

(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9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

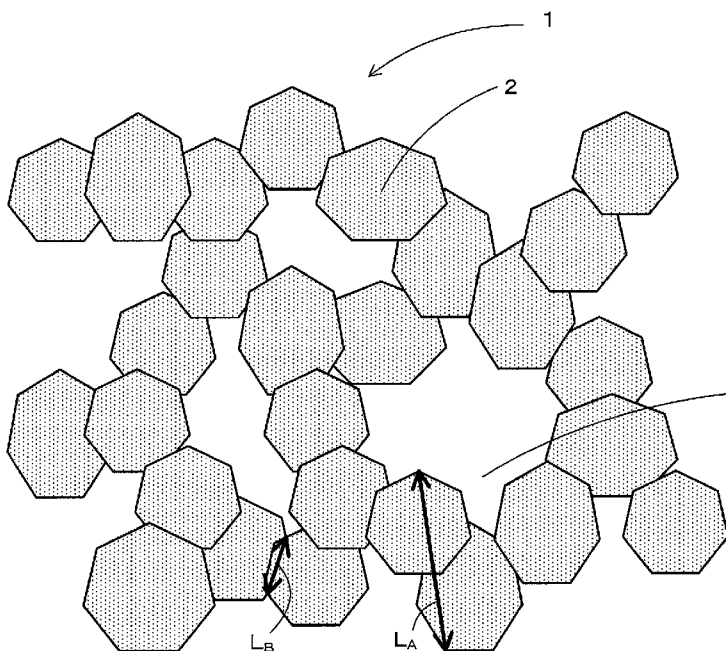
WO 2016/152687 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/626 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058376
- (22) 国際出願日: 2016年3月16日(16.03.2016)
- (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 2015-060156 2015年3月23日(23.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 富田 崇弘(TOMITA, Takahiro); 〒4678530 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 Aichi (JP). 永井 研吉(NAGAI, Kenkichi); 〒4678530 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 Aichi (JP). 小林 博治(KOBAYASHI, Hiroharu); 〒4678530 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 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平(WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル2階 Tokyo (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).

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: セラミックス材料、及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are: a ceramic material that is capable of changing the thermal conductivity thereof in accordance with changes in temperature; and a method for producing same. The ceramic material 1 is configured from nanoparticles 2, has a pore surface area, a pore volume, and an average pore size that satisfy $3.5 < (\text{pore surface area} \times \text{average pore size} / \text{pore volume})$, has a thermal conductivity that increases monotonically from room temperature to 100 °C, and has a thermal conductivity that changes in accordance with changes in temperature. The nanoparticles 2 of the ceramic material preferably bond and form a three-dimensional mesh skeleton structure.

(57) 要約: 温度変化に応じて自ら熱伝導率を変化することができるセラミックス材料、及びその製造方法を提供する。ナノ粒子2から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たし、熱伝導率が室温から100℃にかけて単調増加するセラミックス材料1は、温度変化に応じて熱伝導率に変化する。このセラミックス材料は、ナノ粒子2が結合して三次元網目状骨格構造を形成していることが好ましい。

WO 2016/152687 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：セラミックス材料、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、温度によって伝熱性能が変化するセラミックス材料、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年CO₂の排出規制、エネルギー問題などから熱エネルギーの有効利用が求められている。熱発生源を搭載した装置等において、熱が必要とされる場合と熱が不要とされる場合がある。例えば、EVに搭載される電池バッテリーパックでは、電池の温度が低くなると、抵抗が高くなるため、低温時には断熱性が求められる。その一方で温度が高すぎると電解液の分解による発火が懸念されるため、高温時には放熱性が求められる。従って、同じ箇所での熱の流れを制御する技術が、熱の有効利用に繋がると考えられる。

[0003] このような技術としては、電極に挟まれた転移体にエネルギー（磁場、電場、光、熱など）を印加することで電子相転移を伴う熱伝導率を切り替える素子（特許文献1）、基材とカーボンナノチューブ層を有した基材とが接触する接続状態及び接触しない非接続状態を切り替えるスイッチ（特許文献2）が開示されている。また、電子相転移の一例である絶縁体－金属転移を起こすVO₂については、転移温度である70℃付近を境に、熱伝導率が60%増加するという報告がある（非特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2004／068604号

特許文献2：国際公開第2012／140927号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：“Thermal conductivity and dynamic heat capacity across the met

a l - i n s u l a t o r t r a n s i t i o n i n t h i n f i l m V O ₂ ” , D o n g - W o o k O h , C h a n g h y u n K o , S h r i r a m R a m a n a t h a n , a n d D a v i d G . C a h i l l , A p p l i e d P h y s i c s L e t t e r s , 9 6 , 1 5 1 9 0 6 (2 0 1 0)

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、特許文献1では、エネルギーを印加してスイッチの切り替えを行うため電極や配線等が必要である。また、特許文献2では、スイッチの接続状態を変化させるためにアクチュエータ等が必要である。このように、特許文献1及び特許文献2に記載のスイッチには、熱伝導率が変化するものの自体の他に、部品が必要となる。従って、スイッチが大型化したり、耐熱性などの観点から搭載場所が制限されたりする。さらに、複雑な形状のものを作製することは難しい。
- [0007] また、非特許文献1について、電子相転移では熱伝導率の変化量は小さく（VO₂では3.5W/(m・K)から5.5W/(m・K)へ変化）、放熱と断熱を切り替えられるほどの特性を得ることはできない。
- [0008] 本発明の課題は、温度変化に応じて自ら熱伝導率を変化することができるセラミックス材料、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、ナノ粒子から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たし、熱伝導率が室温から100℃にかけて単調増加するセラミックス材料が、上記課題を解決できることを見出した。上記課題を解決するため、本発明によれば、以下のセラミックス材料、及びその製造方法が提供される。
- [0010] [1] ナノ粒子から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たし、熱伝導率が室温から100℃にかけて単調増加するセラミックス材料。

