

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7638207号
(P7638207)

(45)発行日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(24)登録日 令和7年2月20日(2025.2.20)

(51)国際特許分類 F I
C 0 4 B 35/04 (2006.01) C 0 4 B 35/04
C 0 1 F 5/02 (2006.01) C 0 1 F 5/02

請求項の数 7 (全19頁)

(21)出願番号	特願2021-521100(P2021-521100)	(73)特許権者	521103510
(86)(22)出願日	令和1年12月13日(2019.12.13)		コリア インスティテュート オブ マテ
(65)公表番号	特表2022-505160(P2022-505160 A)		リアルズ サイエンス
(43)公表日	令和4年1月14日(2022.1.14)		大韓民国 5 1 5 0 8 キョンサンナムド
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/017746	(74)代理人	100096091
(87)国際公開番号	WO2020/122684		弁理士 井上 誠一
(87)国際公開日	令和2年6月18日(2020.6.18)	(74)復代理人	100131288
審査請求日	令和3年4月16日(2021.4.16)		弁理士 宮前 尚祐
審査番号	不服2023-16026(P2023-16026/J 1)	(74)復代理人	100156410
審査請求日	令和5年9月22日(2023.9.22)		弁理士 山内 輝和
(31)優先権主張番号	10-2018-0161252	(72)発明者	アン・チョルウー
(32)優先日	平成30年12月13日(2018.12.13)		大韓民国 5 1 6 5 9 キョンサンナムド
(33)優先権主張国・地域又は機関			チャンウォンシ チンヘグ 3 2 ビョンギ
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マグネシア及びその製造方法、及び高熱伝導性マグネシア組成物、これを用いたマグネシアセラミックス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) MgO粉末にドナーと有機溶媒を添加して混合物を形成する段階；
(b) 前記混合物からドナーの添加されたMgOグラニュールを形成する段階；及び、
(c) 前記ドナーの添加されたMgOグラニュールを熱処理する段階；とを含む、マグネシア(MgO)の製造方法であって、前記工程(a)において、MgO粉末とドナーとの総量100wt%に対して、ドナーを0wt%超2.0wt%以下で添加するマグネシア(MgO)の製造方法であって、

前記ドナーの添加されたMgOグラニュールに前記熱処理を施し表面に表面酸化物層を形成し、当該表面酸化物層の成分組成においてMgOグラニュールの内部とは異なり、かつ前記表面酸化物層の内部のドナーの含量は、MgOグラニュールの内部のドナーの含量よりも高いものとするマグネシア(MgO)の製造方法。

ここでドナーとは、MgOに比べて、金属原子価の高い金属酸化物であって、3価以上の原子価を有する金属の酸化物を意味する。

【請求項2】

(a) Mg(OH)₂粉末にドナーと蒸留水を添加して混合物を形成する段階；
(b) 前記混合物からドナーの添加されたMg(OH)₂グラニュールを形成する段階；及び、
(c) 前記ドナーの添加されたMg(OH)₂グラニュールを熱処理する段階；とを含む、マグネシア(MgO)の製造方法であって、前記工程(a)において、Mg(OH)

2 粉末とドナーとの総量 100 wt % に対して、ドナーを 0 wt % 超 2.0 wt % 以下で添加し、前記ドナーの添加された $Mg(OH)_2$ グラニユールを熱処理し、 MgO グラニユールの表面に MgO グラニユールの内部と組成が異なる表面酸化物層を形成し、前記表面酸化物層の内部のドナーの含量は、 MgO グラニユールの内部のドナーの含量よりも高いものとするマグネシア (MgO) の製造方法。

ここでドナーとは、 MgO に比べて、金属原子価の高い金属酸化物であって、3 価以上の原子価を有する金属の酸化物を意味する。

【請求項 3】

前記ドナーが、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 Mn_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 及び Al_2O_3 のうち 1 種以上を含む、
請求項 1 または 2 に記載のマグネシア (MgO) の製造方法。

10

【請求項 4】

前記 (c) 段階において、800 ~ 1800 で熱処理する、
請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のマグネシア (MgO) の製造方法。

【請求項 5】

MgO グラニユール；及び、
前記 MgO グラニユールの表面に形成された表面酸化物層；とを含み、
前記表面酸化物層の組成と、前記 MgO グラニユールの内部の組成とが互いに異なり、
合計を 100 重量%としてマグネシア (MgO) がドナーを 0 重量%を超え 2 重量%以下で
含み、かつ前記表面酸化物層の内部のドナーの含量は、 MgO グラニユールの内部のドナー
の含量よりも高いマグネシア (MgO) 。

20

ここでドナーとは、 MgO に比べて、金属原子価の高い金属酸化物であって、3 価以上の原子価を有する金属の酸化物を意味する。

【請求項 6】

MgO グラニユール；及び、
前記 MgO グラニユールの表面に形成された表面酸化物層；を含み、
前記表面酸化物層の緻密度は、前記 MgO グラニユールの内部の緻密度よりも高く、
合計を 100 重量%としてマグネシア (MgO) がドナーを 0 重量%を超え 2 重量%以下で
含み、かつ前記表面酸化物層の内部のドナーの含量は、 MgO グラニユールの内部のドナー
の含量よりも高いマグネシア (MgO) 。

30

ここでドナーとは、 MgO に比べて、金属原子価の高い金属酸化物であって、3 価以上の原子価を有する金属の酸化物を意味する。

【請求項 7】

前記ドナーは、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 Mn_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 及び Al_2O_3 のうち 1 種以上を含む、
請求項 5 または 6 に記載のマグネシア (MgO) 。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、 MgO 粉末にドナーを添加して熱処理するうちに、 MgO グラニユールの表面にグラニユールの内部とは異なる MgO - ドナーを含む表面酸化物層が形成されつつ、耐吸湿性が改善して、熱界面素材として用いられるセラミックフィルター用マグネシア及びその製造方法に関する。また、本発明は、 MgO にドナーを添加して焼結温度を低くし、熱拡散係数を向上させる高熱伝導性マグネシア組成物、及びこれを用いたマグネシアセラミックスに関する。

【背景技術】

【0002】

高出力 LED やパワーデバイス等の高電力が消耗され、熱が多く発生する部品の製作に

50

において、部品の信頼性及び長寿命を保障するために放熱パッケージが使用されている。

【0003】

通常、放熱パッケージは、高熱伝導性絶縁基板、金属ヒートシンク (Metal Heat Sink) からなっている。高熱伝導性絶縁基板と金属ヒートシンクとの間には、放熱接着剤である熱界面素材 (TIM: Thermal Interface Material) が使用される。

【0004】

熱界面素材は、高熱伝導性絶縁基板と金属ヒートシンクとを互いに密着させる接着剤として役割するか、放熱部品として単独使用される。このような熱界面素材は、ポリマーと高熱伝導性金属又はセラミックフィラー素材の複合体からなる。

