

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4953223号  
(P4953223)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.	F I
C O 4 B 35/56 (2006.01)	C O 4 B 35/56 G
C O 4 B 35/622 (2006.01)	C O 4 B 35/00 D
B 2 8 C 1/04 (2006.01)	C O 4 B 35/56 P
	B 2 8 C 1/04

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-253338 (P2005-253338)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成17年9月1日(2005.9.1)		独立行政法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2007-63092 (P2007-63092A)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成19年3月15日(2007.3.15)	(72) 発明者	石原 知
審査請求日	平成20年8月28日(2008.8.28)		茨城県つくば市千現一丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	西村 聡之
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	田中 英彦
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内
		審査官	押見 幸雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セラミックス系複合体の製造方法及びその複合前駆体粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下のステップ(a)及び(b)を設けた複合前駆体粒子含有スラリーの製造方法。

(a) セラミックス材料の構成元素の全て又は一部を含み、焼成することによって有機-無機変換によりセラミックスとなるポリシリレン類である高分子前駆体物質、前記高分子前駆体物質を溶解する溶媒及び第二相粒子を混合して混合液を得る。

(b) 前記混合液と前記高分子前駆体物質を溶解しない溶媒とを混合することにより、溶解された前記高分子前駆体物質を前記第二相粒子を核とする複合前駆体粒子として混合溶媒溶液中に析出させる。

【請求項2】

前記ステップ(b)は、前記高分子前駆体物質を溶解しない溶媒に前記混合液を滴下するステップである、請求項1記載の複合前駆体粒子含有スラリーの製造方法。

【請求項3】

前記第二相粒子は直径が1 μm以下の繊維状物質である、請求項1又は2記載の複合前駆体粒子の製造方法。

【請求項4】

請求項1から3のいずれかに記載の方法で製造した前記スラリーから溶媒を除去するステップを設けた、内部に第二相粒子を含有する複合前駆体粒子の製造方法。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかに記載の方法で製造した前記複合前駆体粒子の高分子成分を焼

成することによって内部に前記第二相粒子を含有するセラミックス材料を形成する、セラミックス系複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、焼成により内部に第二相粒子を含有するセラミックス系複合体を製造する方法及びその前段階として内部に第二相粒子を含有する複合前駆体粒子を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子物質を出発原料として用い、熱分解・焼成過程を経て、セラミックスを合成する前駆体法は、材料微細構造の制御が容易であり、高性能耐熱材料の製造方法として期待されている。とくに、耐熱複合材料用の連続強化繊維として、ポリカルボシラン高分子前駆体から焼成されたSi-C-O系セラミックス繊維が知られている（非特許文献1）。

【0003】

また、高分子前駆体粉末からセラミックスバルク材を作製する方法として、ポリシラザン高分子の架橋熱処理によって得た固体前駆体を機械的に粉碎して粉末とし、加圧成形および焼成のプロセスを経てSi-C-N系セラミックスを作製する手法が開発されている（非特許文献2）。また、ポリカルボシラン高分子の固体を粉碎して粉末とし、酸化不融化处理、加圧成形および焼成のプロセスを経てSi-C-O系セラミックスを作製した例も報告されている（非特許文献3）。

【0004】

しかしながら、このような高分子前駆体固体物質の機械的粉碎においては、不純物が混入しやすいという問題がある。また、高分子前駆体によっては、粉碎に長時間を必要とする場合もある。前駆体化学物質を原料として、機械的粉碎を経ないで直接にセラミックス粉末を作製する手法としては、シラン化合物などの気相反応により、Si-C系などのセラミックス微粉末が作製されている（非特許文献4）。しかしながら、この手法では、気相反応を利用するために、生産性が低いという問題がある。

【0005】

一方、セラミックス粉末にカーボンナノチューブなどの第二相粒子を混合して焼結することにより、第二相粒子を含有するセラミックス系複合材料が知られている。たとえば、SiC粉末にカーボンナノチューブを10%混合して焼結することによる複合材料の作製とその機械的性質が報告されている（非特許文献5）。しかしながら、セラミックス粉末に第二相粒子を混合して焼結する手法では、セラミックス粉末間に第二相粒子が偏在し、第二相粒子の添加量が多くなるにしたがって、セラミックス粉末の焼結が困難となり、機械的性質などの低下を招くため、第二相粒子の適切な添加量が限られてしまう。