- [0011] [2] 前記ナノ粒子が結合して三次元網目状骨格構造を形成している前記 [1] に記載のセラミックス材料。
- [0012] [3] 前記ナノ粒子の粒径が 10～500 nm である前記 [1] または [2] に記載のセラミックス材料。
- [0013] [4] 気孔率が 5～70% である前記 [1] ～ [3] のいずれかに記載のセラミックス材料。
- [0014] [5] 前記平均細孔径が 10～1000 nm である前記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のセラミックス材料。
- [0015] [6] 前記セラミックス材料を形成する前記ナノ粒子の結合部のネック太さが 5～300 nm である前記 [1] ～ [5] のいずれかに記載のセラミックス材料。
- [0016] [7] 前記ナノ粒子が SiC、AlN、Si₃N₄ のいずれかである前記 [1] ～ [6] のいずれかに記載のセラミックス材料。
- [0017] [8] 前記ナノ粒子の表面に異種材料が存在する前記 [1] ～ [7] のいずれかに記載のセラミックス材料。
- [0018] [9] 前記異種材料は O、B、C、N、Al、Si および Y からなる群から選ばれる少なくとも一種が含まれるものである前記 [8] に記載のセラミックス材料。
- [0019] [10] 100℃における熱伝導率が室温の熱伝導率の 1.5 倍以上である前記 [1] ～ [9] のいずれかに記載のセラミックス材料。
- [0020] [11] 200℃における熱伝導率が室温の熱伝導率の 2 倍以上である前記 [1] ～ [10] のいずれかに記載のセラミックス材料。
- [0021] [12] 前記 [1] ～ [11] のいずれかに記載のセラミックス材料の製造方法であって、原料である前記ナノ粒子を有機溶媒を用いて解砕し、乾燥後にプレス成形し、Ar 雰囲気または真空中で焼成温度 1000～2000℃、焼成圧力 0～80 MPa、焼成時間 1～360 分の焼成条件で作製するセラミックス材料の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明のセラミックス材料は、低温時は熱伝導率が低く断熱し、高温時は熱伝導率が高く放熱する熱スイッチとして動作する。したがって、周囲の温度変化により熱伝導率が変化するので、自立的な熱スイッチとして動作する。このために、本発明のセラミックス材料を用いた熱スイッチは、駆動部などの部品が必要なく、小型化でき、形状の自由度が高い。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]セラミックス材料の一例を示す模式図である。

[図2]ナノ粒子の表面に異種材料が存在するセラミックス材料の一例を示す模式図である。

[図3]実施例1で作製された炭化ケイ素焼結体の電界放射型走査型電子顕微鏡（F E - S E M）の写真である。

[図4]実施例1で作製された炭化ケイ素焼結体の透過型電子顕微鏡（T E M）の写真である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

[0025] （セラミックス材料1）

図1はセラミックス材料1の一例を示す模式図である。図2は、ナノ粒子2の表面に異種材料4が存在するセラミックス材料1の一例を示す模式図である。本発明のセラミックス材料1は、ナノ粒子2から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たしている。また、熱伝導率が室温から100℃にかけて単調増加する。単調増加とは、室温から100℃の間で、温度が上がれば、熱伝導率が増加する、または変わらないことを意味し、温度が上がったにもかかわらず熱伝導率が減少するという領域がないということである。

[0026] 図1に、ナノ粒子2同士が結合して構成された本発明のセラミックス材料1を示す。

- [0027] 本発明のセラミックス材料 1 は、ナノ粒子 2 から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たしている。このため、気孔の形状が、閉気孔に近い形状であったり、球であったりしない。例えば、気孔の形状が球の場合、 $(\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積}) = 3$ となる。本発明のセラミックス材料 1 の気孔 3 は球ではなく、気孔 3 とナノ粒子 2 の界面が多い。なお、平均細孔径、細孔表面積及び細孔容積は、水銀圧入法で計測することができる。
- [0028] 熱伝導は、フォノン及び伝導電子が担っているが、セラミックス材料ではフォノンが支配的である。フォノンによる熱伝導は、フォノンの自由行程に近い長さの構造の影響も受ける。その構造の長さより自由行程が長いフォノンは、その構造により散乱されて熱を伝えにくく、短いフォノンは散乱することなく熱を伝えることができる。
- [0029] 一般にフォノンの自由行程は、 $0.1 \text{ nm} \sim 1 \text{ mm}$ 程度の範囲で分布を持つ。構造がナノオーダーである場合（ナノ構造である場合）、その構造の長さよりも長いフォノンによる熱伝導は抑制される。したがって、本来その材料がある温度で有する熱伝導率の、数%～数十%程度しか熱を伝えられなくなる。そのため、熱伝導率は低い状態となる。
- [0030] 一方で、フォノンは高温になるほど自由行程は短くなる。このため、高温ではナノ構造によって熱伝導が抑制される割合が、小さくなる。したがって、熱伝導率は、本来その材料がその温度で有する熱伝導率に近い値となる。
- [0031] また、気孔と粒子の界面は、粒子と粒子の界面よりもフォノンを散乱しやすい。 $(\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ の値が 3 に近づくほど、気孔の形が真球に近い形状になる。気孔が真球である場合（上式の値が 3 の場合）と、気孔が楕円体である場合（上式の値が 3 よりも大きい場合）とを比べると、細孔容積が同じ場合、楕円体の方が、表面積が大きい。気孔の表面積が大きいと、気孔と粒子の界面が多いため、フォノンが散乱しやすくなる。よって、上式の値が 3 よりも大きいことが望ましい。ただし、上式の値が 3.5 以下では、フォノンを散乱する度合いが未だ弱く、熱スイッチとして使

