



등록특허 10-2691196



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월07일

(11) 등록번호 10-2691196

(24) 등록일자 2024년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 25/45 (2006.01) C04B 35/447 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 25/45 (2013.01)

C04B 35/447 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7002100

(22) 출원일자(국제) 2019년06월14일

심사청구일자 2022년03월16일

(85) 번역문제출일자 2021년01월21일

(65) 공개번호 10-2021-0021574

(43) 공개일자 2021년02월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/023687

(87) 국제공개번호 WO 2020/004072

국제공개일자 2020년01월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2018-120473 2018년06월26일 일본(JP)

JP-P-2018-207953 2018년11월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2018002578 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

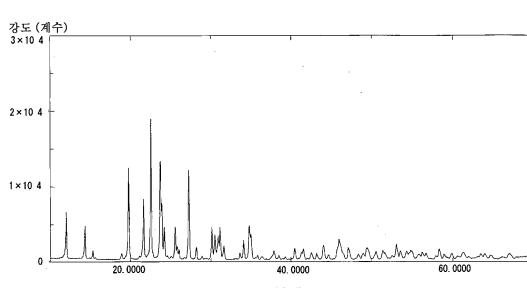
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **부열팽창재, 그의 제조 방법 및 복합 재료**

### (57) 요 약

A1 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하고, 열팽창 계수가  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.3 \times 10^{-6}/K$ 인 것을 특징으로 하는 부열팽창재. 본 발명에 따르면, 여러가지 열팽창 계수를 갖는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하는 부열팽창재, 및 그의 공업적으로 유리한 제조 방법을 제공할 수 있다.

**대 표 도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C01P 2004/61* (2013.01)

*C01P 2006/12* (2013.01)

*C01P 2006/32* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

Rui Shang et al., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2013, 10(5), pages 849-856\*

CN102433454 A

JP2018002577 A

JP2002517377 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하고, X선 회절적으로 단상의 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄이며, 열팽창 계수가  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 이고, Al 원자의 함유량이 100 내지 6000질량ppm인 것을 특징으로 하는 부열팽창재.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, V, Li, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Hf, Nb, Sb, Te, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 부성분 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 부열팽창재.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, BET 비표면적이 0.1 내지 30m<sup>2</sup>/g인 것을 특징으로 하는 부열팽창재.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 평균 입자경이 0.1 내지 50μm인 것을 특징으로 하는 부열팽창재.

#### 청구항 5

W원과, Zr원과, P원과, Al원을 혼합하여, W원과, Zr원과, P원과, Al원을 함유하는 슬러리를 제조하는 제1 공정과, 해당 슬러리를 분무 건조해서 반응 전구체를 얻는 제2 공정과, 해당 반응 전구체를 소성해서 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄을 얻는 제3 공정을 갖는 부열팽창재의 제조 방법에 있어서,

해당 제1 공정에 있어서, Al 원자의 함유량이, 해당 제3 공정을 행하여 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄에 대하여 100 내지 6000질량ppm이 되도록, 해당 슬러리에 Al원을 혼합하는 것과,

해당 제3 공정을 행하여 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄의 열팽창 계수가  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 인 것

을 특징으로 하는 부열팽창재의 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제1 공정에 있어서, 상기 슬러리에, 추가로 Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, V, Li, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Hf, Nb, Sb, Te, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 부성분 원소를 갖는 화합물의 1종 또는 2종 이상을 혼합하는 것을 특징으로 하는 부열팽창재의 제조 방법.

#### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 Al원이 질산알루미늄인 것을 특징으로 하는 부열팽창재의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 부열팽창재와 정열팽창재를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 정열팽창재가 금속, 합금, 유리, 세라믹스, 고무 및 수지로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 복합 재료.

청구항 10

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 온도 상승에 대하여 수축하는 부열팽창재, 그의 제조 방법 및 해당 부열팽창재를 포함하는 복합 재료에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 많은 물질은 온도가 상승하면, 열팽창에 의해 길이나 체적이 증대한다. 이에 반해, 따뜻하게 하면 반대로 체적이 작아지는 부의 열팽창을 나타내는 재료(이하 「부열팽창재」라고 하는 경우도 있다.)도 알려져 있다. 부의 열팽창을 나타내는 재료는, 다른 재료와 함께 사용하여, 온도 변화에 의한 재료의 열팽창의 변화를 억제할 수 있는 것이 알려져 있다.

