

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 14 日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006337 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (2006.01) *H05K 7/20* (2006.01)
C09K 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064946
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 25 日(25.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-143379 2014 年 7 月 11 日(11.07.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 坂本 禎章(SAKAMOTO, Sadaaki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SINTERED COMPACT CONTAINING VANADIUM OXIDE

(54) 発明の名称: 酸化バナジウムを含有する焼結体

(57) Abstract: The present invention provides a sintered compact of a mixture of a glass material and a ceramic material that contains vanadium oxide as a primary component, the sintered compact being characterized in that the proportion by volume of the ceramic material in the sintered compact is 60% or higher. This sintered compact can be used without a power supply and can be used as a cooling device having excellent cooling efficiency.

(57) 要約: 本発明は、酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料およびガラス材料の混合物の焼結体であって、焼結体におけるセラミック材料の体積分率が 60% 以上であることを特徴とする焼結体を提供する。本発明の焼結体は、無電源で使用可能で、かつ冷却効率に優れた冷却デバイスとすることができ



WO 2016/006337 A1

明 細 書

発明の名称：酸化バナジウムを含有する焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料を含有する焼結体に関する。

背景技術

[0002] 近年の電子機器の性能向上を背景に、熱源となるＣＰＵ（中央処理装置）、パワーアンプ、ＦＥＴ（電界効果トランジスタ）、ＩＣ（集積回路）、ボルトエッジレギュレータなどの電子部品の数が増加し、投入されるエネルギーの増加も重なって、発熱の問題が顕著化している。特に、スマートフォンやタブレット型端末のようなモバイル機器では、この熱により、電池の容量が劣化するという問題がある。したがって、機器の内部の温度を、より高度に制御することが求められている。

[0003] 上記のような熱源から生じた熱の制御は、既存の熱マネジメントソリューションである冷却ファン、ヒートパイプ、ヒートシンク、サーマルシート、ペルチェ素子などにより行われており、例えば、特許文献１には、ヒートシンクとファンまたはペルチェ素子を組み合わせた冷却装置が記載されている（特許文献１を参照）。

[0004] しかしながら、上記のようなヒートシンクとファンまたはペルチェ素子を組み合わせた冷却装置は、構造が比較的複雑であることに加え、機器が大きくなり、特にスマートフォンやタブレット型端末等の薄型の機器には使用しにくい。さらには、電力を消費するので、低消費電力（バッテリーの持ち時間）の観点からも不利である。

[0005] したがって、スマートフォンやタブレット型端末等の薄型の機器では、現状、温度の制御は、筐体を介する放熱による手段しかなく、熱源と筐体をサーマルシートなどで熱結合し熱を逃がしている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-223497号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のような筐体を介する放熱は、筐体の表面積が限られていることから、限界がある。したがって、各熱源の温度を測定し、温度が所定の温度以上になった場合に、CPUなどのパフォーマンスを制限する（発熱自体を抑制する）ことで対応している。即ち、筐体の温度上昇が、CPU等のパフォーマンスの妨げになっていることがある。当然、このような筐体を介した放熱、換言すれば機器全体への伝熱による放熱においては、バッテリーにも熱が伝わることになり、電池容量の経時的な低下に繋がっているともいえる。

[0008] そこで、本発明者らは、結晶構造相転移や磁気相転移等に伴い熱を吸収するセラミック材料を、電子機器の熱源付近に配置することにより、無電源で使用可能な冷却デバイスとすることを検討した。一般的に、このようなセラミック材料は、筐体内に設置するためにシート状またはブロック状に成形される。しかしながら、このような成形体は、その形状を維持するために約50体積%の樹脂と混合されるが、樹脂は冷却に寄与しないので、冷却デバイス全体としての吸熱効率を低下させる問題があることに気づいた。特に、設置スペースが限られるスマートフォンおよびタブレットPCのような小型機器では、高い吸熱効率が求められるのでこの問題は顕著になる。

[0009] したがって、本発明の目的は、無電源で使用可能で、かつ冷却効率に優れた冷却デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記問題を解消すべく鋭意検討した結果、結晶構造相転移や磁気相転移等に伴い熱を吸収するセラミック材料を成形する際に、樹脂ではなくガラスを用いることにより、上記の問題を解決できることを見出し、本発明に至った。