用するためには好ましくない。本発明のセラミックス材料 1 は、ナノ粒子 2 から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たしているため、気孔 3 とナノ粒子 2 の界面が多く、フォノンを散乱しやすい。このため、低温時の熱伝導率がより一層低くなりやすく、熱伝導率の温度に対する変化率が向上する。なお、 $(\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ の値は、より好ましくは 3.6 以上である。

[0032] また、上述したように、フォノンによる熱伝導は、構造の長さの影響も受ける。ここで言う構造の長さとは、代表長さのことである。代表長さとは、気孔 3 と気孔 3 の間隔である。したがって、この代表長さを、フォノンの自由行程と照らし合わせながら、適切に制御することにより、低温では熱伝導を抑制し（断熱状態）、高温では熱伝導をほとんど抑制しない（放熱状態）セラミックスを製造できる。

[0033] 本明細書において、ナノ粒子 2 とは、粒径が 1 nm 以上 1000 nm 未満のものを言うが、セラミックス材料 1 を構成するナノ粒子 2 の粒径は、10 ~ 500 nm であることが好ましく、10 ~ 300 nm がより好ましく、10 ~ 200 nm が更に好ましい。10 nm より小さいと凝集しやすく、均一な焼結体を得られないことがある。特に、1 nm より小さいと、ナノ粒子 2 が非常に凝縮しやすくなるため、分散することが困難であり、均一な焼結体を得ることが難しい。また、500 nm より大きいと、長い自由行程のフォノンが散乱され難くなる。

[0034] 本発明のセラミックス材料 1 は、ナノ粒子 2 が結合して三次元網目状骨格構造を形成していることが好ましい。図 1 に示すように、ナノ粒子 2 は数珠繋ぎになった構造をしていることが好ましい。三次元網目状骨格構造を形成していることにより、ナノ粒子 2 と気孔 3 の界面が多くなる。

[0035] このようなナノ粒子 2 により構成されるセラミックス材料 1 の骨格の太さ L_A は、ナノ粒子 1 ~ 10 個分であることが好ましい。骨格の太さ L_A とは、網目状骨格構造の太さのことである。骨格の太さ L_A がナノ粒子 1 ~ 10 個分

であることにより、ナノ粒子2と気孔3の界面が多くなるため、フォノンが散乱しやすくなる。したがって、低温では熱伝導を抑制し（断熱状態）、高温では熱伝導をほとんど抑制しない（放熱状態）セラミックスを製造できる。なお、骨格の太さ L_A としては、任意に選択した10箇所の骨格の太さの平均値を用いる。

[0036] また、骨格の太さ L_A は、ナノ粒子2の結合部のネック太さ L_B に関連する。ネックとは、ナノ粒子2間の界面のことである。ネック太さ L_B とは、ナノ粒子2とナノ粒子2の界面の長さであり、例えば、図1に示す部分の太さである。セラミックス材料1を形成するナノ粒子2の結合部のネック太さ L_B は5～300nmであることが好ましい。より好ましくは5～100nmであり、さらに好ましくは5～50nmである。ネック太さ L_B が5nm以上であることにより、強度を保つことができる。また、300nm以下であることにより、長い自由行程のフォノンが散乱されやすくなる。なお、ネック太さ L_B としては、任意に選択した10箇所のネック太さの平均値を用いる。

[0037] ナノ粒子2の粒径、骨格の太さ L_A 、及びネック太さ L_B は、セラミックス材料1（焼結体）を電子顕微鏡で観察し、その画像から計測することができる。電子顕微鏡としては、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）等を用いることができる。なお、平均粒径は、任意に選択した10箇所の粒径の平均値を用いる。

[0038] また、ナノ粒子2としては、SiC、AlN、Si₃N₄のいずれかであることが好ましい。SiC、AlN、Si₃N₄のような高熱伝導なものが放熱状態と断熱状態との熱伝導率の差が大きくなる。

[0039] さらに、セラミックス材料1の気孔率が5～70%であることが好ましい。より好ましくは15～65%であり、さらに好ましくは35～65%である。気孔率が5%以上であることにより、気孔3と粒子の界面が多くなるためフォノンを散乱しやすくなる。また、気孔率が70%以下であることにより、強度を保つことができる。

[0040] また、平均細孔径は10～1000nmであることが好ましい。より好ま

しくは10～500nmであり、更に好ましくは20～300nmである。平均細孔径が10nm以上であることにより、熱伝導率が小さくなりすぎない。平均細孔径が1000nm以下であることにより、強度を高くすることができる。

[0041] 本発明のセラミックス材料1は、熱伝導率が室温から100℃にかけて単調増加する。具体的には、100℃における熱伝導率が室温の熱伝導率の1.5倍以上であることが、熱スイッチとして利用するために好ましい。100℃における熱伝導率が室温の熱伝導率の1.5倍以上であることにより、効果的に放熱と断熱を切り替えることができる。さらに、200℃での熱伝導率が室温の熱伝導率の2倍以上であることが好ましい。200℃での熱伝導率が室温の熱伝導率の2倍以上であることにより、さらに効果的に放熱と断熱を切り替えることができる。

[0042] 図2に、ナノ粒子2の表面に異種材料4が存在し、ナノ粒子2同士が結合して構成されたセラミックス材料1を示す。図2のセラミックス材料1は、異種材料4がナノ粒子2の表面（ナノ粒子2とナノ粒子2の界面、気孔3とナノ粒子2の界面）を覆っている複合材料である。