[0003] 부의 열팽창을 나타내는 재료로서는, 예를 들어  $\beta$ -유크립타이트, 텅스텐산지르코늄( $ZrW_2O_8$ ), 인산텅스텐산지르코늄( $Zr_2W_0_4(PO_4)_2$ ),  $Zn_xCd_{1-x}(CN)_2$ , 망간 질화물, 비스무트·니켈·철산화물 등이 알려져 있다.

[0004] 인산텅스텐산지르코늄의 선행착 계수는, 0 내지  $400^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서,  $-3.4$  내지  $-3.0\text{ppm/K}$ 이며 부열팽창성이 크고, 정의 열팽창을 나타내는 재료(이하 「정열팽창재」라고 하는 경우도 있다.)와 병용함으로써, 저열팽창의 재료를 제조할 수 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 2 및 비특허문헌 1 참조).

[0005] 본 발명자들도, 먼저 부열팽창재로서 유용한 인산텅스텐산지르코늄을 제안했다(특허문헌 3 내지 4).

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2005-35840호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 제2015-10006호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 제2015-199000호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허 제6190023호 공보

(특허문헌 0005) 일본특허 제6105140호 공보

##### 비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Materials Research Bulletin, 44(2009), 2045-2049.

#### 발명의 내용

##### 해결하려는 과제

[0008] 부열팽창재는 정열팽창재와 병용해서 사용되지만, 병용하는 정열팽창재와의 상성이거나 용도 등으로부터, 여리가지 열팽창 계수를 갖는 부열팽창재의 개발이 요망되고 있다.

[0009] 따라서, 본 발명은, 여러가지 열팽창 계수를 갖는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하는 부열팽창재, 그의 공업적으로 유리한 제조 방법 및 해당 부열팽창재를 포함하는 복합 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

##### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 실정을 감안하여, 예의 연구를 거듭한 결과, 인산텅스텐산지르코늄에, 예를 들어 Mg 원자

등의 부성분 원소를 함유시키면, 후술하는 열팽창 계수가 무첨가의 경우와 비교해서 작아지는 경향이 있지만, 인산텅스텐산지르코늄에 Al 원자를 함유시킨 결과, Mg 원자 등의 부성분 원소와는 달리, 후술하는 열팽창 계수가 무첨가의 경우와 비교해서 커지는 경향이 있는 것, 또한 Al의 함유량에 의해, 특정한 범위에서 열팽창 계수를 변화시킬 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는 것에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명 (1)은 Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하고, 열팽창 계수가  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 인 것을 특징으로 하는 부열팽창재를 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명 (2)는 부열팽창재 중 Al 원자의 함유량이 100 내지 6000질량ppm인 것을 특징으로 하는 (1)의 부열팽창재를 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명 (3)은 Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, V, Li, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Hf, Nb, Sb, Te, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 부성분 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2) 중 어느 하나의 부열팽창재를 제공하는 것이다.

[0014] 또한, 본 발명 (4)는 BET 비표면적이 0.1 내지  $30\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 부열팽창재를 제공하는 것이다.

[0015] 또한, 본 발명 (5)는 평균 입자경이 0.1 내지  $50\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 (1) 내지 (4) 중 어느 하나의 부열팽창재를 제공하는 것이다.