- [0011] 本発明の第１の要旨によれば、酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料およびガラス材料の混合物の焼結体が提供される。
- [0012] 本発明の第２の要旨によれば、上記焼結体を含んで成る冷却デバイスが提供される。
- [0013] 本発明の第３の要旨によれば、上記冷却デバイスを有して成る電子部品が提供される。
- [0014] 本発明の第４の要旨によれば、上記冷却デバイスまたは上記電子部品を有して成る電子機器が提供される。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、表面に絶縁層を有する、結晶構造相転移や磁気相転移等に伴い熱を吸収するセラミック材料およびガラス材料の混合物を緻密化することにより、無電源で使用可能で、かつ冷却効率に優れた冷却デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明の焼結体中のセラミック材料は、６０％以上、好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上の体積分率を有する。セラミック材料の体積分率を８０％以上とすることにより、焼結体の吸熱量を大きくすることができる。ここに、体積分率とは、焼結体の見かけ体積（即ち、焼結体内部の空隙も含めた体積）の内、ある物質（ここでは、セラミック材料）が占める体積の割合を意味する。
- [0017] 本発明の焼結体は、８０％以上の相対密度、好ましくは９０％以上、より好ましくは９５％以上の相対密度を有する。焼結体の相対密度が高いほど、焼結体中に含まれるセラミック材料の量が増大し、焼結体全体としての吸熱量が大きくなる。また、熱伝導性の低い空隙部が少なくなるので、焼結体の熱伝導性が高くなる。
- [0018] ここに、相対密度とは、焼結体において構成成分（例えば、焼結体がセラミック材料およびガラス材料からなる場合は、セラミック材料およびガラス材料）が占める空間の割合を意味する。換言すれば、相対密度とは、焼結体

中の空隙部を除く部分の割合を意味する。相対密度は、原料の密度およびその割合、ならびに得られた焼結体の密度から計算することができる。例えば、セラミック材料Aおよびガラス材料Bから焼結体Cを得た場合、下記式により相対密度を求めることができる。なお、焼結体Cの見かけ密度は、焼結体の見かけ体積（即ち、焼結体内部の空隙も含めた体積）と、その重量から計算することができる。例えば、焼結体が直方体である場合、焼結体の縦、横、厚みの寸法と重さから計算することができる。

$$\text{相対密度 (\%)} = D_C / (P_A \times D_A + P_B \times D_B) \times 100$$

D_A : セラミック材料Aの密度

D_B : ガラス材料Bの密度

D_C : 焼結体Cの見かけ密度

P_A : セラミック材料Aの重量割合

P_B : ガラス材料Bの重量割合

ただし、 $P_A + P_B = 1$

[0019] 本明細書において、焼結体とは、セラミック材料およびガラス材料の粉末混合物を熱処理することにより得られる塊を意味する。

[0020] 本発明の焼結体は、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上の相対密度を有する。焼結体の相対密度が高いほど、焼結体中に含まれるセラミック材料の量が増大し、焼結体としての吸熱量が大きくなる。

[0021] 本発明に用いられるセラミック材料は、潜熱により熱を吸収するセラミック材料である。

[0022] このセラミック材料による熱の吸収は、潜熱を吸収することにより為される。このようなセラミック材料は、過剰な熱を潜熱により一時的に吸収することにより、時間的な熱の平滑化をすることで、高い冷却効果を得ることが可能になる。

[0023] 上記セラミック材料としては、酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料が好ましい。ここに、酸化バナジウムとは、VおよびOを含む物質を意味し、例えば VO_2 および他の原子がドーピングされた VO_2 が挙げられる。

[0024] ここに、主成分とは、セラミック材料中に50質量%以上含まれる成分を意味し、特に60質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、例えば98.0~99.8質量%含むことを意味する。

[0025] 上記セラミック材料は、好ましくは5 J/g以上、より好ましくは20 J/g以上の潜熱量を有する。このように大きな潜熱量を有することにより、より小さな体積で大きな冷却効果を発揮できるので、小型化の点で有利である。ここに、「潜熱」とは、物質の相が変化するときに必要なとされる熱エネルギーの総量であり、本明細書においては、固体-固体の相転移、例えば電気・磁気・構造相転移に伴う吸発熱量の事をいう。