[0043] 異種材料4が存在することにより、ナノ粒子2とナノ粒子2の界面に異相が存在する。異相が存在する界面では、異相が存在しない界面よりもフォノン scatter しやすい。このために、低温時の熱伝導率が低くなり、熱伝導率の温度に対する変化率が向上する。

[0044] また、異種材料4はナノ粒子2の表面を10%以上覆っていることが好ましい。10%以上覆われていれば、フォノンをscatterしやすくなる。

[0045] 異種材料4はO、B、C、N、Al、SiおよびYからなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。これらの異種材料4はフォノンが担う熱伝導の割合が高いために好ましい。

[0046] （セラミックス材料の製造方法）

本発明のセラミックス材料1は、原料である前記ナノ粒子2を、有機溶媒を用いて解砕し、乾燥後にプレス成形し、Ar雰囲気または真空中で焼成温

度1000～2000℃、焼成圧力0～80MPa、焼成時間1～360分の焼成条件で作製することが好ましい。

[0047] 焼成温度は1000～2000℃が好ましく、より好ましくは1000～1800℃であり、さらに好ましくは1200～1700℃である。1000℃未満では焼結が十分に進まず、セラミックス材料の強度が弱くなり、熱伝導率が低くなりすぎることがある。また、2000℃を超える温度では、ナノ粒子2の粒径が大きくなりすぎてしまい、自由行程の長いフォノンの熱伝導が抑制できないことがある。

[0048] 焼成圧力は0～80MPaが好ましく、より好ましくは0～60MPaであり、さらに好ましくは0～40MPaである。焼成圧力が0～80MPaであるため、ナノ粒子2の粒径が大きくなりすぎず、自由行程の長いフォノンの熱伝導を抑制することができる。

[0049] 焼成時間は1～360分が好ましく、より好ましくは1～240分であり、さらに好ましくは1～120分である。焼成時間が1分以上であるため、均一な焼結体を得ることができる。また、焼成時間が360分以下であるため、コストを抑えることができる。

[0050] なお、ナノ粒子2の表面に異種材料4を存在させる場合、成形前の原料に、異種材料4の粉末や異種材料4を含む液体を混ぜて成形し、焼成することが好ましい。あるいは、焼成する際に、成形体の上に異種材料4を含む固体を載せ、真空焼成することが好ましい。

[0051] (熱スイッチ)

上記のようなセラミックス材料1は、温度によって熱伝導率が大きく変化するため、熱スイッチとして用いることができる。例えば、室温以上のある温度を境に、急激に熱伝導率が増加する。熱スイッチとは、熱伝導率が低い状態（断熱状態）と、高い状態（伝熱状態）とを切り替えられる材料である。温度が上昇した場合に熱伝導率が高くなる熱スイッチは、ある温度（第1温度）以下では、熱伝導率が低いため、OFFの状態と言える。一方、熱スイッチは、第1温度より高い第2温度以上では、熱伝導率が高くなり、ON

の状態と言える。

[0052] 本発明のセラミックス材料 1 を用いた熱スイッチを、熱を発生する熱発生源の周囲に備えることにより、温度調整構造を作製することができる。温度調整構造とは、熱発生源からの熱を有効利用しつつ、温度を調整する機能を有する構造をいう。熱を発生する熱発生源とは、熱を発生するもののことをいい、特に限定されるものではない。温度調整構造は、第 1 温度と、それより高温または低温の第 2 温度とで、放熱状態を変化させる。これにより、熱発生源の熱による温度を調整して、温度調整構造を備えたものの性能を向上させることができる。具体的には、熱発生源の例として、バッテリーパック、モーター、CPU、制御回路、エンジン、ブレーキ、ギアボックスなどが挙げられる。これらの周囲に熱スイッチを備えた構造が、温度調整構造である。熱発生源を太陽光とした場合には、建材、窓、サッシに熱スイッチを備える。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] (実施例 1)

平均粒径 20 nm の炭化ケイ素粉末を、分散剤の入ったエタノールを用いて分散させ、ビーズミルで解砕した。これを乾燥し、プレス成形して、直径 30 mm、厚さ 6 mm の円盤状の成形体を準備した。この成形体を放電プラズマ焼結法 (SPS) で 1400℃、10 分焼成し、多結晶で多孔質な炭化ケイ素焼結体を得た。なお、これらの焼成条件を表 1 に示す。

[0055] この焼結体を電子顕微鏡で観察し、その画像から、構成している炭化ケイ素の粒径、ネック太さ L_B について計測した。図 3 は電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) の写真である。図 4 は透過型電子顕微鏡 (TEM) の写真である。任意に選択した 10 個の炭化ケイ素粒子の粒径の平均値は 29 nm であった。また、任意に選択した 10 箇所のネック太さ L_B は 20 nm であった。さらに、図 3、図 4 から得られた焼結体は、三次元網目構造である

ことを確認した。

[0056] また、この焼結体の細孔表面積、細孔容積、平均細孔径、及び気孔率を水銀圧入法で計測したところ、細孔表面積は $44 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.32 \text{ mL}/\text{g}$ 、平均細孔径は 30 nm 、気孔率は 52% であった。これらの測定結果により、 $\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積} = 4.1$ であった。焼結体についてのこれらの測定結果を表 2 に示す。

