

(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21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/009759 A1

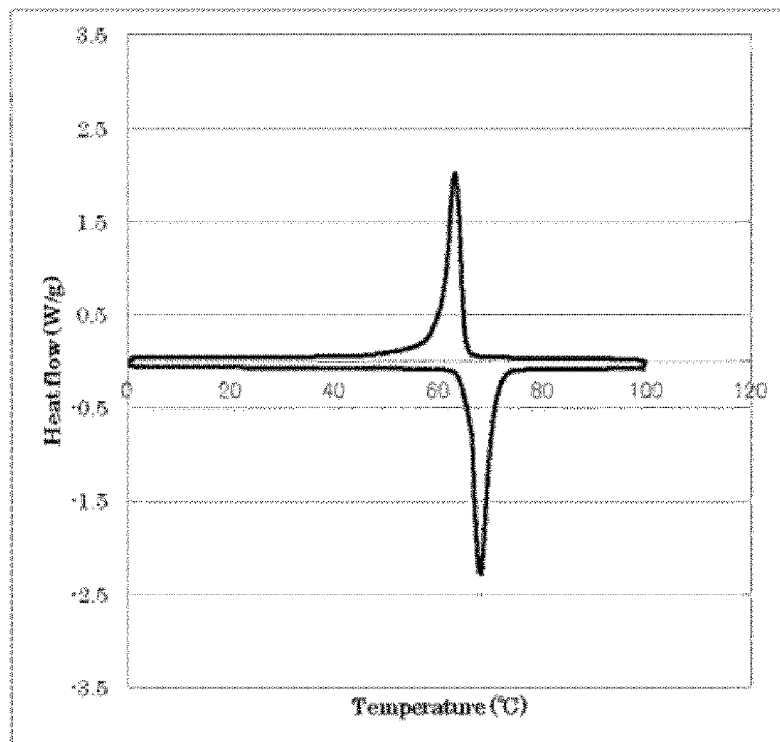
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/622 (2006.01) *F28D 20/00* (2006.01)
C01G 31/02 (2006.01) *H05K 7/20* (2006.01)
F25B 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067066
- (22) 国際出願日: 2015年6月12日(12.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-146843 2014年7月17日(17.07.2014) JP
- (71) 出願人: 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10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 廣瀬 左京(HIROSE, Sakyō); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10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

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC MATERIAL

(54) 発明の名称: セラミック材料

図1



(57) Abstract: The present invention provides a ceramic material characterized by comprising vanadium oxide and 50 ppm by mass or less of nitrogen with respect to the vanadium oxide. The main component of the ceramic material is a vanadium oxide that absorbs a large amount of heat.

(57) 要約: 本発明は、酸化バナジウムと、この酸化バナジウムに対して50質量ppm以下の窒素とを含むことを特徴とするセラミック材料を提供する。本発明のセラミック材料は、吸熱量の大きな酸化バナジウムを主成分とする



ロツパ (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))

明 細 書

発明の名称：セラミック材料

技術分野

[0001] 本発明は、セラミック材料、より詳細には酸化バナジウムを含有するセラミック材料に関する。

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）、ボルテー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、電池の容量が劣化したり、構成する電子機器の信頼性に深刻な影響を与えたりする問題がある。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。このように冷却デバイスに用いるセラミック材料は、可能な限り大きな吸熱量を有することが好ましい。

[0009] したがって、本発明の目的は、吸熱量が大きな酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記問題を解消すべく鋭意検討した結果、酸化バナジウム（典型的には、二酸化バナジウム）の吸熱量と、窒素濃度には強い相関があり、窒素濃度を小さくすることにより、具体的には50質量ppm以下とすることにより、高い吸熱量を得ることが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、酸化バナジウムと、この酸化バナジウムに対して50質量ppm以下の窒素とを含有することを特徴とする、セラミック材料が提供される。

[0012] 本発明の第2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の吸熱量を向上させる方法であって、セラミック材料中に前記酸化バナジウムに対する窒素濃度を50質量ppm以下とすることを特徴とする方法が提供される。

[0013] 本発明の第3の要旨によれば、上記セラミック材料を含んで成る冷却デバイスが提供される。

[0014] 本発明の第4の要旨によれば、上記冷却デバイスを有して成る電子部品が提供される。

[0015] 本発明の第5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

[0016] 本発明によれば、酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料において、酸化バナジウムに対する窒素濃度を50質量ppm以下とすることにより、高い吸熱量を有するセラミック材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、試料番号1の示差走査熱量測定結果を示す。