10

【0005】

熱界面素材は、主にポリマーに Al_2O_3 フィラーを含ませて使用されている。

【0006】

しかし、 Al_2O_3 フィラー素材は、熱伝導度が $20 - 30 W/mK$ と、多少低くて、改善する必要がある。

【0007】

一方、 MgO は、原料コストが Al_2O_3 と同等な水準であり、熱伝導度が $30 - 60 W/mK$ と、 Al_2O_3 フィラー素材に比べて熱伝導性に優れている。のみならず、 MgO は、 $10^{14} Ohm \cdot cm$ 以上の比抵抗を示して、電気絶縁性に優れている。これによって、 Al_2O_3 フィラーの代わりに MgO フィラーが使用されると、 Al_2O_3 に基づく熱界面素材の熱伝導度を改善することができるため、TIM用フィラーとして有用である。

20

【0008】

しかし、 MgO は、吸湿性が比較的に高いため、水分の吸収によって熱伝導度が低下する。そして、水分の吸収によって MgO の表面に発生する $Mg(OH)_2$ は、高分子との複合を難しくして、TIMとして製造が難しいだけでなく、体積の膨脹によってポリマー素材と分離される可能性が高い点等の問題が発生しやすい。かかる点が MgO を熱伝導性セラミックフィラーへの実用化における障害要素となっている。これによって、 MgO をTIM用熱伝導性セラミックフィラーとして開発するためには、耐吸湿性を改善し得る技術の開発が先行すべきである。

【0009】

一方、 MgO は、アルミナ (Al_2O_3) に比べて、熱伝導度が $30 - 60 W/mK$ と、高い長所がある。

30

【0010】

しかし、アルミナ (Al_2O_3) が約 $1500 \sim 1600$ で焼結される反面、マグネシア (MgO) は、 1700 以上の高温で焼結される短所があり、マグネシア (MgO) の焼結条件が改善する必要がある。そのうちに、マグネシア (MgO) の低温焼結の試みはあったが、熱伝導度を保持しながら焼結温度を低くする放熱セラミック素材の研究はなかった。

【0011】

したがって、マグネシア (MgO) の高熱伝導の特性は保持しつつ、アルミナ (Al_2O_3) の焼結温度である 1500 よりも低い温度で焼結可能にして、コスト競争力のある安値の高熱伝導性酸化物新素材の開発研究が必要である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【文献】韓国公開特許公報 $10 - 2016 - 0014590$ 号 (2016年2月11日公開)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

50

本発明の目的は、耐吸湿性に優れ、熱界面素材用セラミックフィラーに適用し得るマグネシア及びその製造方法を提供することである。

【0014】

本発明の他の目的は、低温焼結 (< 1500) と高熱伝導性の特性を共に確保し得るマグネシア (MgO) 組成物及びマグネシア (MgO) セラミックスを提供することである。

【0015】

本発明の目的は、以上に言及した目的に制限されないし、言及していない本発明の他の目的及び長所は、下記の説明によって理解することができ、本発明の実施例によってより明らかに理解することができる。また、本発明の目的及び長所は、特許請求の範囲に示した手段及びその組み合わせによって実現できることが分かりやすい。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、(a) MgO 粉末にドナーと有機溶媒を用いて混合物を形成する段階；(b) 前記混合物を乾燥させる段階；(c) 前記混合物からドナーの添加された MgO グラニユールを形成する段階；及び(d) 前記ドナーの添加された MgO グラニユールを熱処理する段階；とを含み、前記ドナーの添加された MgO グラニユールを熱処理して、前記 MgO グラニユールの表面に MgO グラニユールの内部と組成が異なる表面酸化物層を形成するマグネシア (MgO) の製造方法を提供する。

20

【0017】

また、本発明は、(a) $Mg(OH)_2$ 粉末にドナーと蒸留水を添加して混合物を形成する段階；(b) 前記混合物を乾燥させる段階；(c) 前記混合物からドナーの添加された $Mg(OH)_2$ グラニユールを形成する段階；及び(d) 前記ドナーの添加された $Mg(OH)_2$ グラニユールを熱処理する段階；とを含み、前記ドナーの添加された $Mg(OH)_2$ グラニユールを熱処理して、 MgO グラニユールの表面に MgO グラニユールの内部と組成が異なる表面酸化物層を形成するマグネシア (MgO) の製造方法を提供する。

【0018】

また、本発明は、 MgO グラニユール；及び前記 MgO グラニユールの表面に形成された表面酸化物層；を含み、前記表面酸化物層の組成と、前記 MgO グラニユールの内部の組成とが互いに異なるマグネシア (MgO) を提供する。

30

【0019】

また、本発明は、 MgO 基地内に TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 又は Al_2O_3 を含み、下記の数式1、数式2、数式3又は数式4を満たすマグネシア (MgO) 組成物を提供する。

【0020】

数式1 $MgO + x \text{ wt. } \% TiO_2$ 、

数式2 $MgO + y \text{ wt. } \% Nb_2O_5$

数式3 $MgO + z \text{ wt. } \% ZrO_2$

数式4 $MgO + w \text{ wt. } \% Al_2O_3$

(上記数式1~4におけるx、y、z、wは、 $0 < x, y, z, w \leq 10.0$ である。)

40

【発明の効果】

【0021】

本発明によるマグネシアの製造方法は、熱処理中、 MgO グラニユールの表面にグラニユールの内部とは異なる「 MgO とドナー素材」を含む表面酸化物層が形成されることにより、 MgO の低い耐吸湿性を改善させる効果がある。このようなマグネシアは、熱界面素材用セラミックフィラーに活用されうる。

【0022】

また、本発明は、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 Mn_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 及び Al_2O_3 のうち1種以上を含むセラミック組成物をマグ

50

ネシア (MgO) に添加することにより、熱伝導度の高いマグネシア (MgO) を 1500 よりも低い温度で焼結可能にしつつ、熱拡散係数を向上させたマグネシア (MgO) 素材を安値の放熱セラミック素材として活用することができる。

【0023】

上述した効果とともに、本発明の具体的な効果は、以下の発明を実施するための具体的な事項を説明すると共に記述する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明のMgOグラニュールの製造時、熱処理によって形成される緻密な表面酸化物層の形成概念図、及び表面と焼結体の内部の微細構造の写真。

10

【図2】本発明の製造方法に従って製造されたMgOグラニュールの形状及び大きさを示す微細構造の写真と、熱処理(1400、2h)前後の表面の微細構造の写真。

【図3】MgO原料粉末と、MgO粉末にドナーを添加して、熱処理(1400、2h)されたMgOグラニュールの水反応に対する抵抗性差を示す写真。

【図4】1400で2時間熱処理したMgO+0.3wt.%TiO₂+0.3wt.%Nb₂O₅+0.2wt.%SiO₂試片(左側)と、MgO+0.3wt.%TiO₂+0.3wt.%Nb₂O₅試片(右側)の表面酸化物層の厚さを確認し得る破断面微細構造の写真。

【図5】1400で2時間熱処理したMgO+0.3wt.%TiO₂+0.3wt.%Nb₂O₅+0.2wt.%SiO₂試片において、MgO-ドナーを含む表面酸化物層の形成を確認し得るEnergy Dispersive X-Ray Spectroscopy(EDS)の分析結果及び微細構造の写真。