【0006】

また、SiO<sub>2</sub>ガスなどを利用した気相反応により、カーボンナノチューブ表面にSiCを析出させる手法が報告されている（非特許文献6および特許文献1）。しかしながら、この手法では、カーボンナノチューブ表面にSiCを薄く析出させる目的としては適しているが、SiCセラミックスとカーボンナノチューブの複合材料を作製するためには、SiCの析出膜を厚くする必要があり、工業的生産性としては問題がある。

【0007】

セラミックス粉末中にカーボンナノチューブを含有する複合粉末の製造方法として、カーボンナノチューブを溶媒に分散させ、か焼によりセラミックスとなることができる水溶性塩を混合し、乾燥およびか焼する手法が提案されている（特許文献2）。この方法では、酸化物系セラミックスの複合粉末を作製することができるが、炭化物系や窒化物系セラミックスの複合粉末を作製することは容易ではない。

【0008】

【非特許文献1】S. Yajima他：J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976), 324-327.

10

20

30

40

50

【非特許文献2】R. Riedel他：Nature, 355 (1992), 714-717.

【非特許文献3】K. Kakimoto他：J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), 2337-2341.

【非特許文献4】岡部安三、北條純一、加藤昭夫：日本化学会誌, (1980), 188-193.

【非特許文献5】R.Z. Ma他：J. Mater. Sci., 33 (1998), 5243-5246.

【非特許文献6】J. W. Liu他：Chem. Phys. Lett., 348 (2001), 357-360.

【特許文献1】特開2005-075720号公報

【特許文献2】特開2004-256382号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記の問題点を解決し、粉碎工程や気相反応を用いることなく、第二相粒子を含有するセラミックス系複合体を、簡便に製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、高分子前駆体物質の各種溶媒に対する溶解度を詳細に検討した結果、高分子前駆体物質を溶媒に溶解し、この溶液、及び、該高分子前駆体物質を溶解しない溶媒を混合して、該高分子前駆体物質粒子を混合溶媒溶液中に均一微細に析出させ、該前駆体粒子を含有するスラリーを容易に作製できることを見出した。また、該高分子前駆体物質粒子を混合溶媒溶液中に析出させる際に、予め第二相粒子を分散させておくことにより、第二相粒子を含有して複合前駆体粒子を析出させることができることを見出した。さらに、混合溶媒溶液の溶媒を除去することにより、該前駆体粉末を容易に作製でき、これを焼成することによって内部に第二相粒子を含有するセラミックス系複合体を容易に作製できることを見出した。

【0011】

すなわち、本発明による複合前駆体粒子の製造方法は、高分子前駆体物質、該高分子前駆体物質を溶解する溶媒及び第二相粒子を混合し、さらに、この混合液と該高分子前駆体物質を溶解しない溶媒を混合することにより混合溶媒溶液を形成し、溶解された該高分子物質の粒子を第二相粒子を核とする複合体として混合溶媒溶液中に析出させることを特徴とするものである。さらに、混合溶媒溶液の溶媒を除去することを特徴とするものである。そして、本発明によるセラミックス系複合体の製造方法は、この方法で製造した複合前駆体粒子の高分子成分を焼成することによって内部に第二相粒子を含有するセラミックス材料を形成することを特徴とするものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明における複合前駆体粒子の製造方法として、高分子前駆体物質、該高分子前駆体物質を溶解する溶媒及び第二相粒子を混合し、さらに、この混合液と該高分子前駆体物質を溶解しない溶媒を混合することにより混合溶媒溶液を形成し、混合溶媒溶液全体における該高分子前駆体物質の溶解度が低下することにより、第二相粒子を核として高分子前駆体物質粒子を混合溶媒溶液中に析出させることを特徴とする。さらに、混合溶媒溶液の溶媒を除去することを特徴とする。

【0013】

本発明では、原料として、溶媒に可溶性高分子前駆体物質を用いる。この高分子前駆体物質は、目的とするセラミックス材料の構成元素の全て又は一部を含み、焼成することによって有機-無機変換によりセラミックスとなる、何らかの溶媒に可溶性高分子前駆体物質であれば、種類を問わない。本発明に適した高分子前駆体物質の例としては、ポリカルボシラン、ポリビニルシランなどのポリシリレン類が挙げられる。なお、ポリシリレン類は、ポリシラン類とも称されている。例えば、ポリカルボシランをアルゴン雰囲気中で焼成することにより、Si-C系などのセラミックス材料が、また、アンモニア雰囲気中で焼成することにより、Si-N系などのセラミックス材料が得られる。また、このような高分子物質を基本として、酸素、窒素、燐、ホウ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの

10

20

30

40

50

元素を含むものであっても構わない。さらには、複数の高分子物質を混合したものの、重縮合したものであっても構わない。

【0014】

ここで、該高分子前駆体物質を溶解する溶媒として、ノルマルヘキサンやキシレンなどの有機溶媒が好適である。該高分子物質を溶解するものであれば、複数の溶媒を混合したものであってもよい。とくに粘性の低いノルマルヘキサンが好ましい。溶解する方法は問わないが、迅速に溶解させるために、攪拌することが望ましい。

【0015】

一方、該高分子前駆体物質を溶解しない溶媒の例としては、エタノール、メタノール、アセトン、水などが挙げられる。該高分子物質を溶解しないものであれば、複数の溶媒を混合したものであってもよい。混合の容易さから、粘性の低い溶媒が好ましい。さらには、該高分子前駆体物質を溶解する溶媒、及び、該高分子前駆体物質を溶解しない溶媒は、互いに溶解し合うものを選択することが、均一な析出のために好ましい。ここで、該高分子前駆体物質を溶解しない溶媒の量は析出の均一性のために多い方が好ましく、溶解に用いた溶媒の量に対し、体積比で2倍以上が好ましい。

【0016】

含有する第二相粒子は、該高分子前駆体物質の溶解及び析出に用いる両種の溶媒に溶解しないものであれば、種類を問わない。用途に応じて、セラミックス粉末、金属粉末、金属間化合物粉末、炭素粉末、フラーレン物質粒子などを選択することができる。なお、該高分子前駆体物質と第二相粒子の混合比率は、用途に応じて任意の値を選択することができる。

【0017】

従来粉末混合による複合材の製造方法においては混合が容易ではない、繊維状やウィスカー状のものでも本発明では、容易に複合化することが可能である。すなわち、第二相粒子の形状アスペクト比が2以上であっても適用可能である。例えば、セラミックウィスカーやカーボン繊維ウィスカーなどが選択できる。さらには、第二相粒子として、カーボンナノチューブなどの直径が1  $\mu\text{m}$ 以下の繊維状物質は特に有用である。カーボンナノチューブのみならず、窒化物系や酸化物系などのナノチューブも有用である。これらの繊維状物質は、化学組成による種類、化学結合状態の種類、また、単層又は多層の構造による種類を問わない。

【0018】

混合方法は問わないが、まず該高分子前駆体物質を溶媒に溶解し、次に第二相粒子をこの溶液に混合し、該高分子前駆体物質を溶解しない溶媒を攪拌しながら、該粒子分散溶液を該溶媒に滴下することが好ましい。この順序で混合することにより、溶解された該高分子前駆体物質が第二相粒子を核として析出し、第二相粒子を内部に含有する複合前駆体粒子となる。第二相粒子の溶媒分散が容易である場合には、該高分子前駆体物質を溶解する溶媒に第二相粒子を分散させ、次に該高分子前駆体物質をこの混合液に溶解させ、この粒子分散溶液を該溶媒に滴下して混合溶媒溶液を形成してもよい。

【0019】

このように、本発明の方法により、複合前駆体粒子を溶媒中に含有するスラリーを容易に作製することができる。このスラリーから後述するように複合前駆体粒子を作製することができるが、このスラリーは、基板上に塗布して焼成することによる複合セラミックス系皮膜の作製などの用途にも用いることができる。なお、必要に応じてスラリーの溶媒を置換することもできる。例えば、得られたスラリーから静置や遠心分離などの方法で上澄液を分離し、所望の溶媒を加えて攪拌することにより、スラリーの溶媒を置換できる。

【0020】

本発明の方法により得られたスラリーから溶媒を除去することによって、複合前駆体粒子を得ることができる。ここで、溶媒を除去する方法は問わない。加熱乾燥、真空乾燥、凍結乾燥などが選択できる。とくに噴霧乾燥法は量産に適している。さらに、得られた複合前駆体粒子を該高分子前駆体物質の性質や用途に応じた条件で焼成することにより、目