[図2]図2は、試料番号8の示差走査熱量測定結果を示す。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のセラミック材料は、潜熱により熱を吸収する。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、時間的な熱の平準化をすることで、高い冷却効果を得ることが可能になる。

[0019] 上記セラミック材料は、潜熱により熱を吸収する酸化バナジウムを主成分とする。上記酸化バナジウムは、バナジウムおよび酸素を含んでいればよく、例えば、複合酸化物、および他の元素がドーピングされた酸化物も包含する。

[0020] 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%含まれる成分を意味する。

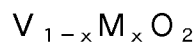
- [0021] その他の成分としては、特に限定されないが、他のセラミック材料、例えばガラス、ならびに不純物として含まれるNa、Al、Cr、Fe、Ni、Mo、Sb、Ca、Siおよびこれらの酸化物等が挙げられる。
- [0022] 上記他の元素としては、ドーパ元素として酸化バナジウムに含ませ得るものであれば特に限定されず、例えばW、Ta、MoおよびNbが挙げられる。
- [0023] 上記酸化バナジウムは、好ましくは30 J/g以上、より好ましくは40 J/g以上、さらに好ましくは60 J/g以上、さらにより好ましくは70 J/g以上の潜熱量を有する。このように大きな潜熱量を有することにより、よ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。
- [0024] 本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、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）を含み、バナジウムと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モル部以下である酸化バナジウムであってもよい。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。
- [0025] また、本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、A（ここに、AはLiまたはNaである）およびバナジウムを含む複合酸化物であって、バナジウムを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110モル部以下、好ましくは約70モル部以上約110モル部以下、より好ましくは約70モル部以上約98モル部以下である複合酸化物であってもよい。
- [0026] さらに、本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、A（ここに、AはLiまたはNaである）、バナジウムおよび遷移金属（例えば、チタン、コバルト、鉄およびニッケルから選択される少なくとも1種）を含む複合酸化物であって、

バナジウムと遷移金属のモル比が、995 : 5 ~ 850 : 150の範囲にあり、

バナジウムおよび遷移金属の合計とAのモル比が、100 : 70 ~ 100 : 110の範囲にある

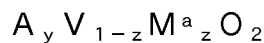
ことを特徴とする複合酸化物であってもよい。

[0027] また、別の態様において、本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、式：



(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：



(式中、AはLiまたはNaであり、M^aは、遷移金属であり；yは、0.5以上1.1以下であり、好ましくはyは、0.7以上、1以下であり、zは、0以上0.15以下である。)

で表される1種またはそれ以上の酸化バナジウムであってもよい。

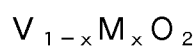
[0028] 上記式中、好ましくは、AはLiである。また、好ましくは、M^aは、チタン、コバルト、鉄およびニッケルから選択される少なくとも1種の金属である。

[0029] 好ましい態様において、上記式中、yおよびzは、下記(a)または(b)のいずれかを満たす。

(a) $0.70 \leq y \leq 0.98$ 、かつ、 $z = 0$ 、または

(b) $0.70 \leq y \leq 1.1$ 、かつ、 $0.005 \leq z \leq 0.15$

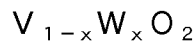
[0030] 好ましい態様において、本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、式：



(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。)

で表される 1 種またはそれ以上の酸化バナジウムであってもよい。

[0031] より好ましい態様において、本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、式：



(式中、 x は、0 以上 0.01 以下である。)

で表される 1 種またはそれ以上の酸化バナジウムであってもよい。

[0032] 別の好ましい態様において、本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、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、

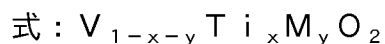
他の原子が W である場合、バナジウム、Ti および他の原子の合計 100 モル部に対して、他の原子の含有モル部が、0 モル部より大きく 5 モル部以下であり、

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。

[0033] 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。

[0034] 別の好ましい態様において、本発明のセラミック材料に含まれる酸化バナジウムは、



[式中、M は、W、Ta、Mo または Nb であり、

x は 0.02 以上 0.30 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、

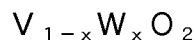
MがTa、MoまたはNbである場合、 y は0.15以下である。]