20

【図6】マグネシア(MgO)にTiO₂組成物を添加して焼結した試片の熱拡散度の変化を示すグラフ。

【図7】マグネシア(MgO)にNb₂O₅組成物を添加して焼結した試片の熱拡散度の変化を示すグラフ。

【図8】マグネシア(MgO)にTiO₂(又はNb₂O₅)組成物を微量添加して焼結した試片の熱拡散度の変化及び密度の変化を示すグラフ。

【図9】マグネシア(MgO)に0.3wt.%TiO₂+微量のNb₂O₅組成物を添加して焼結した試片の熱拡散度の変化及び密度の変化を示すグラフ。

30

【図10】マグネシア(MgO)にZrO₂組成物を添加して焼結した試片の熱拡散度の変化を示すグラフ。

【図11】マグネシア(MgO)に0.3wt.%TiO₂+0.3wt.%Nb₂O₅+ZrO₂組成物を添加して焼結した試片の熱拡散度の変化を示すグラフ。

【図12】マグネシア(MgO)にAl₂O₃組成物を添加して焼結した試片の熱拡散度の変化を示すグラフ。

【図13】マグネシア(MgO)に0.3wt.%TiO₂+0.3wt.%Nb₂O₅+微量のAl₂O₃組成物を添加して焼結した試片の熱拡散度の変化及び密度の変化を示すグラフ。

【図14】マグネシア(MgO)に2.0wt.%TiO₂組成物を添加した試片と、マグネシア(MgO)に2.0wt.%ZrO₂組成物を添加した試片とを、それぞれ1400で2時間焼結した後、その破断面を電子顕微鏡で観察した微細構造の写真。

40

【発明を実施するための形態】

【0025】

前述した目的、特徴及び長所は、添付の図面を参照して詳細に後述され、これによって、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明の技術的思想を容易に実施することができる。本発明の説明において、本発明に係る公知の技術に対する具体的な説明が本発明の要旨を曖昧にすると判断される場合には詳細な説明を省略する。以下では、添付の図面を参照して、本発明による好ましい実施例を詳説する。図面における同じ参照符号は、同一又は類似の構成要素を示すことに使われる。

50

【0026】

以下では、本発明の幾つの実施例によるマグネシア及びその製造方法、及び高熱伝導性マグネシア組成物、これを用いたマグネシアセラミックスを説明する。

【0027】

本発明のマグネシアの製造方法は、MgO粉末にドナーと有機溶媒を添加して混合物を形成する段階、前記混合物を乾燥させる段階、前記混合物からドナーの添加されたMgOグラニュールを形成する段階、及び前記ドナーの添加されたMgOグラニュールを熱処理する段階、とを含む。

【0028】

そして、前記ドナーの添加されたMgOグラニュールを熱処理することにより、前記MgOグラニュールの表面にMgOグラニュールの内部と組成が異なる表面酸化物層を形成することを特徴とする。

10

【0029】

本発明におけるドナーは、MgOに比べて、金属原子価の高い金属酸化物であって、3価以上の原子価を有する酸化物を意味する。

【0030】

一方、本発明のマグネシアの製造方法は、前記MgO粉末の代わりにMg(OH)₂が用いられる。Mg(OH)₂が用いられる場合、熱処理後、焼結体及びグラニュールの収縮率(linear shrinkage)が20~40%と示される。この収縮率は、MgOを用いた場合に収縮率が10~30%であるのに対して、高い収縮率差がある。

20

【0031】

MgO粉末の代わりにMg(OH)₂粉末を出発原料としてマグネシアを製造する場合、有機溶媒の代わりに蒸留水を添加することが好ましい。後述するMgO粉末を用いたマグネシアの製造方法の条件において、出発原料Mg(OH)₂と蒸留水を用いることを除いては、同じ条件でマグネシアを製造することができる。

【0032】

下記の製造方法は、MgO粉末を用いてマグネシアを製造する方法として説明する。

【0033】

MgO粉末にドナーと有機溶媒を添加して混合物を形成する段階において、ドナーを有機溶媒に溶解及び分散させて設けられた溶液にMgO粉末を混合して混合物を形成することができる。

30

【0034】

前記MgO粉末とドナーの全体100wt.%にTiO₂、Nb₂O₅、ZrO₂、Ga₂O₃、Mn₂O₃、B₂O₃、Fe₂O₃、SnO₂、MnO₂、SiO₂、V₂O₅、Ta₂O₅、Sb₂O₅、Y₂O₃、Eu₂O₃、Er₂O₃及びAl₂O₃のうち1種以上を含むドナーを0.01~10.0wt.%少量添加する。

【0035】

ドナーの添加量がこの範囲を外れる場合、マグネシアは、熱界面素材用セラミックフィルターとしてマグネシアの耐吸湿性及び熱伝導特性を確保しにくいことがある。

40

【0036】

MgO粉末にドナーと有機溶媒を添加した後、ボールミリングによって混合及び粉碎して混合物を形成する。

【0037】

混合物を形成する段階において、0.5~72時間粉碎が行われうる。

【0038】

粉碎時間が0.5時間未満と短過ぎる場合、MgOとドナー添加剤の混合及び粉碎効果が足りないことがある。逆に、72時間を超える場合、粉碎時間が長過ぎて、工程が非効率的でありうる。

【0039】

50

前記有機溶媒は、2 - プロパノール、無水アルコールなどを用いることができ、蒸留水も用いることができる。蒸留水が用いられる場合、 $Mg(OH)_2$ の形成により20 ~ 40%の収縮率を示す。この収縮率は、2 - プロパノール又は無水アルコールを用いる場合、熱処理後、焼結体及びグラニューールの収縮率が10 ~ 30%であるのに対して、高い収縮率差がある。

【0040】

前記混合物を乾燥させる段階は、有機溶媒を除去するために行われる。有機溶媒は、 25 ± 5 での自然乾燥又は25 以上での乾燥によって除去されうる。

【0041】

前記混合物からドナーの添加された MgO グラニューールを形成する段階において、様々な方法を利用して MgO 粉末から MgO グラニューールを形成することができる。

10

【0042】

例えば、円柱状の容器を使って、10 ~ 500 rpmの回転速度で回転させることにより、 MgO 粉末から多様な大きさの MgO グラニューールを形成するとともに、ドナーの添加された MgO グラニューールを形成することができる。ここで、粉末とグラニューールとの差を比較すれば、粉末の粒径よりもグラニューールの粒径がさらに大きい。

【0043】

ドナーの添加された MgO グラニューールも、前記 MgO グラニューールの形成方法と同様の方法により製造することができ、ドナーの添加された MgO グラニューールは、 MgO グラニューールの表面にドナーが分散されて存在する形態に製造することもできる。

20

【0044】

ドナーの添加された MgO グラニューールを熱処理する段階は、800 ~ 1800 で行われうる。

【0045】

熱処理中、ドナーの一部がグラニューールの表面へ移動され、 MgO とドナーを含む表面酸化物層を形成する。これによって、熱処理する段階において、 MgO グラニューールの表面に MgO - ドナーを含む表面酸化物層が形成される。

【0046】

前記熱処理温度は、800 ~ 1800 で行われることが好ましいし、この範囲を外れる場合、 MgO グラニューールの表面に表面保護層として酸化物層が十分形成されないことがある。

