからである。得られた断面を走査型電子顕微鏡(日本電子製、JSM-6390)にて撮影した。具体的には、図4のような縦19.0 μ m $\times$ 横25.4 μ mの視野を倍率5000倍で撮影した写真を、図5のように縦6枚分、横5枚分の連続的な写真(縦114 μ m $\times$ 横127 μ m)となるように並べ、目視により気孔の数をカウントした。気孔と気孔でない部分とは、明暗がはっきりしているため目視で容易に区別することができる。実験例1のアルミナ焼結体で確認された気孔数は0個であった。また、縦223.4 μ m $\times$ 横321.4 μ mの視野を倍率500倍で撮影した写真を、縦6枚分、横5枚分の連続的な写真(縦1340.4 μ m $\times$ 横1607.0 μ m)となるように並べ、目視により直径1 μ m以上の気孔の数をカウントした。この場合、実験例1のアルミナ焼結体で確認された気孔数は2個であった。

20

【0035】

30

(3) 不純物量

アルミナ焼結体を純度99.9%のアルミナ乳鉢で粉碎した後、不純物元素を下記方法により定量分析した。そして、アルミナ焼結体中のMg, C以外の不純物元素の合計の質量割合(ppm)、アルミナ焼結体に含まれるMg, Cの質量割合(ppm)を求めた。実験例1のアルミナ焼結体のMg, C以外の不純物元素は、いずれも検出限界以下であり、Mgが112ppm、Cが40ppm検出された。

C, S: 燃焼(高周波加熱)-赤外線吸収法

N: 不活性ガス融解-熱伝導度法

H: 不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法

F: 熱加水分解-イオンクロマトグラフ法

40

上記以外の不純物元素(主にSi, Fe, Ti, Na, Ca, Mg, K, P, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Pb, Bi, Li, Be, B, Cl, Sc, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, Hg, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu): ICP発光分析

【0036】

(4) Al₂O₃含有量

アルミナ焼結体のAl₂O₃含有量(質量%)は、上述した定量分析で得られた、アルミナ焼結体中のAl、O以外の元素の質量%の和Sを算出し、100-Sにより便宜的に求

50

めた。実験例 1 のアルミナ焼結体の Al_2O_3 含有量は 99.98 質量%であった。

【0037】

(5) 直線透過率

得られたアルミナ焼結体を、10mm×10mmの大きさに切り出し、φ68mmの金属製定盤の最外周部に90°おきに4個固定し、SiC研磨紙上で、金属製定盤と研磨治具の荷重のみ(合わせて1314g)をかけた状態で#800で10分、#1200で5分ラップ研磨(予備研磨)した。その後、セラミック定盤上でダイヤモンド砥粒を用いたラップ研磨を行った。ラップ研磨は、砥粒サイズ1μmで30分、その後、砥粒サイズ0.5μmで2時間行った。研磨後の10mm×10mm×0.2mm厚の試料をアセトン、エタノール、イオン交換水の順でそれぞれ3分間洗浄した後、分光光度計(Perkin Elmer製、Lambda 900)を用いて波長350~1000nmにおける直線透過率を測定した。実験例1のアルミナ焼結体の波長350~1000nmにおける直線透過率は80.3%以上であった。また、0.5mm厚の試料の波長300~1000nmにおける直線透過率は66.0%以上であった。