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。

[0035] 好ましくは、上記式中、 x は、0.05以上0.10以下であり得る。

[0036] 酸化バナジウムの潜熱を示す温度、即ち、この酸化バナジウムが相転移する温度は、他の元素を添加（ドープ）し、その元素の添加量を調節することにより調節することができる。上記式においては、MまたはM^aの含有量を節することにより、潜熱を示す温度を調節することができる。

[0037] 例えば、酸化バナジウムが、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。このような酸化バナジウムとしては、限定するものではないが、例えば、上記した $V_{1-x}M_xO_2$ で表される酸化バナジウムが挙げられる。また、冷却対象物がリチウムイオンバッテリーである場合、昇温時70～230℃、好ましくは100～180℃で相転移することが好ましい。このような酸化バナジウムとしては、限定するものではないが、例えば、上記した $A_yV_{1-z}M^a_zO_2$ で表される酸化バナジウムが挙げられる。

[0039] 本発明のセラミック材料は、上記酸化バナジウムに対して50質量ppm以下、好ましくは30質量ppm以下、より好ましくは20質量ppm以下、さらに好ましくは15質量ppm以下の窒素（窒素原子）を含有する。好ましくは、窒素は酸化バナジウム中に存在する。なお、酸化バナジウムには、原料由来の不可避の不純物、例えばカチオン不純物が含まれ得るが、これらは非常に微量であるため、窒素濃度の測定において無視することができる。

。

[0040] 窒素濃度は、セラミック材料中の酸化バナジウムの含有量、および窒素の含有量を測定し、これらの値から計算することができる。酸化バナジウムの含有量は、例えば、X線回折法により、セラミック材料の結晶相を観察して、酸化バナジウムの割合を測定し、その結果とセラミック材料の重量から算出することができる。窒素の含有量は、例えば、滴定法または窒素酸化物濃度計（ NO_x 計）により測定することができる。

[0041] セラミック材料中に含まれる窒素の含有形態は、特に限定されず、例えば、酸化バナジウムの酸素サイトを置換するように存在してもよく、または、酸化バナジウムの格子間に存在し得る。

[0042] 本発明のセラミック材料は、粒子（粉末）状であることが好ましい。セラミック材料の平均粒径（ D_{50} ：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。

[0043] 上記した本発明のセラミック材料は、所望の形状、例えばシート状、ブロック状、その他種々の形状に成形することができる。成形方法は、特に限定されず、圧縮、焼結等を用いることができる。また、樹脂またはガラス等のバインダーと混合して成形してもよい。さらに、流動性を有する樹脂等と混合して、ペーストとしてもよい。

[0044] 本発明のセラミック材料は、酸化バナジウムに対する窒素濃度を50質量ppm以下とすることにより、酸化バナジウムの吸熱量を向上させることができる。なお、通常、W、Nb、Mo、Taなどのカチオン不純物の濃度を下げることによっても吸熱温度は向上するが、カチオン不純物の濃度を变化

させると、吸熱量だけではなく、吸熱開始温度も変化する。一方、窒素濃度は、吸熱開始温度に影響を与えない。

[0045] 従って、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の吸熱量を向上させる方法であって、前記セラミック材料中に酸化バナジウムに対する窒素濃度を50質量ppm以下、好ましくは30質量ppm以下、より好ましくは20質量ppm以下、さらに好ましくは15質量ppm以下とすることを特徴とする方法をも提供する。本発明の方法によれば、吸熱開始温度を変化させずに、吸熱量を向上させることができる。

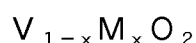
[0046] 上記本発明の方法に用いられる酸化バナジウムは、上記セラミック材料に含まれる酸化バナジウムと同じものであってもよい。

[0047] 具体的には、例えば、本発明の方法に用いられる酸化バナジウムは、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）を含み、バナジウムと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モル部以下である酸化バナジウム；

A（ここに、AはLiまたはNaである）およびバナジウムを含む複合酸化物であって、バナジウムを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110モル部以下、好ましくは約70モル部以上約110モル部以下、より好ましくは約70モル部以上約98モル部以下である複合酸化物；または

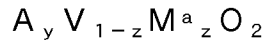
A（ここに、AはLiまたはNaである）、バナジウムおよび遷移金属（例えば、チタン、コバルト、鉄およびニッケルから選択される少なくとも1種）を含む複合酸化物であって、バナジウムと遷移金属のモル比が、995：5～850：150の範囲にあり、バナジウムおよび遷移金属の合計とAのモル比が、100：70～100：110の範囲にあることを特徴とする複合酸化物であり得る。