30

【0047】

前述した製造方法と同様、 $Mg(OH)_2$ 粉末を出発原料にしてマグネシアを製造する場合、 $Mg(OH)_2$ 粉末にドナーと蒸留水を添加して混合物を形成する段階、前記混合物を乾燥させる段階、前記混合物からドナーの添加された $Mg(OH)_2$ グラニューールを形成する段階、及びドナーの添加された $Mg(OH)_2$ グラニューールを熱処理する段階、とを含み、マグネシアを製造することができる。ドナー及び熱処理に対する事項は、前述したとおりである。

【0048】

図1は、本発明の MgO グラニューールの製造時、熱処理によって形成される緻密な表面酸化物層の形成概念図、及び表面と焼結体の内部の微細構造の写真である。

40

【0049】

図1に示したように、熱処理工程における一部のドナー等が粒界に沿って移動し、グラニューールの表面に集まるようになる。その結果、 MgO グラニューールの内部とは異なる緻密な微細構造の表面酸化物層が形成され、グラニューールの表面には、 MgO グラニューールの内部と組成が異なる表面酸化物層が形成される。

【0050】

本発明において、 MgO の低い耐吸湿性は、表面酸化物層の形成によって改善し得る。

【0051】

このように、本発明では、 MgO 粉末原料又は $Mg(OH)_2$ 粉末原料を用いて、ドナ

50

一の添加されたMgOグラニュール又はMg(OH)₂グラニュールを形成した後、熱処理して、マグネシアを製造する方法によって、MgOグラニュールの表面に保護層のようなMgOとドナーを含む表面酸化物層が形成されて、耐吸湿性と、優れた熱特性を確保することができる。

【0052】

例えば、MgとMgのほか、金属元素が一つ以上含まれたMg₂TiO₄、Zr_{0.904}Mg_{0.096}O_{1.904}などの金属酸化物を含む表面酸化物層は、吸湿性の問題における自由な点を活用して、MgOの耐吸湿性を改善する効果がある。

【0053】

本発明のMgO粉末原料又はMg(OH)₂粉末原料から製造されるマグネシアは、MgOグラニュール、及び前記MgOグラニュールの表面に形成された表面酸化物層を含む。ここで、マグネシアは、表面酸化物層の組成と、前記MgOグラニュールの内部の組成とが互いに異なり、表面酸化物層は、MgOとドナーを含むことを特徴とする。

10

【0054】

前記表面酸化物層の微細構造は、MgOグラニュールの内部の微細構造に比べて緻密である。

【0055】

前記ドナーは、MgOに比べて金属原子価の高い金属酸化物であって、TiO₂、Nb₂O₅、ZrO₂、Ga₂O₃、Mn₂O₃、B₂O₃、Fe₂O₃、SnO₂、MnO₂、SiO₂、V₂O₅、Ta₂O₅、Sb₂O₅、Y₂O₃、Eu₂O₃、Er₂O₃及びAl₂O₃のうち1種以上を含む。

20

【0056】

前記マグネシアの全体100wt.%に対して、前記ドナー(金属酸化物)素材は、0.01~10.0wt.%で含まれてもよく、好ましくは、0.01~2.0wt.%で含まれてもよい。

【0057】

具体的には、前記マグネシア(MgO)は、TiO₂とNb₂O₅を含み、下記の数式6を満たす。

【0058】

数式6 $MgO + x wt. \% TiO_2 + y wt. \% Nb_2O_5$ 100 wt. %

30

【0059】

上記数式6におけるx、yは、 $0 < x, y \leq 2.0$ であり、残部は、MgOである。

【0060】

図2は、本発明の製造方法に従って製造されたMgOグラニュールの形状及び大きさを示す微細構造の写真と、熱処理(1400、2h)前後の表面の微細構造の写真である。

【0061】

図2を参照すれば、製造条件(rpm)によって多様な大きさ^と形状のMgOグラニュールを製造することができる。熱処理の前のMgOグラニュールに比べて、熱処理後、MgOグラニュールの表面酸化物層は、緻密な微細構造を示す。

【0062】

前記表面酸化物層の微細構造は、MgOグラニュールの内部の微細構造に比べて緻密である。

40

【0063】

図3は、MgO原料粉末と、MgO粉末にドナーを添加して、熱処理(1400、2h)されたMgOグラニュールの水反応に対する抵抗性差を示す写真である。

【0064】

MgO原料粉末は、ドナーの添加されていない粉末であって、温度85、湿度85%の環境で72時間維持させた場合、粉末の表面でMg(OH)₂が観察された。

【0065】

一方、本発明の製造方法に従ってドナーの添加されたMgO粉末で製造して、1400

50

で熱処理したグラニューールは、温度 85、湿度 85% の環境で 72 時間維持させた場合、グラニューールの表面で $Mg(OH)_2$ が観察されていない。

【0066】

かかる結果は、本発明のように、 MgO 粉末原料にドナーを添加して、 MgO グラニューールを形成した後、熱処理した場合、水と反応せず、耐吸湿性が改善したことを示す。

【0067】

図 4 は、1400 で 2 時間熱処理した $MgO + 0.3 \text{ wt. \% } TiO_2 + 0.3 \text{ wt. \% } Nb_2O_5 + 0.2 \text{ wt. \% } SiO_2$ 試片 (左側) と、 $MgO + 0.3 \text{ wt. \% } TiO_2 + 0.3 \text{ wt. \% } Nb_2O_5$ 試片 (右側) の表面酸化物層の厚さを確認することができる破断面の微細構造の写真である。

10

【0068】

ドナーの添加された MgO は、熱処理後、試片 (グラニューール) の内部と区分される表面酸化物層を形成した。 $MgO + 0.3 \text{ wt. \% } TiO_2 + 0.3 \text{ wt. \% } Nb_2O_5 + 0.2 \text{ wt. \% } SiO_2$ 試片では、 MgO - ドナーを含む $0.1 \mu m \sim 3 \mu m$ 厚の表面酸化物層が形成されたことを確認することができる。 $MgO + 0.3 \text{ wt. \% } TiO_2 + 0.3 \text{ wt. \% } Nb_2O_5$ 試片を観察した TEM イメージでは、 $0.1 \mu m$ よりも薄い表面酸化物層も観察される。

【0069】

図 5 は、1400 で 2 時間熱処理した $MgO + 0.3 \text{ wt. \% } TiO_2 + 0.3 \text{ wt. \% } Nb_2O_5 + 0.2 \text{ wt. \% } SiO_2$ 試片において、 MgO - ドナーを含む表面酸化物層の形成が確認できる Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) の分析結果及び微細構造の写真である。

20

【0070】

ドナーの添加された MgO は、熱処理時、内部と異なる相の表面酸化物層が形成された。

【0071】

焼結試片の表面よりも試片の内部の MgO 含量が高いことが確認された。これは、焼結体の表面に MgO - ドナーを含む表面酸化物層が形成されることを意味する。

【0072】

そして、表面酸化物層の内部のドナーの含量が MgO グラニューールの内部のドナーの含量よりも濃度がさらに高かった。これは、マグネシア 100 wt. % に対して、ドナーは、2.0 wt. % 以下で添加されており、表面酸化物層内のドナーの濃度は、全体 (グラニューールと表面酸化物) ドナーの平均濃度よりも高く、それによって、グラニューール内のドナーよりも表面酸化物層内のドナーの含量がさらに高いことを示す。その差は、表面酸化物層内のドナーの含量がグラニューールの内部のドナーの含量よりも少なくとも 2 倍以上、好ましくは、3 倍以上、より好ましくは、10 倍以上高い濃度と測定された。