[0057] さらに、この焼結体の熱伝導率を測定したところ、室温 (25°C) では $4.0 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 100°C では $6.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 200°C では $9.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であった。なお、熱伝導率 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) = 熱拡散率 $\times$ 比熱 $\times$ 密度である。この式において、「熱拡散率」は、レーザーフラッシュ法により測定した。また、「比熱」は、示差走査熱量測定により測定した。「密度」は、アルキメデス法で測定した。熱伝導率が室温 (25°C) から 100°C にかけて増加していることを確認できた。また、 100°C の熱伝導率は室温の熱伝導率の 1.5 倍以上であり、 200°C の熱伝導率は室温の熱伝導率の 2 倍以上であった。このような熱伝導率の結果を表 3 に示した。なお、 100°C の熱伝導率が室温の熱伝導率の 1.5 倍以上であれば A (良) とし、 1.5 倍未満であれば B (不良) とした。また、 200°C の熱伝導率は室温の熱伝導率の 2 倍以上であれば A (良) とし、 2 倍未満であれば B (不良) とした。

[0058] (実施例 2 ～ 6)

実施例 1 と同様にして、成形体を準備した。その成形体を焼成し、多結晶で多孔質な炭化ケイ素焼結体を得た。焼成条件を表 1 に示す。この焼結体を電子顕微鏡で観察し、その画像から、構成している炭化ケイ素粒子の粒径及びネック太さ L_B について計測し、任意に選択した 10 個の炭化ケイ素粒子の粒径の平均値と、任意に選択した 10 箇所のネック太さ L_B を求めた。また、この焼結体の細孔表面積、細孔容積、平均細孔径、気孔率を水銀圧入法で計測し、この測定結果により、 $(\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ の値を求めた。焼結体についてのこれらの結果を表 2 に示す。さらに、この焼結体

の熱伝導率を測定した。熱伝導率の結果を表3に示す。

[0059] (実施例7)

平均粒径40 nmの窒化アルミニウム粉末をプレス成形して、直径30 mm、厚さ6 mmの円盤状の成形体を準備した。この成形体を窒素雰囲気中で1400℃、120分焼成し、多孔質な窒化アルミニウム焼結体を得た。焼成条件を表1に示す。この焼結体を電子顕微鏡で観察し、その画像から、構成している窒化アルミニウム粒子の粒径及びネック太さ L_B について計測し、任意に選択した10個の窒化アルミニウム粒子の粒径の平均値と、任意に選択した10箇所のネック太さ L_B を求めた。また、この焼結体の細孔表面積、細孔容積、平均細孔径、気孔率を水銀圧入法で計測し、この測定結果により、(細孔表面積×平均細孔径/細孔容積)の値を求めた。焼結体についてのこれらの結果を表2に示す。さらに、この焼結体の熱伝導率を測定した。熱伝導率の結果を表3に示す。

[0060] (実施例8)

平均粒径25 nmの窒化珪素粉末をプレス成形して、直径30 mm、厚さ6 mmの円盤状の成形体を準備した。この成形体を窒素雰囲気中で1400℃、120分焼成し、多孔質な窒化珪素焼結体を得た。焼成条件を表1に示す。この焼結体を電子顕微鏡で観察し、その画像から、構成している窒化珪素粒子の粒径およびネック太さ L_B についての値を計測し、任意に選択した10個の窒化珪素粒子の粒径の平均値と任意に選択した10箇所のネック太さ L_B を求めた。また、この焼結体の細孔表面積、細孔容積、平均細孔径、気孔率を水銀圧入法で計測し、この測定結果により、(細孔表面積×平均細孔径/細孔容積)の値を求めた。焼結体についてのこれらの結果を表2に示す。さらに、この焼結体の熱伝導率を測定した。熱伝導率の結果を表3に示す。

[0061] (実施例9)

平均粒径20 nmの炭化ケイ素粉末を、分散剤の入ったエタノールを用いて分散させ、ビーズミルで解砕した。これを乾燥し、 TiO_2 を10質量%添加した。この混合粉末をプレス成形して、直径30 mm、厚さ6 mmの円盤

状の成形体を準備した。この成形体を真空中で 1400°C 、 120 分焼成し、多結晶で多孔質な炭化ケイ素焼結体を得た。焼成条件を表1に示す。この焼結体を電子顕微鏡で観察し、その画像から、構成している炭化ケイ素粒子の粒径及びネック太さ L_B について計測し、任意に選択した 10 個の炭化ケイ素粒子の粒径の平均値と、任意に選択した 10 箇所のネック太さ L_B を求めた。また、この焼結体の細孔表面積、細孔容積、平均細孔径、気孔率を水銀圧入法で計測し、この測定結果により、（細孔表面積 $\times$ 平均細孔径 $\div$ 細孔容積）の値を求めた。焼結体についてのこれらの結果を表2に示す。さらに、この焼結体の熱伝導率を測定した。熱伝導率の結果を表3に示す。

[0062]（比較例1）

平均粒径 $5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末をプレス成形して、直径 30mm 、厚さ 6mm の円盤状の成形体を準備した。この成形体を Ar 雰囲気中で 2200°C 、 120 分焼成し、多孔質な炭化ケイ素焼結体を得た。焼成条件を表1に示す。この焼結体を電子顕微鏡で観察し、その画像から、構成している炭化ケイ素粒子の粒径及びネック太さ L_B について計測し、任意に選択した 10 個の炭化ケイ素粒子の粒径の平均値と、任意に選択した 10 箇所のネック太さ L_B を求めた。また、この焼結体の細孔表面積、細孔容積、平均細孔径、気孔率を水銀圧入法で計測し、この測定結果により、（細孔表面積 $\times$ 平均細孔径 $\div$ 細孔容積）の値を求めた。焼結体についてのこれらの結果を表2に示す。さらに、この焼結体の熱伝導率を測定した。熱伝導率の結果を表3に示す。