[0048] また、例えば、本発明の方法に用いられる酸化バナジウムは、式：



(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：



(式中、AはLiまたはNaであり、M^aは、遷移金属であり；yは、0.5以上1.1以下であり、好ましくはyは、0.7以上、1以下であり、zは、0以上0.15以下である。)

で表される1種またはそれ以上の酸化バナジウムであってもよい。

[0049] 別の好ましい態様において、本発明の方法に用いられる酸化バナジウムは、Tiがドーパ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パされた酸化バナジウムであって、

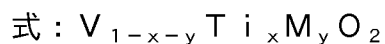
他の原子がWである場合、バナジウム、Tiおよび他の原子の合計100モル部に対して、他の原子の含有モル部が、0モル部より大きく5モル部以下であり、

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、耐湿性が向上する。

[0050] 好ましい態様において、上記のTiがドーパ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。

[0051] 別の好ましい態様において、本発明の方法に用いられる酸化バナジウムは、



[式中、Mは、W、Ta、MoまたはNbであり、

xは0.02以上0.30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、耐湿性が向上する。

[0052] 好ましくは、上記式中、xは、0.05以上0.10以下であり得る。

[0053] 本発明のセラミック材料中の窒素濃度を、50質量ppm以下とする方法としては、特に限定されないが、例えば、原料として窒素を含む物質（例えば、メタバナジウム酸アンモニウム（ NH_4VO_3 ））、窒素を含む他のバナジウム酸化物（ V_2O_5 、 V_2O_3 、 VO_2 など）を十分高温もしくは長時間熱処理することにより、窒素濃度を制御することができる。

[0054] 上記の方法を行う条件、例えば、温度、時間、圧力、雰囲気等は、当業者であれば目的の窒素濃度、バナジウムの価数およびセラミック材料の形状等に応じて適宜決定することができる。

[0055] 例えば、メタバナジウム酸アンモニウムを熱処理して二酸化バナジウムを作製する場合、熱処理時間を2～4時間、処理温度を600～800℃の範囲で調整して、大気下で熱処理することにより、二酸化バナジウム中の窒素濃度を小さくすることができる。処理時間を長くすることにより窒素成分の分解が進行して、窒素濃度がより低減する。

[0056] 別法としては、窒素濃度が高い酸化バナジウムを、 $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 N_2 、または $\text{H}_2/\text{Air}/\text{N}_2$ などのガスを用いて酸素分圧を制御しながら、例えば、400℃以上、例えば400～800℃で、熱処理することにより、窒素を離脱させて、目的の窒素濃度とすることができる。

[0057] 本発明のセラミック材料は、上記したように、吸熱量が大きく、蓄熱、冷却および保温デバイスとして好適に用いることができる。

[0058] 従って、本発明は、上記したセラミック材料を含んで成る冷却デバイスをも提供する。

- [0059] 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。
- [0060] 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。
- [0061] 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。
- [0062] また、本発明は、本発明の冷却デバイスを有して成る電子部品、ならびに冷却デバイスまたは電子部品を有して成る電子機器をも提供する。
- [0063] 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、リチウムイオンバッテリー、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。
- [0064] 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、ハードディスクドライブ等が挙げられる。

実施例

[0065] 製造例 1

メタバナジウム酸アンモニウム（AMV：化学式 NH_4VO_3 ）を、熱処理し、分解／酸化させることにより、窒素濃度が異なる種々の二酸化バナジウム（ VO_2 ）を作製した。詳細には、AMVを、管状炉に入れ、管状炉の一方

を閉じ、他方を大気解放した状態で、 600°C で熱処理することにより VO_2 を得た。得られた試料が、 VO_2 であることは、X線回折法により結晶相を観察して確認した。全ての試料が、 VO_2 を95体積%以上含んでいることが確認された。本製造例においては、意図的に炉内に空気を導入せず、解放する片側の管状炉の扉の開口度を調整することで、炉内に流れ込む空気とAMVから発生するアンモニウムガスが作る雰囲気気を制御した。このとき、処理温度を $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、処理時間を、30分～4時間の範囲で調整して（処理番号1～8）、窒素濃度が異なる二酸化バナジウムを調製した。処理温度を高くすることにより分解が進行して、窒素濃度が低い酸化バナジウムが得られ、処理温度を低くすることにより、窒素濃度が高い酸化バナジウムが得られた。また、処理時間を長くすることにより分解が進行して、窒素濃度が低い酸化バナジウムが得られ、処理時間を短くすることにより、窒素濃度が高い酸化バナジウムが得られた。試料中の窒素含有量は、滴定法により測定し、試料中の窒素濃度を算出した。なお、窒素酸化物濃度計（ NO_x 計）でも窒素含有量を測定し、滴定法により得られた結果とほぼ同じ値であることを確認した。各試料の窒素濃度を表1に示す。