30

【0073】

本発明による高熱伝導性マグネシア (MgO) 組成物は、 MgO 基地内に TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 又は Al_2O_3 を含み、下記の数式 1、数式 2、数式 3 又は数式 4 を満たす。

40

【0074】

数式 1 $MgO + x \text{ wt. \% } TiO_2 \text{ --- } 100 \text{ wt. \%}$

数式 2 $MgO + y \text{ wt. \% } Nb_2O_5 \text{ --- } 100 \text{ wt. \%}$

数式 3 $MgO + z \text{ wt. \% } ZrO_2 \text{ --- } 100 \text{ wt. \%}$

数式 4 $MgO + w \text{ wt. \% } Al_2O_3 \text{ --- } 100 \text{ wt. \%}$

【0075】

上記数式 1 ~ 4 における x 、 y 、 z 、 w は、 $0 < x$ 、 y 、 z 、 $w \leq 10.0$ であり、残部は、 MgO である。

【0076】

好ましくは、上記数式 1 における x は、 $0 < x \leq 10.0$ であり、上記数式 2 における

50

y は、 $0 < y \leq 5.0$ であり、上記数式 3 における z は、 $0 < z \leq 4.0$ であり、上記数式 4 における w は、 $0 < w \leq 0.8$ を満たし得る。より好ましくは、上記数式 2 における y は、 $0 < y \leq 1.0$ の範囲を満たし得る。

【0077】

図 6 と表 1 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記二酸化チタン (TiO_2) は、 0 wt. \% 超 ~ 10.0 wt. \% 以下が添加されると、本発明によるマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度が増加することが分かる。

【0078】

特に、図 6、図 8 及び表 1 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記二酸化チタン (TiO_2) は、 0 wt. \% 超 ~ 2.0 wt. \% 以下を添加して、 1400 で焼結した場合、 1700 で焼結されたマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度と類似であるかより優れることが分かる。

10

【0079】

また、図 6、図 8 及び表 1 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記二酸化チタン (TiO_2) は、 0 wt. \% 超 ~ 10.0 wt. \% 以下を添加して、 1300 ~ 1400 で焼結した場合、あらゆる組成において、 96% 以上の高い相対密度を示し、同焼結温度で焼結されたマグネシア (MgO) セラミックスの相対密度である $80 - 90\%$ に比べて著しく改善を確認することができる。

【0080】

のみならず、 1300 ~ 1400 の低温で焼結された前記マグネシア (MgO) に 0 wt. \% 超 ~ 10.0 wt. \% 以下の二酸化チタン (TiO_2) が添加された組成の熱拡散度が、同焼結温度で焼結されたマグネシア (MgO) の熱拡散度に比べて、いずれも高く示されることを確認することができる。

20

【0081】

図 7 及び図 8 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記五酸化ニオブウム (Nb_2O_5) は、 0 wt. \% 超 ~ 5.0 wt. \% 以下が添加されると、本発明によるマグネシア (MgO) セラミックスを 1300 ~ 1400 で焼結した場合も、 1700 で焼結されたマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度と類似であるかより優れることが分かる。

【0082】

特に、図 7 及び図 8 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記五酸化ニオブウム (Nb_2O_5) は、 1.0 wt. \% 以下が添加される場合、 1400 で焼結した試片は、 1700 で焼結されたマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度よりも優れることが分かる。

30

【0083】

図 9 では、 0.3 wt. \% TiO_2 を固定し、また Nb_2O_5 をさらに添加すれば、 1.0 wt. \% まで熱伝導特性の向上が観察されることを確認することができる。

【0084】

図 10 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記酸化ジルコニウム (ZrO_2) は、 0 wt. \% 超 ~ 4.0 wt. \% 以下が添加されると、本発明によるマグネシア (MgO) セラミックスを 1400 で焼結した場合も、 1700 で焼結されたマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度と類似であることが分かる。

40

【0085】

図 11 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記二酸化チタン (TiO_2)、前記五酸化ニオブウム (Nb_2O_5) 及び前記酸化ジルコニウム (ZrO_2) は、共に添加されても、 1300 ~ 1400 の焼結した試片の熱拡散度が、 1700 で焼結されたマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度と類似であるか優れることが分かる。

【0086】

特に、図 11 を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記二酸化チ

50

タン (TiO_2) 0.3 wt. %、前記五酸化ニオブウム (Nb_2O_5) 0.3 wt. % 及び前記酸化ジルコニウム (ZrO_2) は、0 wt. % 超 ~ 0.05 wt. % 以下が添加される場合、本発明によるマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度が、1700 で焼結されたマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度よりも著しく高いことが分かる。

【0087】

図12を参照すれば、前記マグネシア (MgO) にドナーとして、前記アルミナ (Al_2O_3) 0 wt. % 超 ~ 0.8 wt. % 以下が添加されると、本発明によるマグネシア (MgO) セラミックスの熱拡散度が増加することが分かる。

【0088】

図13では、0.3 wt. % TiO_2 と 0.3 wt. % Nb_2O_5 を固定し、また Al_2O_3 をさらに添加しても、熱伝導特性が大きく低下せず、類似する熱伝導特性の傾向が表された。

【0089】

本発明による高熱伝導性マグネシア (MgO) 組成物は、 MgO 基地内に TiO_2 、 Nb_2O_5 及び ZrO_2 を含み、下記の数式5を満たす。

【0090】

数式5 $MgO + 0.3 \text{ wt. \% } TiO_2 + 0.3 \text{ wt. \% } Nb_2O_5 + z \text{ wt. \% } ZrO_2 \text{ --- } 100 \text{ wt. \%}$

【0091】

上記数式5における z は、 $0 < z \leq 0.05$ であり、残部は、 MgO である。

【0092】

前述したように、図6~図13、表1を参照すれば、 MgO にドナーとして作用し得る3価以上の TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 Mn_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 及び Al_2O_3 のうち1種以上の金属酸化物組成物を少量添加した試片は、 MgO にドナーが添加されていない試片に比べて熱特性が向上したことを示す。

【0093】

本発明のマグネシアセラミックスを製造する方法は、マグネシア (MgO) にドナーを添加及び混合して、高熱伝導性マグネシア (MgO) 組成物のうちいずれかの組成物を製造する段階、前記組成物を乾燥する段階、及び前記組成物を焼結する段階、とを含む。前記焼結は、1200 ~ 1500 で行うことができる。

【0094】

マグネシア (MgO) の低温焼結において、ドナー (Donor) として作用し得る一つ以上の物質を添加することにより、焼結性の向上による低温焼結を達成することができる。

【0095】

前記ドナーは、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Ta_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 及び Al_2O_3 のうち1種以上を含む。