[0016] 또한, 본 발명 (6)은 W원파, Zr원파, P원파, Al원을 혼합하여, W원파, Zr원파, P원파, Al원을 함유하는 슬러리를 제조하는 제1 공정과, 해당 슬러리를 분무 건조해서 반응 전구체를 얻는 제2 공정과, 해당 반응 전구체를 소성해서 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄을 얻는 제3 공정을 갖는 부열팽창재의 제조 방법에 있어서,

[0017] 해당 제1 공정에 있어서, Al 원자의 함유량이, 해당 제3 공정을 행하여 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄에 대하여 100 내지 6000질량ppm이 되도록, 해당 슬러리에 Al원을 혼합하는 것을 특징으로 하는 부열팽창재의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 또한, 본 발명 (7)은, 상기 제1 공정에 있어서, 상기 슬러리에, 추가로 Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, V, Li, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Hf, Nb, Sb, Te, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 부성분 원소를 갖는 화합물의 1종 또는 2종 이상을 혼합하는 것을 특징으로 하는 (6)의 부열팽창재의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 또한, 본 발명 (8)은, 상기 Al원이 질산알루미늄인 것을 특징으로 하는 (6) 또는 (7) 중 어느 하나의 부열팽창재의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 또한, 본 발명 (9)는, (1) 내지 (5) 중 어느 하나의 부열팽창재와 정열팽창재를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료를 제공하는 것이다.

[0021] 또한, 본 발명 (10)은, 상기 정열팽창재가 금속, 합금, 유리, 세라믹스, 고무 및 수지로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 (9)의 복합 재료를 제공하는 것이다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 열팽창 계수가  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 인 여러가지 열팽창 계수를 갖는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하는 부열팽창재를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면 공업적으로 유리한 방법으로 해당 부열팽창재를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 부열팽창재의 X선 회절도이다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 부열팽창재의 SEM 사진이다.

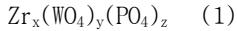
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명에 관한 부열팽창재는, Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하고, 열팽창 계수가  $-2.0 \times 10^{-6}$

내지  $-3.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ 인 것을 특징으로 하는 부열팽창재이다.

[0025] 본 발명의 부열팽창재는, 인산텅스텐산지르코늄에, Al 원자를 함유시켜 이루어지는 것이다. 그리고, 본 발명의 부열팽창재에서는, Al 원자는 인산텅스텐산지르코늄에 고용해서 존재하고 있다.

[0026] 본 발명의 부열팽창재에 관한 인산텅스텐산지르코늄, 즉 Al 원자를 함유시키는 인산텅스텐산지르코늄은, 기본적으로 하기 일반식 (1)로 표시된다.



[0028] (식 중, x는  $1.7 \leq x \leq 2.3$ , 바람직하게는  $1.8 \leq x \leq 2.1$ 이고, y는  $0.8 \leq y \leq 1.2$ , 바람직하게는  $0.9 \leq y \leq 1.1$ 이고, z는  $1.7 \leq z \leq 2.3$ , 바람직하게는  $1.8 \leq z \leq 2.1$ 이다.)

[0029] 본 발명의 부열팽창재 중 Al 원자의 함유량은, 부열팽창재 전체, 즉 Al 원자를 함유하고, 필요에 따라, 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄에 대하여, 100 내지 6000질량ppm, 바람직하게는 1000 내지 5000질량ppm, 특히 바람직하게는 1500 내지 5000질량ppm이다. 본 발명의 부열팽창재에서는, Al 원자의 함유량이 증가함에 따라, 열팽창 계수가 커지는 경향이 있다. 본 발명의 부열팽창재에 있어서, Al 원자의 함유량이, 상기 범위 미만이면 Al 원자의 첨가 효과가 부족하고, 한편, 상기 범위를 초과하면, 실용적인 범위의 열팽창 계수가 아니게 되어, 부열팽창의 특성이 손상된다. 본 발명에서는, 부열팽창재에, 양호한 부열팽창 특성을 갖게 하는 관점에서, Al 원자의 함유량은, 부열팽창재 전체에 대하여 100 내지 6000질량ppm, 바람직하게는 1000 내지 5000질량ppm, 특히 바람직하게는 1500 내지 5000질량ppm으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 Al 원자의 함유량은, 부열팽창재가 부성분 원소를 함유하지 않는 경우에는, Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄에 대한 함유 비율을 가리키고, 또한 부열팽창재가 부성분 원소를 함유하는 경우에는, Al 원자 및 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄에 대한 함유 비율을 가리킨다.