10

【0038】

実験例1のアルミナ焼結体の製造条件及び特性を表1にまとめた。

【0039】

【表 1】

実験例	アルミナ焼結体の製造条件										アルミナ焼結体の特性							
	板状アルミナ粉末の作製			テープ成形				焼成	c面 配向度 (%)	気孔数 ^{*5} (個)	気孔数 ^{*6} (個)	不純物量 ^{*7} (質量ppm)	Mg含有量 (質量ppm)	C含有量 (質量ppm)	Al ₂ O ₃ 含有量 ^{*8} (質量%)	直線 透過率 (%) ^{*9}	直線 透過率 (%) ^{*10}	
	γ-Al ₂ O ₃ (質量%)	AlF ₃ (質量%)	アニール 温度(℃)	混合比 ^{*1}	AlF ₃ 添加量 (質量%)	R1	R2											MgO量 ^{*2} (質量ppm)
1	96	4	1150	5.95	なし	24	529	250	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	99.7	0	2	含有せず	114	40	99.98	80.3	66.0
2	96	4	1180	5.95	なし	11	491	250	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	98.2	0	1	含有せず	113	40	99.98	79.4	64.2
3	96	4	1150	1.5:98.5	なし	7	159	250	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	90.1	0	0	含有せず	111	40	99.98	71.5	67.4
4	96	4	1150	5.95	なし	24	529	2500	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	99.5	0	1	含有せず	1132	30	99.88	70.2	56.3
5	96	4	1150	5.95	なし	24	529	0	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	96.3	0	0	含有せず	含有せず	40	100.00	74.7	52.5
6	96	4	1200	5.95	0.025	-	652	250	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	99.0	0	0	含有せず	112	40	99.98	76.2	62.3
7	96	4	1150	5.95	なし	24	529	250	常圧大気焼成後 HIP焼成 ^{*4}	92.2	0	0	含有せず	113	40	99.98	76.2	62.4
8	96	4	-	5.95	なし	1439	2271	250	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	55.5	0	0	23	112	40	99.98	69.9	67.5
9	96	4	1200	5.95	なし	5	331	250	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	98.0	0	0	含有せず	115	40	99.98	75.4	61.9
10	96	4	900	5.95	なし	343	747	250	ホットプレス ^{*3} (1650℃×4h)	79.2	125	161	182	118	40	99.97	0.4	0.2
11	-	-	-	0:100	0.004	-	51	250	ホットプレス ^{*3} (1800℃×4h)	0.3	0	0	含有せず	113	40	99.98	58.1	41.6
12	96	4	1150	5.95	なし	24	529	250	常圧大気 (1700℃×4h)	30.7	172	211	含有せず	114	含有せず	99.99	0.0	0.0

*1 混合比は、板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との質量比。
*2 MgO量は、混合アルミナ粉末100質量部に添加したMgOの質量割合。
*3 ボットプレス焼成時の圧力は200kgf/cm²。
*4 常圧大気焼成は1350℃×4h、HIP焼成は185MPa、1800℃×2h。
*5 視野114×127μmの範囲を観察
*6 視野縦1340.4μm×横1607.0μmの範囲を観察
*7 F含有量は熱加水分解-イオンクロマトグラフ法で求めた値を用いて算出した
*8 Al₂O₃含有量は熱加水分解-イオンクロマトグラフ法で測定したF含有量測定結果を反映
*9 試料厚み0.2mm、波長350nm～1000nmで測定した直線透過率の最低値
*10 試料厚み0.5mm、波長300nm～1000nmで測定した直線透過率の最低値

【 0 0 4 0 】

[実 験 例 2]

10

20

30

40

50

板状アルミナ粉末を作製する際のアニール温度を1180としたこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。熱処理温度が高くFの揮発量が増加したため、混合アルミナ粉末の質量比R1, R2はそれぞれ11, 491であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

【0041】

[実験例3]

テープ成形の際の板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との混合比を質量比で1.5:98.5としたこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。Fを含有する板状アルミナ粉末の混合割合を低くしたため、混合アルミナ粉末の質量比R1, R2はそれぞれ7, 159であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

10

【0042】

[実験例4]

テープ成形の際の酸化マグネシウムの添加量を2500質量ppmとしたこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

【0043】

[実験例5]

焼成の際に酸化マグネシウムを添加しなかったこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

20

【0044】

[実験例6]

板状アルミナ粉末を作製する際にアニール温度を1200としたこと、テープ成形の際にAlF₃を0.025質量部添加(外配)したことは実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。混合アルミナ粉末の質量比R2は652であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

【0045】

[実験例7]

焼成の際に常圧大気焼成を行ったあとHIP焼成を行ったこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。アルミナ原料粉末の質量比R1, R2はそれぞれ24, 529であった。常圧大気焼成の条件は、1350で4時間保持とした。また、HIP焼成の条件は、Arを圧力媒体とし、圧力185MPaで1800、2時間保持とした。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