【0096】

本発明のマグネシア (MgO) セラミックスは、マグネシア (MgO) にドナーとして二酸化チタン (TiO_2)、五酸化ニオブウム (Nb_2O_5)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 及び / 又はアルミナ (Al_2O_3) を適量添加して、ボールミルで2-プロパノールを溶媒として混合し、その後、これらを粉碎して乾燥させる。混合粉末を径が15mmである円形の金属モールドで100MPaの圧力で成形した後、電気炉又はガス炉を用いて1200 ~ 1500 の温度で2時間焼結して製造される。

【0097】

本発明の製造方法により製造された高熱伝導性マグネシア (MgO) セラミックスは、マグネシア (MgO) の理論密度 (3.58 g/cm^3) に対して、93% ~ 100% の相対密度値を示し得る。または、 Mg よりも重いドナー元素が添加される場合、3.58

10

20

30

40

50

g / cm^3 よりも高い密度を示し得る。高熱伝導性マグネシア (MgO) セラミックスは、 $10.4 \text{ mm}^2 / \text{s} \sim 21.9 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の熱拡散度値を示し得る。

【0098】

図14は、マグネシア (MgO) に $2.0 \text{ wt.} \% \text{ TiO}_2$ 組成物を添加した試片と、マグネシア (MgO) に $2.0 \text{ wt.} \% \text{ ZrO}_2$ 組成物を添加した試片とを、それぞれ 1400 で2時間焼結した後、その破断面を電子顕微鏡で観察した微細構造の写真である。

【0099】

図14を参照すれば、 1400 で焼結された場合、非常に緻密な微細構造を示す。

【0100】

このように、マグネシア及びその製造方法、及び高熱伝導性マグネシア組成物、これを用いたマグネシアセラミックスについてその具体的な実施例を検討すれば、次のとおりである。

10

【0101】

1. 密度

キシレンを用いてアルキメデス法により測定した。

【0102】

2. 熱拡散度

Laser flash methodを用いて測定した。(LFA 457, MicroFlash, Netzsch Instruments Inc., Germany)

20

【0103】

表1は、本発明で提供される温度範囲でマグネシア (MgO) 組成物の焼結した試片の密度及び熱拡散度の特性を示したものである。

【0104】

30

40

50

【表 1】

区分	添加量(wt%)											焼結温度(°C)	密度 (g/cm ³)	熱拡散度 (mm ² /s)
	添加剤													
	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Eu ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
実施例 1	0.5											1300	3.48	16.4
実施例 2	1.5											1300	3.52	16.6
実施例 3	10.0											1300	3.53	10.4
実施例 4			0.5									1300	3.02	12.6
実施例 5			4.0									1300	3.11	12.6
実施例 6		1.0										1300	3.37	15.5
実施例 7		3.0										1300	3.42	15.5
実施例 8	0.3	0.3										1300	3.44	16.9
実施例 9	0.3	0.3	0.05									1300	3.54	20.5
実施例 10	0.3	0.3										1300	3.51	17.4
実施例 11	0.3	0.3				0.2						1300	3.54	18.0
実施例 12	0.3	0.3					0.2					1300	3.38	15.6
実施例 13	0.3	0.3						0.2				1300	3.50	18.1
実施例 14	0.3	0.3							0.1			1350	3.55	18.4
実施例 15	0.3	0.3								0.1		1350	3.54	18.2
実施例 16	0.5											1400	3.56	19.3
実施例 17	1.5											1400	3.57	18.6
実施例 18	10.0											1400	3.59	12.9
実施例 19			2.0									1400	3.51	18.9
実施例 20			3.0									1400	3.52	17.0
実施例 21		1.0										1400	3.55	18.8
実施例 22		2.0										1400	3.57	15.3
実施例 23				0.8								1400	3.44	14.2
実施例 24	0.3	0.3										1400	3.58	21.0
実施例 25	0.3	0.3	0.05									1400	3.59	21.9
実施例 26	0.3	0.3			0.2							1400	3.51	16.3
実施例 27	0.3	0.3				0.2						1400	3.58	16.3
実施例 28	0.3	0.3					0.2					1400	3.53	18.9
実施例 29	0.3	0.3						0.2				1400	3.56	21.1
実施例 30	0.3	0.3							0.1			1400	3.56	19.5
実施例 31	0.3	0.3								0.1		1400	3.57	18.6
実施例 32	0.1	0.2	0.6				0.03	0.1			0.01	1400	3.56	17.5
比較例 1												1300	2.85	10.1
比較例 2												1400	3.23	13.1
比較例 3												1700	3.53	17.0

【0105】

実施例 1：マグネシア (MgO) にドナーとして 0.5 wt.% 二酸化チタン (TiO₂) を添加して、ボールミルで 2 - プロパノールを溶媒として混合し、その後、これらを粉砕して乾燥させる。

【0106】

乾燥した混合粉末を径が 15 mm である円形の金属モールドで 100 MPa の圧力で成形した後、電気炉を用いて 1300 の温度で 2 時間焼結する。

【0107】

実施例 2 ~ 32：実施例 1 のマグネシア (MgO) にドナーとして二酸化チタン (TiO₂)、五酸化ニオブウム (Nb₂O₅)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、アルミナ (Al₂O₃)、V₂O₅、B₂O₃、Y₂O₃、SiO₂、Eu₂O₃、Er₂O₃、Fe₂O₃ などを表 1 に示した添加量で添加し、これらを 1300 又は 1400 温度で焼結したことを除いては、実施例 1 と同様の過程で高熱伝導性マグネシアセラミックスを製造した。

【0108】

比較例 1：実施例 1 のマグネシア (MgO) にドナーを添加していないことを除いては、実施例 1 と同様の過程でマグネシアセラミックスを製造した。

【0109】

比較例2：実施例1のマグネシア(MgO)にドナーを添加しておらず、前記マグネシア(MgO)を1400 温度で焼結したことを除いては、実施例1と同様の過程でマグネシアセラミックスを製造した。

【0110】

比較例3：実施例1のマグネシア(MgO)にドナーを添加しておらず、前記マグネシア(MgO)を1700 温度で焼結したことを除いては、実施例1と同様の過程でマグネシアセラミックスを製造した。

【0111】

上記表1を参照すれば、1300 ~ 1400 温度範囲でマグネシア(MgO)組成物の焼結が十分に行われることが分かり、ドナー組成比によってマグネシア(MgO)セラミックスの密度及び熱拡散度が変化することが分かる。

10

【0112】

具体的には、前記実施例1~実施例32を参照すれば、焼結温度である1300 ~ 1400 の温度範囲で、マグネシア(MgO)に前記二酸化チタン(TiO₂)、五酸化ニオブウム(Nb₂O₅)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、V₂O₅、B₂O₃、Y₂O₃、SiO₂、Eu₂O₃、Er₂O₃及びFe₂O₃のうち1種以上を添加する場合、本発明によるマグネシア(MgO)セラミックスは、3.02g/cm³~3.59g/cm³の優れた焼結密度値を示すことが分かり、10.4mm²/s~21.9mm²/sの優れた熱拡散度値を示すことが分かる。

20

【0113】

このように、従来のマグネシア(MgO)セラミックスに比べて、本発明による製造方法により製造された高熱伝導性マグネシア(MgO)セラミックスは、高い焼結密度値を示すことが分かる。これによって、本発明による製造方法により製造された高熱伝導性マグネシア(MgO)セラミックスは、従来のマグネシア(MgO)セラミックスに比べて、高い熱拡散度値を示し、放熱セラミック素材に適用可能である。