[0063]（比較例2）

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末をプレス成形して、直径 30mm 、厚さ 6mm の円盤状の成形体を準備した。この成形体を真空中で 1500°C 、 120 分焼成し、多孔質な炭化ケイ素焼結体を得た。焼成条件を表1に示す。この焼結体を電子顕微鏡で観察し、その画像から、構成している炭化ケイ素粒子の粒径及びネック太さ L_B について計測し、任意に選択した 10 個の炭化ケイ素粒子の粒径の平均値と、任意に選択した 10 箇所のネック太さ L_B を求めた。また、この焼結体の細孔表面積、細孔容積、平均細孔径、気孔率

を水銀圧入法で計測し、この測定結果により、（細孔表面積×平均細孔径／細孔容積）の値を求めた。焼結体についてのこれらの結果を表2に示す。さらに、この焼結体の熱伝導率を測定した。熱伝導率の結果を表3に示す。

[0064] [表1]

	ナノ粒子	原料粉末の 平均粒径 (nm)	焼成方法	焼成温度 (°C)	焼成時間 (min)
実施例1	SiC	20	SPS	1400	10
実施例2	SiC	20	SPS	1400	30
実施例3	SiC	20	SPS	1500	10
実施例4	SiC	20	Ar雰囲気	1400	120
実施例5	SiC	20	真空中	1400	120
実施例6	SiC	20	ホットプレス	1400	120
実施例7	AlN	40	N雰囲気	1400	120
実施例8	SiC ₃ N ₄	25	N雰囲気	1400	120
実施例9	SiC	20	真空中	1400	120
比較例1	SiC	5 μm	Ar雰囲気	2200	120
比較例2	SiC	0.5 μm	真空中	1500	120

[0065]

[表2]

	焼結体の 平均粒径 (nm)	ネック太さ L_B (nm)	細孔表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔径 (nm)	細孔表面積 × 平均細孔径 / 細孔容積	気孔率 (%)
実施例1	29	20	44	0.32	30	4.1	52
実施例2	49	39	32	0.31	39	4	50
実施例3	89	80	17	0.24	43	3.6	44
実施例4	22	20	72	0.48	26	3.9	62
実施例5	24	17	69	0.43	26	4.2	64
実施例6	23	15	68	0.42	27	4.4	59
実施例7	45	42	68	0.42	27	4.4	59
実施例8	35	26	68	0.42	27	4.4	59
実施例9	23	21	71	0.44	26	4.2	60
比較例1	5 μm	4 μm	0.064	0.19	10 μm	3.4	48
比較例2	0.6 μm	0.5 μm	0.9	0.27	1 μm	3.3	45

[0066] [表3]

	熱伝導率(W/(m・K))			評価	
	室温(25℃)	100℃	200℃	室温→100℃	室温→200℃
実施例1	4.0	6.5	9.4	A	A
実施例2	7.9	13	16	A	A
実施例3	10	16	22	A	A
実施例4	0.65	1.1	200	A	A
実施例5	0.58	0.91	1.2	A	A
実施例6	7.2	11	15	A	A
実施例7	2.2	3.8	4.9	A	A
実施例8	2.0	3.2	4.7	A	A
実施例9	1.0	1.5	2.1	A	A
比較例1	33	—	25	—	B
比較例2	17	15	13	B	B

[0067] 実施例1～9のセラミックス材料1は、ナノ粒子2から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たし、熱伝導率が室温から100℃にかけて単調増加する。したがって、実施例1～9のセラミックス材料1は、低温時は熱伝導率が低く断熱し、高温時は熱伝導率が高く放熱する熱スイッチとして動作する。一方で、比較例1は、ナノ粒子2から構成されておらず、細孔表面積 $\times$ 平均細孔径 $\div$ 細孔容積 $= 3.4$ であり、熱伝導率は、室温では $33 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であり、200℃では $25 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ である。このために、断熱状態と放熱状態を切り替えるような熱スイッチとして機能しなかった。また、比較例2は、ナノ粒子2から構成されているものの、細孔表面積 $\times$ 平均細孔径 $\div$ 細孔容積 $= 3.3$ であるため、熱伝導率が室温から100℃にかけて単調増加していない。したがって、熱スイッチとして機能しなかった。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明のセラミックス材料、及びその製造方法は、温度によって熱の伝えやすさが変化する熱スイッチとして利用することができる。