[0066] (評価)

示差走査熱量測定

上記で得られた各試料について、示差走査熱量測定（DSC）法を用いて、窒素雰囲気中、昇温速度： $10\text{K}/\text{min}$ 、測定範囲： $0^{\circ}\text{C}\rightarrow 100^{\circ}\text{C}\rightarrow 0^{\circ}\text{C}$ と掃引して、潜熱を測定した。結果を表1に示す。

[0067]

[表1]

試料番号	窒素濃度 (質量 p p m)	吸熱量 (J / g)	吸熱開始温度 (°C)
1 #	1 7 5	5 1 . 3	6 8 . 2
2 #	1 3 6	5 2 . 1	6 7 . 9
3 #	1 0 2	5 0 . 7	6 8 . 6
4 #	6 2	5 1 . 2	6 7 . 7
5	5 0	6 1 . 4	6 7 . 5
6	2 0	7 0 . 2	6 7 . 5
7	1 5	7 2 . 1	6 8 . 9
8	N . D .	7 1 . 9	6 7 . 3

* N . D . は、検出限界（1 5 質量 p p m）未満であることを示す。

* # を付した処理番号 1 ～ 4 は、本発明の範囲外であり、比較例である。

[0068] 表 1 から明らかであるように、窒素濃度は吸熱量に影響を与え、窒素濃度を 5 0 p p m 以下とすることにより、6 0 J / g 以上の吸熱量を得ることができていることが確認された。代表して試料番号 1 と 8 の D S C 測定結果を、それぞれ、図 1 および図 2 示す。図から、窒素が多く含まれる試料番号 1 の試料では、吸発熱ピークが低く、吸熱量が小さいことがわかる。また、窒素濃度と吸熱開始温度にはほとんど相関がなく、電子相関を変化させることで吸熱開始温度や吸熱量を変化させる W、N b、M o、T a などのカチオン不純物とは異なる挙動を示すことが確認された。

[0069] 製造例 2

製造例 1 と同様の方法で、窒素濃度が 1 5 2 質量 p p m である二酸化バナジウムを作製した。この二酸化バナジウムに、酸化タングステン (WO_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) および酸化モリブデン (MoO_3) を、表 2 の組成となるように添加し、乾式混合後、窒素／水素／水蒸気混合雰囲気中で酸素分圧を制御しながら、処理温度を 9 0 0 ～ 1 0 0 0 °C、処理時間を、3 0 分～4 時間の範囲で調整して熱処理を行い、W、T a、N b、M o が添加された $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ を作製した。

[0070] (評価)

示差走査熱量測定

上記で得られた各試料について、示差走査熱量測定（DSC）法を用いて、窒素雰囲気中、昇温速度：10 K/min、測定範囲：0℃→100℃→0℃と掃引して、潜熱を測定した。結果を表2に示す。

[0071] [表2]

試料番号	組成	窒素濃度 (質量ppm)	吸熱量 (J/g)
9 [#]	V _{0.995} W _{0.005} O ₂	69	40.1
10 [#]	V _{0.95} W _{0.05} O ₂	75	21.6
11	V _{0.995} W _{0.005} O ₂	N. D.	52.7
12	V _{0.95} W _{0.05} O ₂	N. D.	34.9
13 [#]	V _{0.995} Mo _{0.005} O ₂	99	35.6
14 [#]	V _{0.95} Mo _{0.05} O ₂	74	22.2
15	V _{0.995} Mo _{0.005} O ₂	15	50.1
16	V _{0.95} Mo _{0.05} O ₂	N. D.	35.1
17 [#]	V _{0.995} Nb _{0.005} O ₂	74	33.2
18 [#]	V _{0.95} Nb _{0.05} O ₂	69	23.9
19	V _{0.995} Nb _{0.005} O ₂	23	51.2
20	V _{0.95} Nb _{0.05} O ₂	N. D.	36.8
21 [#]	V _{0.995} Ta _{0.005} O ₂	97	36.4
22 [#]	V _{0.95} Ta _{0.05} O ₂	69	29.8
23	V _{0.995} Ta _{0.005} O ₂	N. D.	51.7
24	V _{0.95} Ta _{0.05} O ₂	22	42.1