[0026] 具体的なセラミック材料としては、特に限定されないが、例えば特開2010-163510号公報に記載のセラミック材料、具体的には、 VO_2 、 LiVS_2 、 LiVO_2 、 V_2O_3 、 V_4O_7 、 V_6O_{11} 、 A_yVO_2 （式中、AはLiまたはNaであり、 $0.1 \leq y \leq 2.0$ 、好ましくは $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）、 $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （式中、Mは、W、Ta、Mo、Nb、RuまたはReであり、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、好ましくは $0 \leq x \leq 0.05$ ）等が挙げられる。

[0027] 好ましい態様において、上記酸化バナジウムは、V（バナジウム）およびM（ここに、Mは、W、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも一種である）を含む酸化物であって、VとMの合計を100モル部としたときのMの含有モル部が0モル部以上約5モル部以下、好ましくは1モル部以下である酸化物である。なお、Mは必須成分ではなく、Mの含有モル部は0であってもよい。

[0028] 別の好ましい態様において、上記酸化バナジウムは、A（ここに、AはLiまたはNaである）およびV（バナジウム）を含む酸化物であって、Vを100モル部としたときのAの含有モル部が約50モル部以上約100モル部以下である酸化物である。

[0029] また、別の好ましい態様において、上記酸化バナジウムは、組成式：



(式中、Mは、W、Ta、MoまたはNbであり、 $0 \leq x \leq 0.05$)

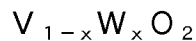
または、組成式：



(式中、AはLiまたはNaであり、 $0.5 \leq y \leq 1.0$)

で表される酸化バナジウムである。

[0030] より好ましい態様において、上記酸化バナジウムは、組成式：



(式中、 $0 \leq x \leq 0.01$)

で表される酸化バナジウムである。

[0031] 別の好ましい態様において、上記酸化バナジウムは、Tiがドーピングされた酸化バナジウムまたはさらにW、Ta、MoおよびNbからなる群から選択される他の原子がドーピングされた酸化バナジウムであって、

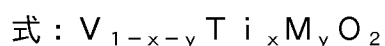
他の原子がWである場合、バナジウム、Tiおよび他の原子の合計100モル部に対して、他の原子の含有モル部が、0モル部より大きく5モル部以下であり、

他の原子がTa、MoまたはNbである場合、バナジウム、Tiおよび他の原子の合計100モル部に対して、他の原子の含有モル部が、0モル部より大きく15モル部以下であり、

バナジウム、Tiおよび他の原子の合計100モル部に対して、チタンの含有モル部は、2モル部以上30モル部以下である。このような酸化バナジウムを用いることにより、セラミック材料の耐湿性が向上する。

[0032] 好ましい態様において、上記のTiがドーピングされた酸化バナジウムは、Tiおよび他の原子の合計100モル部に対して、チタンの含有モル部が、5モル部以上10モル部以下であり得る。

[0033] 別の好ましい態様において、上記酸化バナジウムは、



[式中、Mは、W、Ta、MoまたはNbであり、

xは0.02以上0.3以下であり、

yは0以上であって、

MがWである場合、yは0.05以下であり、

MがTa、MoまたはNbである場合、yは0.15以下である。]

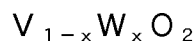
で表される酸化バナジウムである。このような酸化バナジウムを用いることにより、セラミック材料の耐湿性が向上する。

[0034] 好ましくは、上記式中、xは、0.05以上0.1以下であり得る。

[0035] 上記セラミック材料中の主成分以外の成分としては、 VO_2 と酸素量の異なる VO_x 、具体的には、 VO 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 V_3O_7 、 V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} および V_6O_{13} 等が挙げられる。

[0036] 酸化バナジウムの潜熱を示す温度、即ち、酸化バナジウムが相転移する温度は、添加（ドーピング）する元素の添加量により調節することができる。

[0037] 例えば、酸化バナジウムが、組成式：



で示される場合、xを0.005とすると、相転移は約50℃で起こり、xを0.01とすると、相転移は約40℃で起こる。

[0038] 上記酸化バナジウムが相転移する温度は、冷却対象物、冷却目的などに応じて適宜選択され、例えば冷却対象物がCPUである場合、昇温時20～100℃、好ましくは40～60℃で相転移することが好ましい。