符号の説明

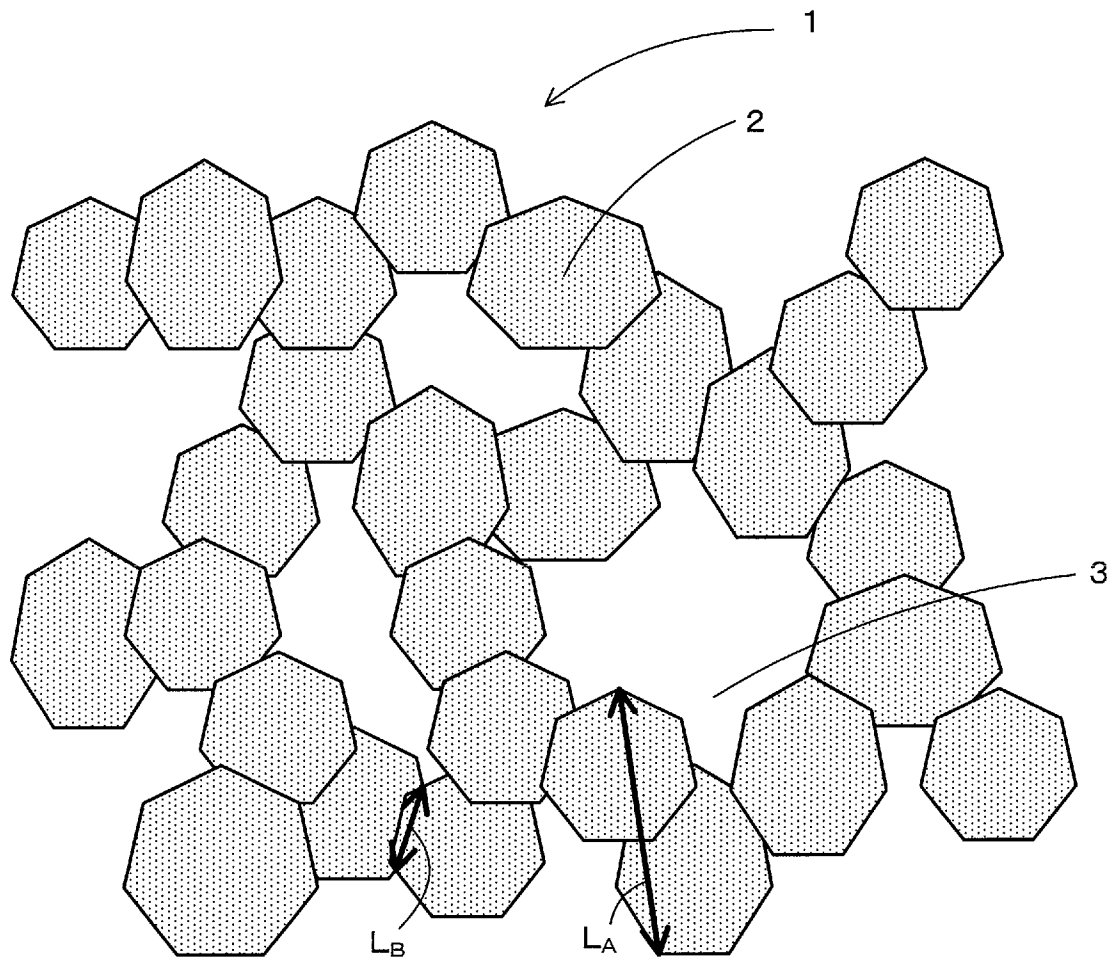
[0069] 1 : セラミックス材料、2 : ナノ粒子、3 : 気孔、4 : 異種材料。

請求の範囲

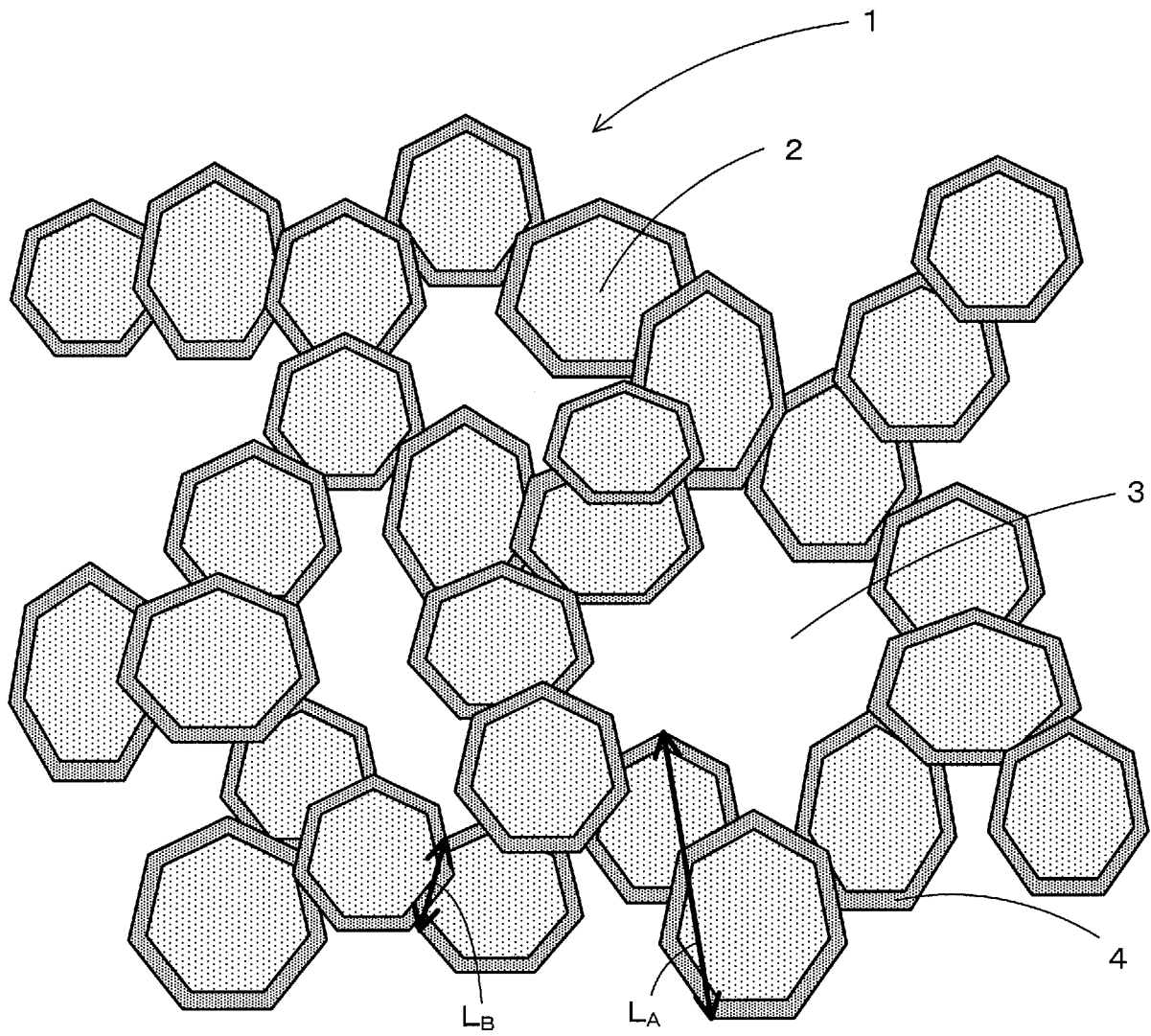
- [請求項1] ナノ粒子から構成され、細孔表面積、細孔容積、平均細孔径が $3.5 < (\text{細孔表面積} \times \text{平均細孔径} / \text{細孔容積})$ を満たし、熱伝導率が室温から 100°C にかけて単調増加するセラミックス材料。
- [請求項2] 前記ナノ粒子が結合して三次元網目状骨格構造を形成している請求項1に記載のセラミックス材料。
- [請求項3] 前記ナノ粒子の粒径が $10 \sim 500 \text{ nm}$ である請求項1または2に記載のセラミックス材料。
- [請求項4] 気孔率が $5 \sim 70\%$ である請求項1～3のいずれか一項に記載のセラミックス材料。
- [請求項5] 前記平均細孔径が $10 \sim 1000 \text{ nm}$ である請求項1～4のいずれか一項に記載のセラミックス材料。
- [請求項6] 前記セラミックス材料を形成する前記ナノ粒子の結合部のネック太さが $5 \sim 300 \text{ nm}$ である請求項1～5のいずれか一項に記載のセラミックス材料。
- [請求項7] 前記ナノ粒子が SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 のいずれかである請求項1～6のいずれか一項に記載のセラミックス材料。
- [請求項8] 前記ナノ粒子の表面に異種材料が存在する請求項1～7のいずれか一項に記載のセラミックス材料。
- [請求項9] 前記異種材料はO、B、C、N、Al、SiおよびYからなる群から選ばれる少なくとも一種が含まれるものである請求項8に記載のセラミックス材料。
- [請求項10] 100°C における熱伝導率が室温の熱伝導率の 1.5 倍以上である請求項1～9のいずれか一項に記載のセラミックス材料。
- [請求項11] 200°C における熱伝導率が室温の熱伝導率の 2 倍以上である請求項1～10のいずれか一項に記載のセラミックス材料。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載のセラミックス材料の製造方法であって、原料である前記ナノ粒子を有機溶媒を用いて解砕し、乾