*N. D. は、検出限界（15質量ppm）未満であることを示す。

*#を付した処理番号9、10、13、14、17、18、21および22は、本発明の範囲外であり、比較例である。

[0072] 表2から明らかであるように、タングステンなどを添加した組成であっても、窒素濃度は吸熱量に影響を与え、窒素濃度を50質量ppm以下とすることにより、同じ組成において50質量ppmより多くの窒素を含む試料に対して、10 J/g以上も高い吸熱量を得ることができることが確認された。

[0073] 本発明は、いかなる理論によっても拘束されないが、窒素濃度を50質量ppm以下とすることにより吸熱量が向上する理由は以下のように考えられる。窒素が酸素サイトを置換してアクセプターとして機能することにより、あるいは、酸素サイトにイオン半径の異なる窒素が入ったために酸化バナジ

ウムの構造がゆがみ、電子相関が変化することにより、吸熱量が低下する。従って、このような窒素を低減することにより、吸熱量が向上したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0074] 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] 酸化バナジウムと、この酸化バナジウムに対して50質量ppm以下の窒素とを含有することを特徴とする、セラミック材料。

[請求項2] 酸化バナジウムが、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）を含み、バナジウムと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に記載のセラミック材料。

[請求項3] 酸化バナジウムが、バナジウムおよびA（ここに、AはLiまたはNaである）を含む複合酸化物であって、バナジウムを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110モル部以下である複合酸化物であることを特徴とする、請求項1に記載のセラミック材料。

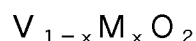
[請求項4] 酸化バナジウムが、バナジウム、A（ここに、AはLiまたはNaである）、およびチタン、コバルト、鉄およびニッケルから選択される少なくとも1種の遷移金属を含む複合酸化物であって、

バナジウムと遷移金属のモル比が、995：5～850：150の範囲にあり、

バナジウムおよび遷移金属の合計とAのモル比が、100：70～100：110の範囲にある

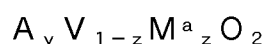
ことを特徴とする複合酸化物であることを特徴とする、請求項1に記載のセラミック材料。

[請求項5] 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以上0.05以下である。）

または、式：



(式中、AはLiまたはNaであり、M^aは、遷移金属であり；yは、0.5以上1.1以下であり、zは、0以上0.15以下である。)

で表される1種またはそれ以上の酸化物であることを特徴とする、請求項1に記載のセラミック材料。

[請求項6] 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以上0.05以下である。)

で表される1種またはそれ以上の酸化物であることを特徴とする、請求項5に記載のセラミック材料。

[請求項7] 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に記載のセラミック材料

[請求項8] 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7に記載のセラミック材料。

[請求項9] 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0.30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に記載のセラミック材料。

[請求項10] xが0.05以上0.10以下であることを特徴とする、特徴とする、請求項9に記載のセラミック材料。

[請求項11] 酸化バナジウムを主成分とするセラミック材料の吸熱量を向上させる方法であって、セラミック材料中に前記酸化バナジウムに対する窒素濃度を50質量ppm以下とすることを特徴とする方法。

[請求項12] 酸化バナジウムが、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）を含み、バナジウムと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11に記載の方法。

[請求項13] 酸化バナジウムが、バナジウムおよびA（ここに、AはLiまたはNaである）を含む複合酸化物であって、バナジウムを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110モル部以下である複合酸化物であることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

[請求項14] 酸化バナジウムが、バナジウムおよびA（ここに、AはLiまたはNaである）、およびチタン、コバルト、鉄およびニッケルから選択される少なくとも1種の遷移金属を含む複合酸化物であって、
バナジウムと遷移金属のモル比が、995：5～850：150の範囲にあり、

バナジウムおよび遷移金属の合計とAのモル比が、100 : 70 ~ 100 : 110の範囲にある

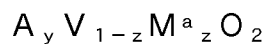
ことを特徴とする複合酸化物であることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