[0039] 上記セラミック材料は、粒子（粉末）状であることが好ましい。セラミック材料のコア部の平均粒径（D50：体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積曲線において、累積値が50%となる点の粒径）は、特に限定されないが、例えば、0.1～数百 μm 、具体的には0.1～900 μm 、代表的には約0.2～50 μm であり、好ましくは、0.5～50 μm である。かかる平均粒径は、レーザー回折・散乱式 粒子径・粒度分布測定装置または電子走査顕微鏡を用いて測定することができる。平均粒径は、取り扱いの容易性の観点から、0.2 μm 以上であることが好ましく、より緻密に成形できるという観点から、50 μm 以下であることが好ましい。

[0040] 本発明に用いられるガラス材料は、特に限定されないが、軟化点が低いガ

ラスが好ましい。

[0041] ガラス材料の軟化点は、セラミック材料（好ましくは VO_2 ）が化学的な変質（例えば、酸化）を実質的に起こさない温度範囲であることが好ましく、具体的には、 500°C 以下が好ましく、 400°C 以下がより好ましく、 300°C 以下がさらに好ましい。ガラス材料の軟化点をこのような温度範囲とすることにより、セラミック材料およびガラス材料の混合物を緻密化する際に、セラミック材料の性質（特に、吸熱温度および吸熱量）が変化することを抑制することができる。尚、ガラス材料の軟化点の下限は、本発明の焼結体（冷却デバイス）が設置される環境の温度よりも高ければよく、例えば 150°C 以上、好ましくは 200°C 以上、より好ましくは 250°C 以上であればよい。なお、ガラス材料の軟化点は、示差熱分析法(DTA)により測定することができる。

[0042] ガラス材料の例としては、特に限定されないが、 $\text{Bi}-\text{B}-\text{O}$ 系ガラス、 $\text{V}-\text{P}-\text{O}$ 系ガラス、 $\text{Sn}-\text{P}-\text{O}$ 系ガラス、 $\text{V}-\text{Te}-\text{O}$ 系ガラスが挙げられる

[0043] セラミック材料とガラス材料の混合比は、特に限定されないが、重量比で、好ましくは $60:40\sim98:2$ の範囲であり、より好ましくは $80:20\sim95:5$ の範囲であり、より好ましくは $90:10\sim95:5$ の範囲である。即ち、セラミック材料とガラス材料の合計に対するガラス材料の割合が、 $2\sim40$ 質量%であることが好ましく、 $5\sim20$ 質量%であることがより好ましく、 $5\sim10$ 質量%であることがさらに好ましい。セラミック材料とガラス材料の合計に対するガラス材料の割合を、 40 質量%以下とすることにより、焼結体中のセラミック材料の割合が増えるので、焼結体の吸熱量を大きくすることができる。また、ガラス材料の割合を 2 質量%以上とすることにより、セラミック材料の粒子同士の結合をより強固にすることができ、焼結体の強度を高めることができる。

[0044] 本発明の焼結体は、セラミック材料およびガラス材料の混合物を熱処理することにより得ることができる。従って、本発明は、本発明の焼結体の製造

方法であって、セラミック材料およびガラス材料の混合物を熱処理することを含む方法を提供する。

[0045] 本発明の製造方法において、好ましくは、熱処理の前に、粒子状のセラミック材料およびガラス材料を混合し、所望の形状に仮成形してもよい。仮成形の方法は、特に限定されないが、例えば、圧縮により成形する方法、バインダー樹脂と混合してから成形する方法等が挙げられる。

[0046] 熱処理の温度は、ガラス材料の軟化点以上、セラミック材料中の酸化バナジウムが実質的に変質しない温度以下、例えば酸化バナジウムの価数が実質的に変化しない温度以下であることが好ましい。例えば、加熱温度は、300℃～700℃の範囲であり得る。

[0047] 好ましくは、熱処理は、セラミック材料中の酸化バナジウムが実質的に変質しない雰囲気下、例えば酸化バナジウムの価数が実質的に変化しない（換言すれば、実質的に酸化・還元しない）雰囲気下で行われる。熱処理雰囲気は、熱処理の温度に応じて適宜選択することができ、例えば、300℃～700℃の範囲では、酸化バナジウムの酸化を防止する為に、還元雰囲気下、例えば窒素と水素の混合雰囲気であり得る。また、温度が低い場合、例えば300℃未満である場合は、酸化バナジウムの酸化は生じにくいので、大気下で加熱してもよい。