【0114】

以上のように、本発明について例示した図面を参照にして説明したが、本明細書に開示の実施例と図面によって本発明が限定されるものではなく、本発明の技術思想の範囲内で通常の技術者によって様々な変形が行われることは自明である。

30

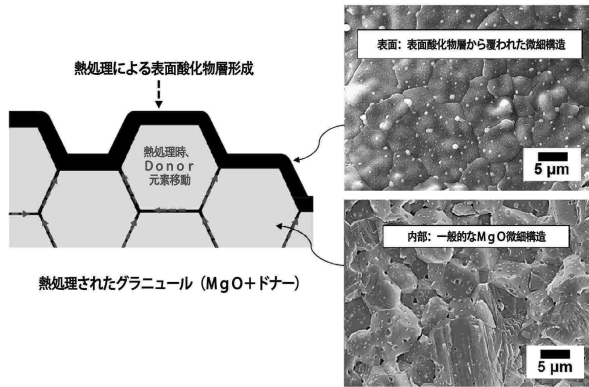
また、上記で本発明の実施例を説明しながら本発明の構成による作用効果を明示的に記載して説明しなかったとしても、該構成によって予測可能な効果も認めるべきであることは当然である。

40

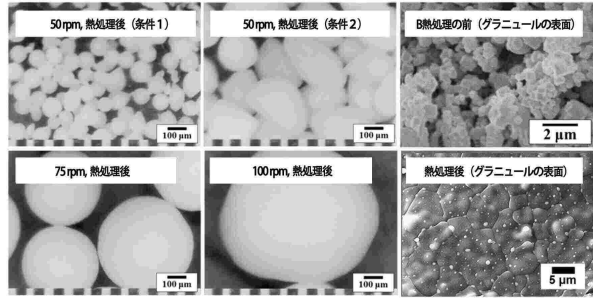
50

【 図面 】

【 図 1 】

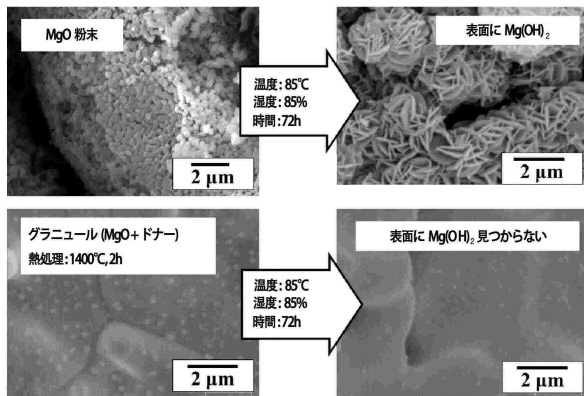


【 図 2 】

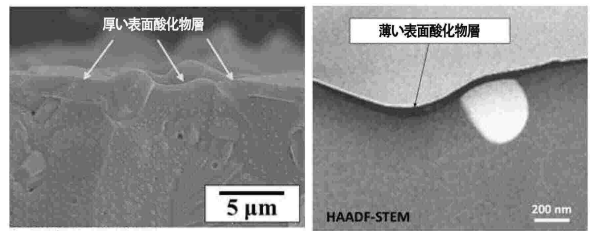


10

【 図 3 】



【 図 4 】



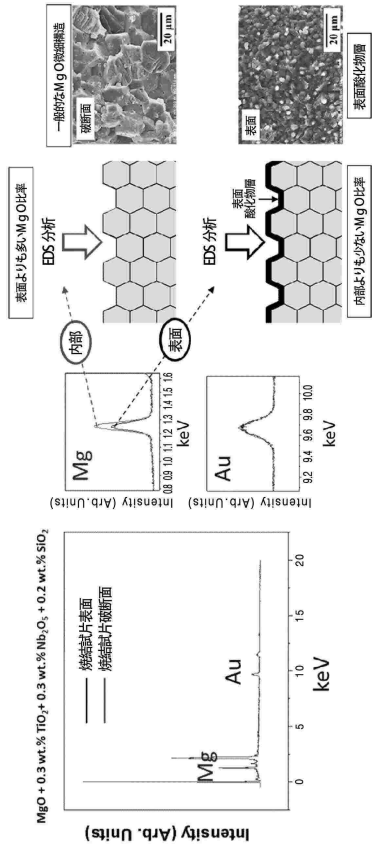
20

30

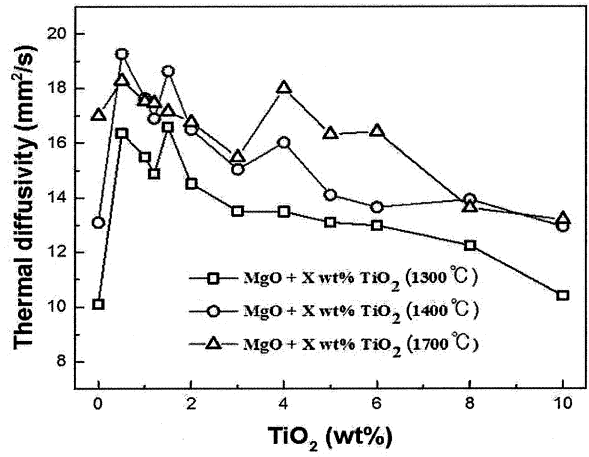
40

50

【 図 5 】



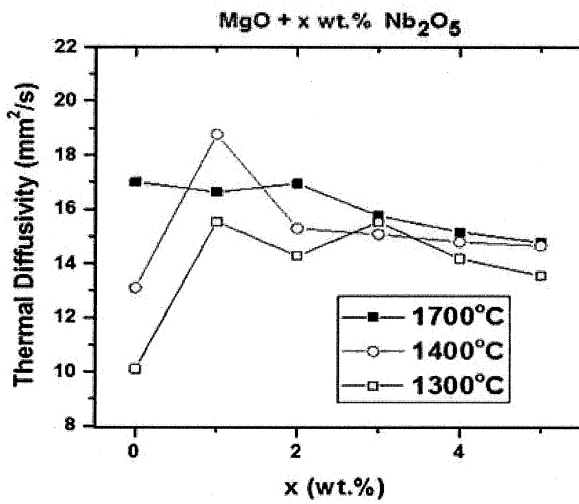
【 図 6 】



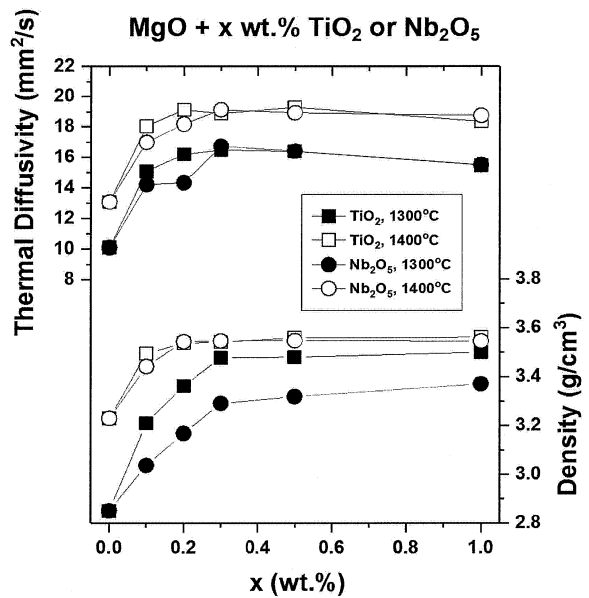
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