[請求項15] 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以上0.05以下である。)

または、式：



(式中、AはLiまたはNaであり、M^aは、遷移金属であり；yは、0.5以上1.1以下であり、zは、0以上0.15以下である。)

で表される1種またはそれ以上の酸化物であることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

[請求項16] 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以上0.05以下である。)

で表される1種またはそれ以上の酸化物であることを特徴とする、請求項15に記載の方法。

[請求項17] 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 11 に記載の方法。

[請求項18] 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 17 に記載の方法。

[請求項19] 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 11 に記載の方法。

[請求項20] 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 19 に記載の方法。

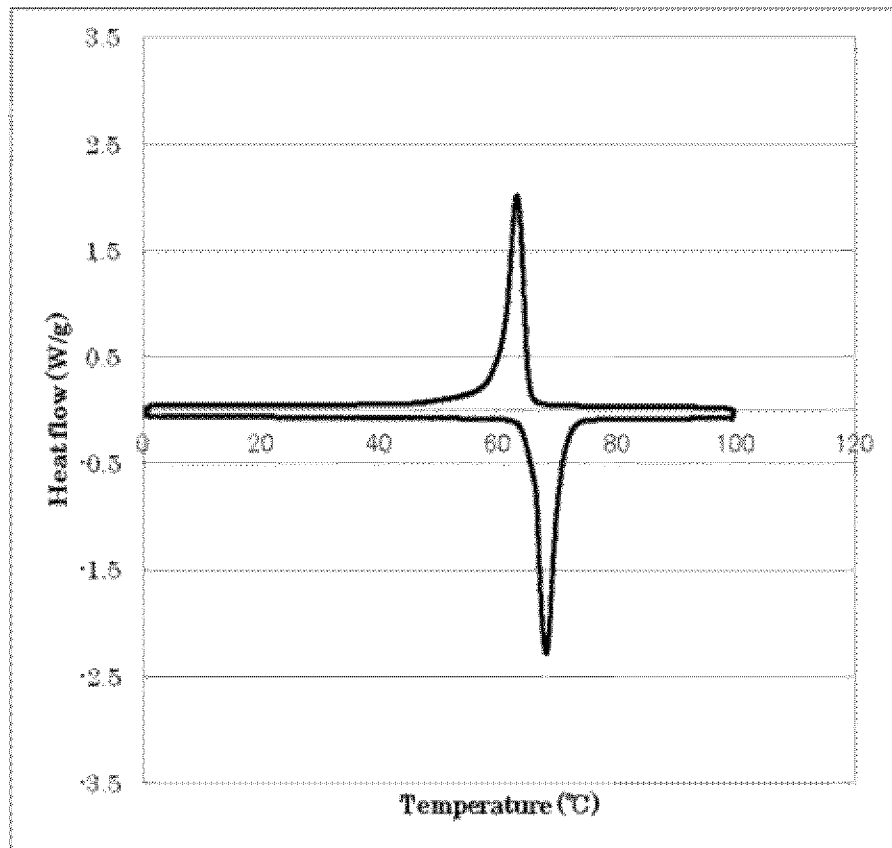
[請求項21] 請求項 1～10 のいずれかに記載のセラミック材料を含んで成る冷却デバイス。