30

【0046】

[実験例8]

板状アルミナ粉末を作製する際に板状アルミナ粉末のアニール処理を行わなかったこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。板状アルミナ粉末に多くのFが残ったため、アルミナ原料粉末の質量比R1, R2はそれぞれ1439, 2271であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

40

【0047】

[実験例9]

板状アルミナ粉末を作製する際のアニール温度を1200としたこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。熱処理温度が高くFの揮発量が増加したため、混合アルミナ粉末の質量比R1, R2はそれぞれ5, 331であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

【0048】

[実験例10]

50

板状アルミナ粉末を作製する際のアニール温度を900としたこと、及びホットプレス焼成温度を1650としたこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。混合アルミナ粉末の質量比R1, R2はそれぞれ343, 747であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

【0049】

[実験例11]

テープ成形の際にアルミナ原料粉末を微細アルミナ粉末であるTM-DARのみとし、混合時にフッ化アルミニウム粉末を0.004質量部添加(外配)したこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。アルミナ原料粉末の質量比R2は51であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

【0050】

[実験例12]

焼成方法を常圧大気1700としたこと以外は実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。混合アルミナ粉末の質量比R1, R2はそれぞれ24, 529であった。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表1に示した。

【0051】

[評価]

実験例1~7, 9では、板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中のFのAlに対する質量比R1が5ppm以上、質量比R2が15ppm以上となるように調製し、このアルミナ原料粉末を含む成形用原料をテープ成形した後、1700以上で加圧焼成(ホットプレス焼成又はHIP焼成)した。そのため、実験例1~7, 9のアルミナ焼結体は、c面配向度が90%以上、気孔の数は視野114×127μmの範囲では0個、視野1340.4×1607.0μmの範囲では0~2個、Mg, C以外の不純物元素の合計は100ppm以下、アルミナ含有量が99.8質量%以上であり、高配向、高緻密性かつ高純度のアルミナ焼結体であった。また、0.2mm厚で350~1000nmの直線透過率が60%以上、0.5mm厚で300~1000nmの直線透過率が50%以上であり、高い透光性を示した。実験例8では、混合アルミナ粉末中のR1, R2が高かったため、得られたアルミナ焼結体は、粒成長がやや過剰となってc面配向度や直線透過率はやや低くなったものの、高配向、高緻密性かつ高純度と呼べるものであった。

【0052】

一方、実験例10では、焼成温度が低すぎたため、得られたアルミナ焼結体は、c面配向度が低く気孔も多く残り、直線透過率が非常に低くなった。実験例11では、板状アルミナ粉末を使用しなかったため、得られたアルミナ焼結体は、c面配向度が極めて低くなり、十分な直線透過率が得られなかった。実験例12では、加圧焼成ではなく常圧大気焼成を採用したため、得られたアルミナ焼結体は、c面配向度が低く気孔も多く残り、直線透過率が非常に低くなった。

【0053】

[実験例13~22]

テープ成形の際の板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との混合比、MgO量、焼成の際の焼成温度を表2の通りとし、焼成温度から降温する際に1200までプレス圧を維持し、1200未満の温度域ではプレス圧をゼロに開放した以外は、実験例1と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。得られたアルミナ焼結体につき、上記2.(1)~(5)の特性を求めた。その結果を表2に示した。