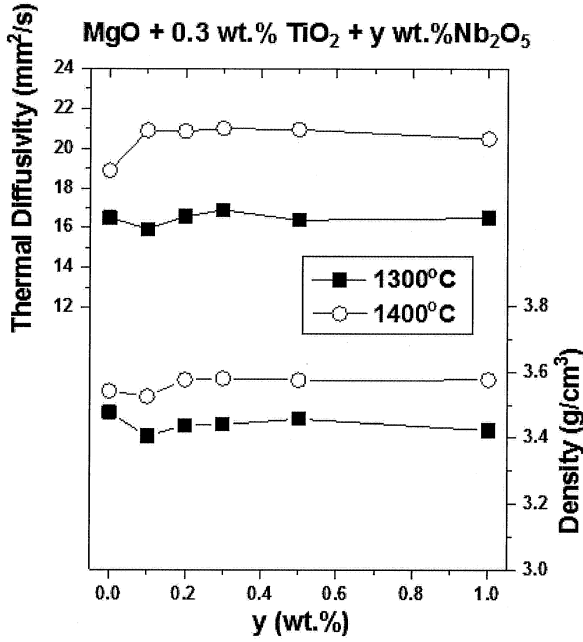


30

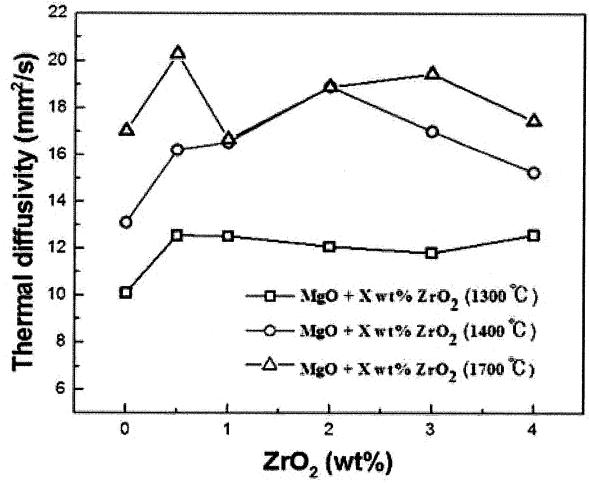
40

50

【 9 】



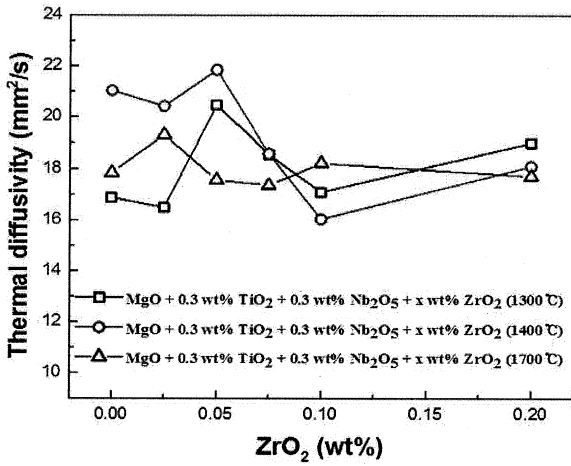
【 10 】



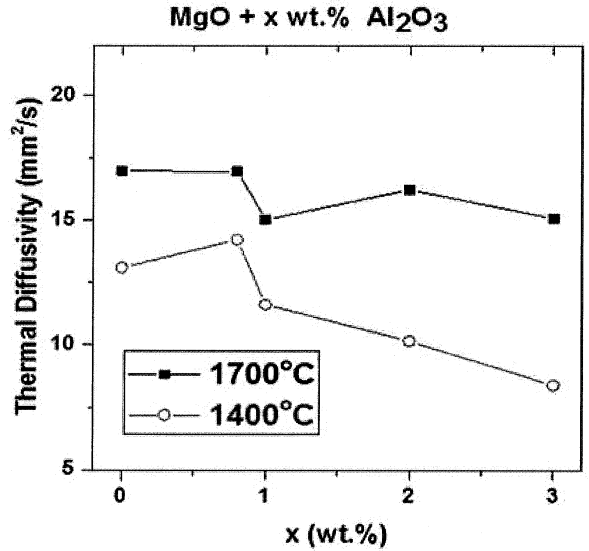
10

20

【 11 】



【 12 】

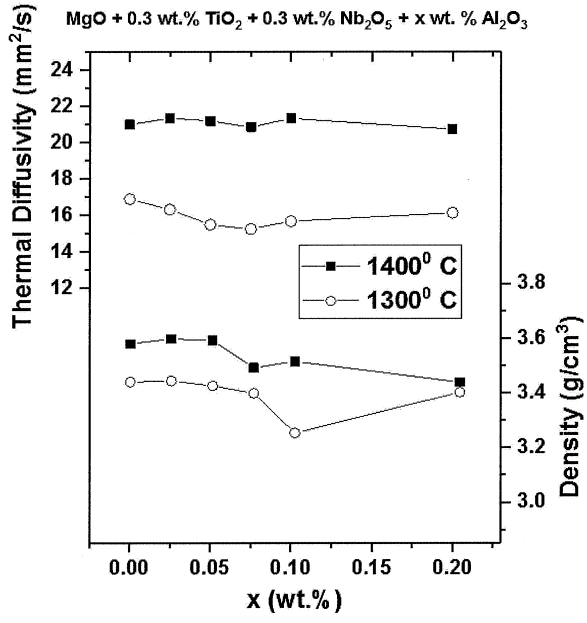


30

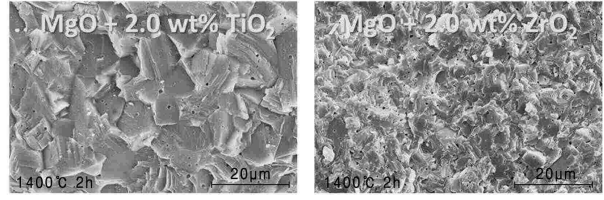
40

50

【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

韓国(KR)

ル ヘウォンロ 10 2階

(72)発明者 チェ・チョンチン

大韓民国 48118 プサン ヘンダグ マリンシティ 3口 51 101 - 3001号

(72)発明者 ハーン・ビョンドン

大韓民国 51470 キョンサンナムド チャンウォンシ サンソング サムチョンジャロ 79 1
16 - 702号

合議体

審判長 宮澤 尚之

審判官 深草 祐一

審判官 増山 淳子

(56)参考文献 特開2007 - 284314 (JP, A)

特表2018 - 501178 (JP, A)

特開2017 - 122029 (JP, A)

特開昭64 - 019606 (JP, A)

特開昭63 - 307107 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C04B 35/04

C01F 5/02