[0030] 본 발명의 부열팽창재에 관한 인산텅스텐산지르코늄은, 정열팽창재에 대한 분산성이나 충전성을 향상시키는 것을 목적으로 하여, 부성분 원소를 함유할 수 있다. 부성분 원소로서는, Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, V, Li, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Hf, Nb, Sb, Te, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho를 들 수 있고, 이를 부성분 원소는, 1종이거나, 2종 이상이어도 된다. 이를 부성분 원소 중, Mg 및/또는 V가, 정열팽창재에 대한 분산성이나 충전 특성이 높아지는 점에서 바람직하고, Mg가 Al과의 궁합이 맞는 점에서 특히 바람직하다. 또한, 부성분 원소란, Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄에 500ppm이상 함유되어 있는 Al, Zr, W, P 및 O 이외의 모든 원소를 나타낸다.

[0031] 본 발명의 부열팽창재가, 부성분 원소를 함유하는 경우, 본 발명의 부열팽창재 중 부성분 원소의 합계 함유량은, 부열팽창재 전체, 즉 Al 원자 및 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 3질량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 2질량%이다. 본 발명의 부열팽창재 중 부성분 원소의 함유량이, 상기 범위에 있는 것에 의해, 우수한 부열팽창성을 갖고, 분산성 및 충전성이 우수한 것이 된다. 또한, 본 발명의 부열팽창재 중 부성분 원소의 합계 함유량은, 본 발명의 부열팽창재가 부성분 원소를 1종만 함유하는 경우에는, 그 1종의 부성분 원소의 함유량을 나타내고, 또한 본 발명의 부열팽창재가, 2종 이상의 부성분 원소를 함유하는 경우에는, 그들 2종 이상의 부성분 원소의 함유량 합계량을 나타낸다.

[0032] 본 발명의 부열팽창재는, 인산텅스텐산지르코늄을 포함하는 부열팽창재이며, 열팽창 계수에 특징이 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 열팽창 계수는, 이하의 수순에 의해 구해진다. 우선, 부열팽창재 시료 0.5g과 결합제 수지 0.05g을 혼합하여, 3mm × 20mm의 금형에 전량 충전하고, 이어서, 밴드 프레스를 사용해서 2t의 압력으로 성형해서 성형체를 제작한다. 이 성형체를 전기로 약 1100°C에서 2시간 대기 분위기로 소성하고, 세라믹 성형체를 얻는다. 얻어진 세라믹 성형체를, 열 기계 측정 장치를 사용하여, 질소 분위기로, 하중 10g, 온도 50 내지 250°C로서, 열팽창 계수를 측정한다. 열 기계 측정 장치로서는, 예를 들어 네취 재팬(NETZSCH JAPAN)제 TMA400SE를 사용할 수 있다.

[0033] 본 발명의 부열팽창재의 열팽창 계수는,  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ , 바람직하게는  $-2.2 \times 10^{-6}$  내지  $-3.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ , 특히 바람직하게는  $-2.2 \times 10^{-6}$  내지  $-3.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 이다. 종래의 인산텅스텐산지르코늄 및 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄을 포함하는 부열팽창재는, 열팽창 계수가 대략  $-3.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ 가 되지만, 본 발명의 부열팽창재는, Al 원자의 함유량에 의해, 종래의 인산텅스텐산지르코늄 및 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄의 열팽창 계수가, 상기 범위에서 조정되고 있다.