10

20

30

40

50

的のセラミックス系複合体を製造することができる。ここで、複合体とは、内部に第二相粒子を含有する複合粉末状物質や複合繊維状物質などを総称したものである。

#### 【0021】

なお、得られた複合前駆体粒子は、その高分子前駆体物質の性質に基づき、任意の処理を施すことができる。例えば、高分子前駆体物質の種類によっては、焼成する前に、該高分子前駆体物質の融点以下の温度で酸化性雰囲気中において加熱する酸化不融化处理を施すことが可能であり、焼成加熱中における溶融を抑制することができる。また、酸化不融化处理の代わりに電子線照射などの方法でも不融化处理をすることができる。

#### 【0022】

本発明の製造方法では、機械的粉碎を用いなくても複合前駆体粒子を作製できるため、不純物の混入が少ないセラミックス系複合体を合成することが可能である。また、高分子前駆体物質の溶解度を利用しているため、液体の混合により室温でも短時間の反応で容易に析出が可能であるため、複雑な装置や多大なエネルギーを必要とせず、量産に適している。

10

#### 【0023】

本発明による内部に第二相粒子を含有するセラミックス系複合体は、セラミックス系複合材料焼結材の原料として利用できる他、プラスチック、ゴム、金属などの複合添加粒子として利用できる。とくに、カーボンナノチューブのようにプラスチック、ゴム、金属に対する親和性が低い直径が1  $\mu\text{m}$ 以下の繊維状物質をセラミックスで複合化することにより、親和性を改善することができる。

20

#### 【実施例1】

#### 【0024】

1 gのポリカルボシラン固体を、70 mLのノルマルヘキサンに加えてマグネチックスターラーで攪拌し、溶解した。これに1 gの多層カーボンナノチューブ(40~70nm径)を混合し、超音波を照射して均一に分散させて粒子分散溶液を形成した。一方、500 mLのエタノールをマグネチックスターラーで攪拌し、その上から前述の粒子分散溶液を滴下し混合溶媒溶液を形成した。さらに、この混合溶媒溶液を50~60 で乾燥して溶媒を除去した。その結果、黒色の粉末状物質が得られた。

#### 【実施例2】

#### 【0025】

実施例1で得られた黒色の粉末状物質に、大気中で170 まで昇温してポリカルボシランの酸化不融化处理を施した。さらに、1000 で30分間、アルゴン雰囲気中で焼成した。この焼成により得られた粉末状物質の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。カーボンナノチューブの一部が粉末表面から突出した形態が観察されており、カーボンナノチューブとSi-C-O系セラミックスの複合粉末が得られたことを示している。

30

#### 【比較例1】

#### 【0026】

1 gのポリカルボシラン固体を、70 mLのキシレンに加えてマグネチックスターラーで攪拌し、溶解した。これに1 gの多層カーボンナノチューブ(40~70nm径)を混合し、超音波を照射して均一に分散させて粒子分散溶液を形成した。一方、500 mLのノルマルヘキサンをマグネチックスターラーで攪拌し、その上から前述の粒子分散溶液を滴下し混合溶媒溶液を形成した。さらに、この混合溶媒溶液を50~60 で乾燥して溶媒を除去した。その結果、カーボンナノチューブとポリカルボシランの混合物が塊状に生じ、カーボンナノチューブの凝集も部分的に認められた。

40

#### 【0027】

これらの結果は、ポリカルボシランのキシレン溶液及びポリカルボシランを溶解するノルマルヘキサンを混合させても複合前駆体粒子は析出せず、乾燥しても分散状態の不均一な塊状混合物が生じてしまうのに対し、ポリカルボシランのノルマルヘキサン溶液にカーボンナノチューブを混合し、ポリカルボシランを溶解しないエタノールに混合することによって、複合前駆体粒子を析出させることができることを示している。

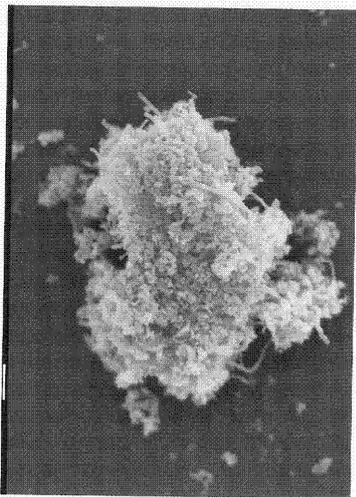
50

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】実施例2において、カーボンナノチューブとポリカルボシランより作製したカーボンナノチューブとSi-C-O系セラミックスの複合粉末の図面代用走査型電子顕微鏡写真。

【図1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭63-186840(JP,A)  
特開平01-268724(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/56 - 35/599

C04B 35/622

B28C 1/04