[請求項22] 請求項 21 に記載の冷却デバイスを有して成る電子部品。

[請求項23] 請求項 21 に記載の冷却デバイスまたは請求項 22 に記載の電子部品を有して成る電子機器。

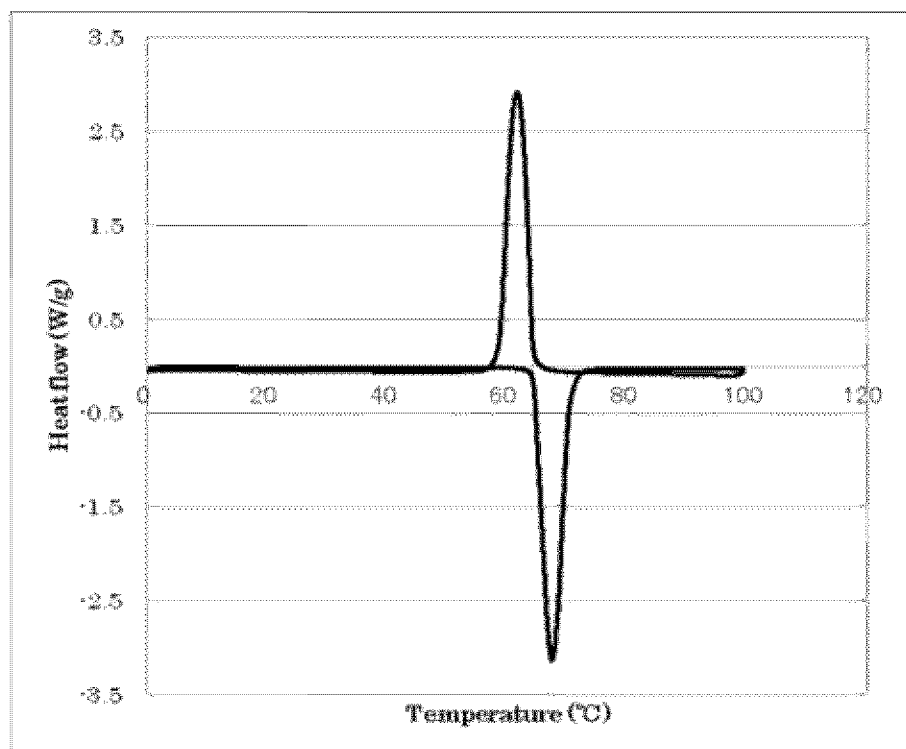
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/622(2006.01)i, C01G31/02(2006.01)i, F25B21/00(2006.01)i, F28D20/00(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)

C04B35/622, C01G31/02, F25B21/00, F28D20/00, 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)

WPI, CApplus/REGISTRY(STN), CiNii, JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1279211 A (National Sun Yat-Sen University), 10 January 2001 (10.01.2001), claims; page 1, line 31 to page 2, line 6 (Family: none)	1, 2, 5, 6, 11, 12, 15, 16
X	J. B. GOODENOUGH et al., Lattice instabilities near the critical V-V separation for localized versus itinerant electrons in $\text{LiV}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M=Cr or Ti) $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 1991.05.01, Vol.43, No.13, PP.10170-10178	1-5, 11-15
X	JP 2010-163510 A (Riken, Japan), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraphs [0025], [0026] (Family: none)	1, 2, 5, 6, 11, 12, 15, 16, 21-23

☒ 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
29 July 2015 (29.07.15)Date of mailing of the international search report
11 August 2015 (11.08.15)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/JP2015/067066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	I.TAKAHASHI et al., Thermochromic Properties of Double-Doped VO ₂ Thin Films Prepared by a Wet Coating Method Using Polyvanadate-Based Sols Containing W and Mo or W and Ti, The Japan Society of Applied Physics, Vol.40, 2001.03, PP.1391-1395	1, 2, 7-10, 11, 12, 17-20
A	WO 2012/133074 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims & US 2014/0085044 A1	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/622(2006.01)i, C01G31/02(2006.01)i, F25B21/00(2006.01)i, F28D20/00(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. C04B35/622, C01G31/02, F25B21/00, F28D20/00, 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)

WPI, CAplus/REGISTRY (STN), CiNii, JSTPlus (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	CN 1279211 A (中山大學) 2001.01.10, 特許請求の範囲, 1 ページ 31 行目~2 ページ 6 行目 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 11, 12, 15, 16
X	J. B. GOODENOUGH et al., Lattice instabilities near the critical V-V separation for localized versus itinerant electrons in $\text{LiV}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M=Cr or Ti) $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 1991.05.01, Vol.43, No.13, PP.10170-10178	1-5, 11-15

☒ 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

2 9 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 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)

佐溝 茂良

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

4 T

5 2 7 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
X	JP 2010-163510 A (独立行政法人理化学研究所) 2010. 07. 29, 特許 請求の範囲, [0025], [0026] (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 11, 1 2, 15, 16, 21-2 3
X	I. TAKAHASHI et al., Thermochromic Properties of Double-Doped VO ₂ Thin Films Prepared by a Wet Coating Method Using Polyvanadate-Based Sols Containing W and Mo or W and Ti, The Japan Society of Applied Physics, Vol. 40, 2001. 03, PP. 1391-1395	1, 2, 7-10, 11, 12, 17-20
A	WO 2012/133074 A1 (株式会社村田製作所) 2012. 10. 04, 請求の範囲 & US 2014/0085044 A1	1-23