[0048] 加熱時間は、特に限定されないが、0.1～10時間であり得る。

[0049] 本発明の方法によれば、非常に緻密化され、セラミック材料の体積分率が大きな焼結体を得ることができる。いかなる理論によっても拘束されないが、このような緻密な焼結体は以下の理由により得られると考えられる。セラミック材料およびガラス材料の混合物を熱処理すると、ガラス材料が軟化する。軟化したガラスは、その表面自由エネルギーを減少させるために周囲のセラミック材料の粒子を引き寄せ、その結果、セラミック材料の粒子間の距離が小さくなり、空隙が少なくなる。このようにして得られた焼結体は、焼結体中に占めるセラミック材料（即ち、酸化バナジウム）の割合が大きくなり、吸熱量が向上する。

- [0050] 本発明は、上記焼結体を含む冷却デバイスを提供する。
- [0051] 本発明の冷却デバイスの形状は、特に限定されず、任意の形状とすることができる。
- [0052] 一の態様において、本発明の冷却デバイスは、ブロック状であり得る。ブロック状とすることにより、全体の体積が大きくなり、より多くの熱を吸収することができる。また、別の態様において、本発明の冷却デバイスは、シート状であり得る。シート状とすることにより、表面積が増加するので、吸収した熱を外部に放出しやすくなる。
- [0053] 本発明の冷却デバイスは、他の部材、例えば冷却デバイスを保護する保護カバー、伝熱性を高めるための金属等の熱伝導性部、絶縁性を確保するための絶縁性シート、電子機器に設置するための部材（例えば、粘着シート、ピン、爪等）などを有していてもよい。
- [0054] 本発明は、本発明の冷却デバイスを有する電子部品および電子機器をも提供する。
- [0055] 電子部品としては、特に限定するものではないが、例えば、中央処理装置（CPU）、パワーマネジメントIC（PMIC）、パワーアンプ（PA）、トランシーバーIC、ボルテージレギュレータ（VR）などの集積回路（IC）、発光ダイオード（LED）、白熱電球、半導体レーザーなどの発光素子、電界効果トランジスタ（FET）などの熱源となり得る部品、および、その他の部品、例えば、基板、ヒートシンク、筐体等の電子機器に一般的に用いられる部品が挙げられる。
- [0056] 電子機器としては、特に限定するものではないが、例えば、携帯電話、スマートフォン、パーソナルコンピュータ（PC）、タブレット型端末等が挙げられる。

実施例

[0057] 実施例 1

セラミック原料として、 VO_2 （密度：4.3 g/cc、D50：5 μm ）を用いた。ガラス材料として、ガラス粉末（組成：Sn-P-O、密度：3

g/cc、 VO_2 : 5 μm) を用いた。この VO_2 とガラス材料を、アクリル系樹脂（密度：1 g/cc）および水と混合してスラリー化し、ドクターブレード法でポリエチレンテレフタレート（PET）製のキャリアフィルム上にシート状に成形した。 VO_2 とガラス粉末とアクリル系樹脂の混合比率は、重量比で95/5/20とした。得られたシートを、厚さ1 mmになるように積層し、プレス圧着して、所定サイズ（20 mm×20 mm）にカットした。これを300℃まで空気中で加熱して脱脂し、さらに N_2 と H_2 雰囲気下で500℃まで加熱して、1時間保持し、実施例1の緻密な成形体（焼結体）を得た。成形体の密度は4.1 g/cc、相対密度は97%、 VO_2 の体積分率は90%であった。

[0058] 比較例1

上記 VO_2 と、アクリル系樹脂（密度：1 g/cc）および水を混合してスラリー化し、ドクターブレード法でPET製のキャリアフィルム上にシート状に成形した。 VO_2 とアクリル系樹脂の混合比率は、重量比で100/20とした。得られたシートを厚さ0.5 mmになるように積層とプレス圧着を行い、所定サイズ（10 mm×10 mm）にカットして、比較例1の成形体（圧着体）を得た。成形体の密度は1.6 g/cc、相対密度は71%、 VO_2 の体積分率は38%であった。