【0054】

10

20

30

40

【表 2】

実験例 ^{*4}	アルミナ焼結体の製造条件							アルミナ焼結体の特性									
	板状アルミナ粉末の作製			テープ成形				焼成	c面 配向度 (%)	気孔数 ^{*5} (個)	気孔数 ^{*6} (個)	不純物量 ^{*7} (質量ppm)	Mg含有量 (質量ppm)	C含有量 (質量ppm)	Al ₂ O ₃ 含有量 ^{*8} (質量%)	直線 透過率 ^{*9} (%)	直線 透過率 ^{*10} (%)
	γ-Al ₂ O ₃ (質量%)	AlF ₃ (質量%)	アニール 温度(℃)	混合比 ^{*1}	AlF ₃ 添加量 (質量%)	R1	R2										
13	96	4	1150	1.598.5	なし	7	159	250	ホトプレス ^{*3} (1975℃×4h)	96.1	0	含有せず	112	40	99.98	83.0	79.1
14	96	4	1150	1.598.5	なし	7	159	250	ホトプレス ^{*3} (1900℃×4h)	67.7	0	含有せず	113	40	99.98	80.6	73.8
15	96	4	1150	0.7599.25	なし	5	79	250	ホトプレス ^{*3} (1900℃×4h)	93.4	0	含有せず	113	40	99.98	81.0	74.0
16	96	4	1150	1.598.5	なし	7	159	350	ホトプレス ^{*5} (1900℃×4h)	95.1	0	含有せず	224	40	99.97	79.6	71.1
17	96	4	1150	1.598.5	なし	7	159	500	ホトプレス ^{*3} (1900℃×4h)	96.0	0	含有せず	320	40	99.96	75.9	62.0
18	96	4	1150	2.98	なし	10	212	350	ホトプレス ^{*3} (1900℃×4h)	99.9	0	含有せず	157	40	99.98	81.5	76.1
19	96	4	1150	2.597.5	なし	12	265	250	ホトプレス ^{*3} (1900℃×4h)	99.9	2	含有せず	113	40	99.98	80.9	71.6
20	96	4	1150	2.597.5	なし	12	265	350	ホトプレス ^{*3} (1950℃×4h)	97.5	1	含有せず	158	40	99.98	82.2	77.7
21	96	4	1150	2.98	なし	10	212	350	ホトプレス ^{*3} (1850℃×4h)	71.0	2	含有せず	157	40	99.98	76.1	61.1
22	96	4	1150	2.597.5	なし	12	265	250	ホトプレス ^{*3} (1850℃×4h)	99.7	0	含有せず	112	40	99.98	79.0	68.4
23	96	4	—	5.95	なし	1439	2271	2500	ホトプレス ^{*3} (1800℃×4h)	76.0	0	22	1119	40	99.88	82.8	79.1
24	96	4	—	5.95	なし	1439	2271	1000	ホトプレス ^{*3} (1800℃×4h)	55.5	0	3	447	40	99.95	82.0	76.5
25	96	4	—	10.90	なし	2879	4548	2500	ホトプレス ^{*3} (1800℃×4h)	5.9	0	2	41	40	99.87	79.9	69.1
26	96	4	900	2.597.5	なし	17	425	250	ホトプレス ^{*3} (1950℃×4h)	100.0	0	含有せず	111	40	99.98	82.6	78.8
27	96	4	900	2.597.5	なし	17	425	250	ホトプレス ^{*3} (1900℃×4h)	99.9	4	含有せず	112	40	99.98	80.6	75.3
28	—	—	—	0.100	なし	0	0	250	ホトプレス ^{*3} (1975℃×4h)	0.0	1	含有せず	112	40	99.98	55.0	41.6

^{*1} 混合比は、板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との質量比。
^{*2} MgO量は、混合アルミナ粉末100質量部に添加したMgOの質量割合。
^{*3} ホットプレス焼成時の圧力は200kgf/cm²。
^{*4} 実験例13~30では焼成後、1200℃に降温した時点でプレス圧0kgf/cm²に除圧した。
^{*5} 視野114×127μmの範囲を観察。
^{*6} 視野1340.4μm×横1607.0μmの範囲を観察。
^{*7} F含有量は熱加水分解-イオンクロマトグラフ法で求めた値を用いて算出した。
^{*8} Al₂O₃含有量は熱加水分解-イオンクロマトグラフ法で測定したF含有量測定結果を反映。
^{*9} 試料厚み0.2mm、波長350nm~1000nmで測定した直線透過率の最低値。
^{*10} 試料厚み0.5mm、波長300nm~1000nmで測定した直線透過率の最低値。

【0055】

[実験例 23 ~ 25]

テープ成形の際の板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との混合比、MgO量、焼成の際の焼成温度を表2の通りとし、焼成温度から降温する際に1200℃までプレス圧を維