燥後にプレス成形し、A r 雰囲気または真空中で焼成温度 1 0 0 0 ～ 2 0 0 0℃、焼成圧力 0 ～ 8 0 M P a、焼成時間 1 ～ 3 6 0 分の焼成条件で作製するセラミックス材料の製造方法。

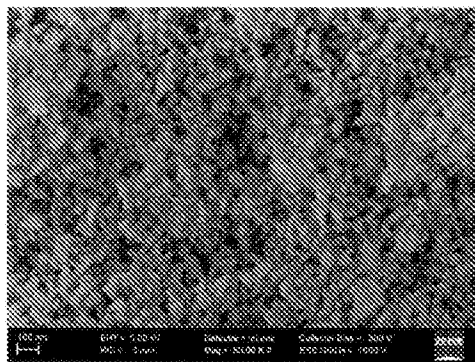
[図1]



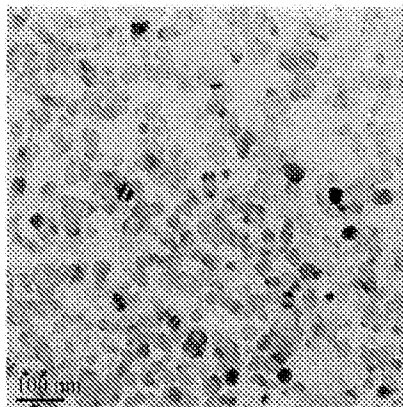
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/626(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)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)

C04B35/626, B82Y30/00, B82Y40/00

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)

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/030238 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 05 March 2015 (05.03.2015), claims; paragraphs [0070] to [0112] (Family: none)	1-12
X	JP 2004-35327 A (Sumitomo Coal Mining Co., Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), claims; paragraphs [0012], [0018] (Family: none)	1-12
A	JP 61-91076 A (Ibiden Co., Ltd.), 09 May 1986 (09.05.1986), claims (Family: none)	1-12

☒ 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
28 April 2016 (28.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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/JP2016/058376

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-247381 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 11 September 2001 (11.09.2001), claims (Family: none)	1-12
A	Edited by Ken'ya HAMANO, Fine Ceramic Handbook, Asakura Publishing Co., Ltd., 10 February 1984 (10.02.1984), pages 567 to 570	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B35/626(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)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（IPC））

Int.Cl. C04B35/626, B82Y30/00, B82Y40/00

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）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

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	WO 2015/030238 A1（日本碍子株式会社） 2015.03.05, [特許請求の範囲], [0070] - [0112] (ファミリーなし)	1-12
X	JP 2004-35327 A（住友石炭鉱業株式会社） 2004.02.05, [特許請求の範囲], [0012], [0018] (ファミリーなし)	1-12

☒ 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

28.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

國方 恭子

4 T

5794

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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
A	JP 61-91076 A (イビデン株式会社) 1986. 05. 09, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-247381 A (住友電気工業株式会社) 2001. 09. 11, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-12
A	浜野健也編, ファインセラミックスハンドブック, 株式会社朝倉書店, 1984. 02. 10, P. 5 6 7 - 5 7 0	1-12