[0059] 比較例2

上記 VO_2 と、アクリル系樹脂（密度：1 g/cc）および水を混合してスラリー化し、ドクターブレード法でPET製のキャリアフィルム上にシート状に成形した。 VO_2 とアクリル系樹脂の混合比率は、重量比で95/5とした。得られたシートを厚さ0.5 mmになるように積層とプレス圧着を行い、所定サイズ（10 mm×10 mm）にカットして、比較例2の成形体（圧着体）を得た。成形体の密度は2.1 g/cc、相対密度は59%、 VO_2 の体積分率は49%であった。

[0060] 実施例1の成形体をダイシングカット機で所定サイズ（10 mm×10 mm）にカットして、厚さ0.5 mmになるように研削加工を行った。この実

施例 1 の成形体と比較例 1 および比較例 2 の成形体の表面に板状のヒーターを接触させ、ヒーターの反対面に熱電対を固定した。ヒーターを 1 W の電力で加熱して、加熱開始から 80 °C に達するまでの時間を比較した。

[0061] 実施例 1 の成形体では 800 秒であったのに対し、比較例 1 の成形体では 160 秒であった。また、比較例 2 の成形体では 250 秒であった。

[0062] 上記の結果から、VO₂ とガラス粉末から形成された本発明の実施例 1 は、VO₂ と樹脂から形成された比較例 1 よりも、温度の上昇を緩和することができることが確認された。これは、実施例 1 の VO₂ の体積分率が 90 % であったのに対し、比較例 1 では 38 % と比較例 2 では 49 % であり、吸熱量に大きな差があるためと考えられる。また、比較例 1 および比較例 2 では、相対密度が 71 % および 59 % と低く、即ち、空気の体積分率が 29 % および 41 % もあるので、これによりヒーターの熱が成形体全体に伝わりにくく、吸熱に寄与できない VO₂ が多く存在するためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の冷却デバイスは、例えば、熱対策問題が顕著化している小型通信端末の冷却デバイスとして利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料およびガラス材料の混合物の焼結体であって、焼結体におけるセラミック材料の体積分率が60%以上であることを特徴とする焼結体。
- [請求項2] 焼結体におけるセラミック材料の体積分率が80%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の焼結体。
- [請求項3] 焼結体の相対密度が80%以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の焼結体。
- [請求項4] 焼結体の相対密度が90%以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項5] 酸化バナジウムが、バナジウムVおよびM（ここに、Mは、W、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも一種である）を含む酸化物であって、VとMの合計を100モル部としたときのMの含有モル部が0モル部以上約5モル部以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項6] 酸化バナジウムが、A（ここに、AはLiまたはNaである）およびバナジウムVを含む酸化物であって、Vを100モル部としたときのAの含有モル部が約50モル部以上約100モル部以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項7] 酸化バナジウムが、式：
- $$V_{1-x}M_xO_2$$
- （式中、Mは、W、Ta、MoまたはNbであり、xは、0以上0.05以下である）
- または、式：
- $$A_yVO_2$$
- （式中、Aは、LiまたはNaであり、yは、0.5以上1.0以下である）
- で表される1種またはそれ以上の材料を含むことを特徴とする、請求

項 1 ～ 4 のいずれかに記載の焼結体。

[請求項8] 酸化バナジウムが、Ti がドーピングされた酸化バナジウムまたはさらにW、Ta、Mo およびNb からなる群から選択される他の原子がドーピングされた酸化バナジウムであって、

他の原子がWである場合、バナジウム、Ti および他の原子の合計 100 モル部に対して、他の原子の含有モル部が、0 モル部より大きく 5 モル部以下であり、

他の原子がTa、Mo またはNb である場合、バナジウム、Ti および他の原子の合計 100 モル部に対して、他の原子の含有モル部が、0 モル部より大きく 15 モル部以下であり、

バナジウム、Ti および他の原子の合計 100 モル部に対して、チタンの含有モル部は、2 モル部以上 30 モル部以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の焼結体。

[請求項9] バナジウム、Ti および他の原子の合計 100 モル部に対して、チタンの含有モル部が、5 モル部以上 10 モル部以下であることを特徴とする、請求項 8 に記載の焼結体。

[請求項10] 酸化バナジウムが、式：



[式中、Mは、W、Ta、Mo またはNb であり、

x は 0.02 以上 0.3 以下であり、

y は 0 以上であって、

M が W である場合、y は 0.05 以下であり、

M が Ta、Mo または Nb である場合、y は 0.15 以下である。

]