10

20

30

40

50

持し、1200 未満の温度域ではプレス圧をゼロに開放した以外は、実験例 8 と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。得られたアルミナ焼結体につき、上記 2 . (1) ~ (5) の特性を求めた。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 5 6 】

[実験例 2 6 , 2 7]

板状アルミナ粉末を作製する際のアニール条件を 900 3 時間エアフロー（エアの流量は 25000 cc / min ）とし、テープ成形の際の板状アルミナ粉末と微細アルミナ粉末との混合比、焼成の際の焼成温度を表 2 の通りとし、焼成温度から降温する際に 1200 までプレス圧を維持し、1200 未満の温度域ではプレス圧をゼロに開放した以外は、実験例 1 と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。得られたアルミナ焼結体につき、上記 2 . (1) ~ (5) の特性を求めた。その結果を表 2 に示した。

10

【 0 0 5 7 】

[実験例 2 8]

テープ成形の際のアルミナ原料粉末を微細アルミナ粉末のみとすると共に F 含有量をゼロとし、焼成の際の焼成温度を表 2 の通りとし、焼成温度から降温する際に 1200 までプレス圧を維持し、1200 未満の温度域ではプレス圧をゼロに開放した以外は、実験例 1 と同様にしてアルミナ焼結体を作製した。得られたアルミナ焼結体につき、上記 2 . (1) ~ (5) の特性を求めた。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 5 8 】

[評価]

20

実験例 13 ~ 27 では、板状アルミナ粉末を含むアルミナ原料粉末を、該アルミナ原料粉末中の F の Al に対する質量比 R 1 が 5 ppm 以上、質量比 R 2 が 15 ppm 以上となるように調製し、このアルミナ原料粉末を含む成形用原料をテープ成形した後、1700 以上で加圧焼成（ホットプレス焼成）した。そのため、実験例 13 ~ 27 のアルミナ焼結体は、c 面配向度が 5 % 以上、気孔の数は視野 114 × 127 μm の範囲では 0 ~ 4 個、視野 1340 . 4 × 1607 . 0 μm の範囲では 0 ~ 17 個、Mg , C 以外の不純物元素の合計は 100 ppm 以下、アルミナ含有量が 99 . 8 質量 % 以上であり、高配向、高緻密性かつ高純度のアルミナ焼結体であった。また、0 . 2 mm 厚で 350 ~ 1000 nm の直線透過率が 70 % 以上、0 . 5 mm 厚で 300 ~ 1000 nm の直線透過率が 60 % 以上であり、高い透光性を示した。

30

【 0 0 5 9 】

一方、実験例 28 では、板状アルミナ粉末を使用しなかったため、得られたアルミナ焼結体は、c 面配向度が極めて低くなり、十分な直線透過率が得られなかった。

【 0 0 6 0 】

なお、実験例 1 ~ 28 のうち、本発明の実施例に相当するのは実験例 1 ~ 9 , 13 ~ 27 である。本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の技術的範囲に属する限り、種々の態様で実施することができる。

【 0 0 6 1 】

本出願は、2014 年 11 月 28 日に出願された日本国特許出願第 2014 - 241685 号及び 2015 年 5 月 13 日に出願された日本国特許出願第 2015 - 98524 号を優先権主張の基礎としており、引用によりそれらの内容の全てが本明細書に含まれる。