で表される酸化バナジウムであることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の焼結体。

[請求項11] x が 0.05 以上 0.1 以下であることを特徴とする、特徴とする、請求項 10 に記載の焼結体。

- [請求項12] セラミック材料の平均粒径が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項13] ガラス材料が、軟化点が 500°C 以下である低融点ガラスであることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項14] ガラス材料が、B i - B - O系ガラス、V - P - O系ガラス、S n - P - O系ガラス、V - T e - O系ガラスであることを特徴とする、請求項1～13のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項15] セラミック材料とガラス材料の重量比が、 $60 : 40 \sim 98 : 2$ であることを特徴とする、請求項1～14のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項16] セラミック材料とガラス材料の重量比が、 $80 : 20 \sim 95 : 5$ であることを特徴とする、請求項1～15のいずれかに記載の焼結体。
- [請求項17] 請求項1～16のいずれかに記載の焼結体の製造方法であって、セラミック材料およびガラス材料の混合物を熱処理すること、を含む方法。
- [請求項18] 熱処理の温度が、ガラス材料の軟化点以上、酸化バナジウムが実質的に酸化しない温度であることを特徴とする、請求項17に記載の製造方法。
- [請求項19] 請求項1～16のいずれかに記載の焼結体を含んで成る冷却デバイス。
- [請求項20] 請求項19に記載の冷却デバイスを有して成る電子部品。
- [請求項21] 請求項19に記載の冷却デバイスまたは請求項20に記載の電子部品を有して成る電子機器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/00(2006.01)i, C09K5/00(2006.01)i, H05K7/20(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)

C04B35/00, C09K5/00, H05K7/20

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-220402 A (Toshiba Corp.), 30 September 1986 (30.09.1986), claims; table 1, example 1; page 2, upper left column, lines 17 to 20; upper right column, lines 11 to 14; lower right column, lines 6 to 16; page 3, upper left column, lines 10 to 16 (Family: none)	1-5, 12, 15-18 6-11, 13, 14, 19-21
Y	JP 2010-163510 A (Riken, Japan), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraphs [0010] to [0011], [0022] to [0023], [0042] (Family: none)	6-11, 13, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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
16 July 2015 (16.07.15)

Date of mailing of the international search report
28 July 2015 (28.07.15)

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/JP2015/064946

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 11-217562 A (NEC Corp.), 10 August 1999 (10.08.1999), claims; paragraphs [0004], [0005], [0010], [0015], [0016] & US 2001/0027856 A1 & EP 919647 A1 & DE 69837647 D	13-14, 19-21
Y	JP 2007-260000 A (Kabushiki Kaisha Nakku), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraphs [0005], [0006], [0012], [0017] (Family: none)	13-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/00(2006.01)i, C09K5/00(2006.01)i, H05K7/20(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. C04B35/00, C09K5/00, H05K7/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使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
X	JP 61-220402 A（株式会社東芝）1986.09.30, 特許請求の範囲, 第	1-5, 12, 15-18
Y	1 表実施例 1, 2 頁左上欄 1 7 - 2 0 行, 右上欄 1 1 - 1 4 行, 右	6-11, 13, 14,
	下欄 6 ~ 1 6 行, 3 頁左上欄 1 0 - 1 6 行（ファミリーなし）	19-21
Y	JP 2010-163510 A（独立行政法人理化学研究所）2010.07.29, 特許	6-11, 13, 14
	請求の範囲, [0 0 1 0] ~ [0 0 1 1], [0 0 2 2] ~ [0 0 2 3],	
	[0 0 4 2]（ファミリーなし）	
Y	JP 11-217562 A（日本電気株式会社）1999.08.10, 特許請求の範囲,	13-14, 19-21
	[0 0 0 4], [0 0 0 5], [0 0 1 0], [0 0 1 5], [0 0 1 6] &	
	US 2001/0027856 A1 & EP 919647 A1 & DE 69837647 D	

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」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

1 6 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 7 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小川 武

4 T

9 2 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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 2007-260000 A (株式会社ナック) 2007.10.11, 特許請求の範囲, [0005], [0006], [0012], [0017] (ファミリー なし)	13-14