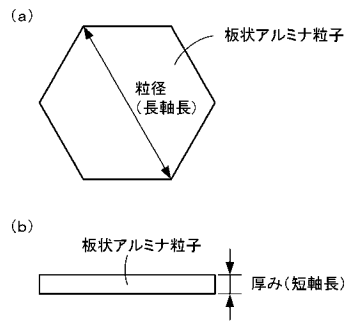
40

【 産業上の利用可能性 】

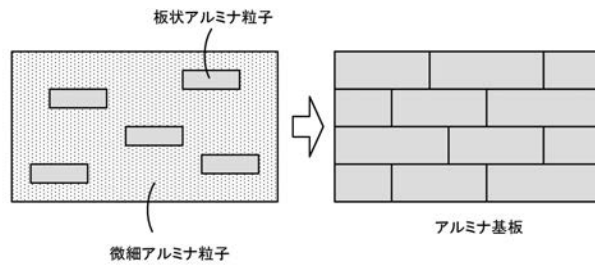
【 0 0 6 2 】

本発明は、例えば、高圧ナトリウムランプ用発光管や高耐熱窓材、半導体装置用部材、光学部品用基板等に利用可能である。

【図 1】



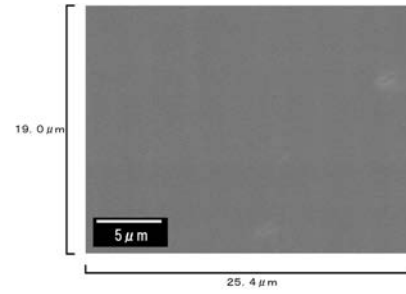
【図 2】



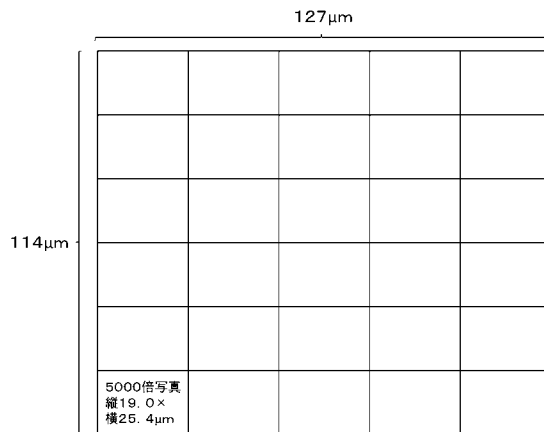
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/082643									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/115(2006.01)i 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) C04B35/115 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 51-30209 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March 1976 (15.03.1976), claims 1 to 4; page 2, upper left column, line 11 to page 3, lower left column, the last line (Family: none)</td> <td>1, 2, 4 3, 5, 6</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2004-359495 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims 1, 2; paragraphs [0005], [0015], [0018] to [0022], [0032] (Family: none)</td> <td>1-5 6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y A	JP 51-30209 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March 1976 (15.03.1976), claims 1 to 4; page 2, upper left column, line 11 to page 3, lower left column, the last line (Family: none)	1, 2, 4 3, 5, 6	Y A	JP 2004-359495 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims 1, 2; paragraphs [0005], [0015], [0018] to [0022], [0032] (Family: none)	1-5 6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y A	JP 51-30209 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March 1976 (15.03.1976), claims 1 to 4; page 2, upper left column, line 11 to page 3, lower left column, the last line (Family: none)	1, 2, 4 3, 5, 6									
Y A	JP 2004-359495 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims 1, 2; paragraphs [0005], [0015], [0018] to [0022], [0032] (Family: none)	1-5 6									
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.											
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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							
* 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 02 February 2016 (02.02.16)		Date of mailing of the international search report 16 February 2016 (16.02.16)									
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082643

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-286956 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 November 1989 (17.11.1989), page 3, right column, lines 1 to 16 (Family: none)	1-5
Y	JP 5396176 B2 (NGK Insulators, Ltd.), 22 January 2014 (22.01.2014), paragraph [0018] (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 8 2 6 4 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C04B35/115(2006.01)i			
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 (I P C)) Int.Cl. C04B35/115			
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で利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*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y A	JP 51-30209 A (松下電器産業株式会社) 1976.03.15, 請求項1-4, 第2頁左上欄第11行-第3頁左下欄最下行 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3, 5, 6	
Y A	JP 2004-359495 A (日本碍子株式会社) 2004.12.24, 請求項1, 2, [0005], [0015], [0018] - [0022], [003 2] (ファミリーなし)	1-5 6	
Y	JP 1-286956 A (住友電気工業株式会社) 1989.11.17, 第3頁右欄第 1-16行 (ファミリーなし)	1-5	
☒ 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 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 02.02.2016		国際調査報告の発送日 16.02.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号100-8915 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) 末松 佳記 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 3 4 4 3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 8 2 6 4 3
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 請求項の番号
Y	JP 5396176 B2 (日本碍子株式会社) 2014. 01. 22, [0 0 1 8] (フ ァミリーなし)	1-5

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 七瀧 努

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。