- [0034] 본 발명의 부열팽창재의 BET 비표면적은, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 0.1 내지 50m<sup>2</sup>/g, 특히 바람직하게는 0.1 내지 20m<sup>2</sup>/g이다. 부열팽창재의 BET 비표면적이, 상기 범위에 있는 것에 의해, 부열팽창재를 수지나 유리 등의 필러로서 사용할 때에, 취급이 용이해진다.
- [0035] 본 발명의 부열팽창재의 평균 입자경은, 특별히 제한되지 않지만, 주사형 전자 현미경 관찰법에 의해 구해지는 평균 입자경이며, 바람직하게는 0.1 내지 50μm, 특히 바람직하게는 0.5 내지 30μm이다. 부열팽창재의 평균 입자경이 상기 범위에 있는 것에 의해, 부열팽창재를 수지나 유리 등의 필러로서 사용할 때에, 취급이 용이해진다.
- [0036] 본 발명의 부열팽창재의 입자 형상은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 구상, 입상, 판상, 인편상, 위스커상, 봉상, 필라멘트상, 과쇄상이어도 된다.
- [0037] 본 발명의 부열팽창재는, 이하에 설명하는 본 발명의 인산텅스텐산지르코늄의 제조 방법에 의해, 적합하게 제조된다.
- [0038] 본 발명의 인산텅스텐산지르코늄의 제조 방법은, W원과, Zr원과, P원과, Al원을 혼합하여, W원과, Zr원과, P원과, Al원을 함유하는 슬러리를 제조하는 제1 공정과, 해당 슬러리를 분무 건조해서 반응 전구체를 얻는 제2 공정과, 해당 반응 전구체를 소성해서 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄을 얻는 제3 공정을 갖는 부열팽창재의 제조 방법에 있어서, 해당 제1 공정에 있어서, Al 원자의 함유량이, 해당 제3 공정을 행하여 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄에 대하여 100 내지 6000질량ppm이 되도록, 해당 슬러리에 Al원을 혼합하는 것을 특징으로 하는 부열팽창재의 제조 방법이다.
- [0039] 본 발명의 인산텅스텐산지르코늄의 제조 방법은, W원과, Zr원과, P원과, Al원을 혼합하여, W원과, Zr원과, P원과, Al원을 함유하는 슬러리를 제조하는 제1 공정과, 슬러리를 분무 건조해서 반응 전구체를 얻는 제2 공정과, 반응 전구체를 소성해서 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄을 얻는 제3 공정을 갖는다.
- [0040] 본 발명의 인산텅스텐산지르코늄의 제조 방법에 관한 제1 공정은, W원과, Zr원과, P원과, Al원을 혼합하여, W원과, Zr원과, P원과, Al원을 함유하는 수성 슬러리를 제조하는 공정이다. 즉, 제1 공정에서는, W원, Zr원, P원 및 Al원을 수용매에 분산시키고, W원, Zr원, P원 및 Al원이 수용매에 분산되어 있는 수성 슬러리를 제조한다.
- [0041] 제1 공정에 관한 W원은, W 원자를 갖는 화합물이다. W원으로서는, 물에 대하여 불용성 내지 난용성의 화합물이 바람직하고, 예를 들어 삼산화텅스텐, 텅스텐산암모늄, 염화텅스텐 등을 들 수 있다.
- [0042] 제1 공정에 관한 Zr원은, Zr 원자를 갖는 화합물이다. Zr원으로서는, 수산화지르코늄 및/또는 탄산지르코늄 등을 들 수 있다. 탄산지르코늄은, 염기성염이어도 되고, 암모니아나 나트륨, 칼륨 등의 복염이어도 된다.
- [0043] 제1 공정에 관한 P원은, P 원자를 갖는 화합물이다. P원으로서는, 인산이 바람직하다.
- [0044] 제1 공정에 관한 Al원은, Al 원자를 갖는 화합물이다. Al원으로서는, 예를 들어 질산알루미늄, 황산알루미늄, 중인산알루미늄, 락트산알루미늄 등을 들 수 있고, 이들 중 질산알루미늄이, 저렴해서 공업적으로 입수가 용이하고, 또한 양호한 부열팽창 특성을 갖는 부열팽창재가 얻어지기 쉬운 점에서 바람직하다.
- [0045] 제1 공정에서의 슬러리의 제조 방법은, 각 원료가 균일하게 분산된 슬러리가 얻어지면, 특별히 제한은 없지만, 먼저 W원이 균일하게 분산된 수성 슬러리를 제조하고, 여기에 P원 및 Zr원을 혼합하고, 이어서 Al원을 혼합하는 것이, 각 원료가 균일하게 분산된 수성 슬러리를 제조하기 쉬운 점에서 바람직하다. 또한, 슬러리의 제조에 있어서, 필요에 따라, 슬러리를 미디어밀로 습식 분쇄 처리할 수 있다. 미디어밀로서는, 비즈밀, 볼밀, 페인트 세이커, 아토라이터 및 샌드밀이 바람직하다. 습식 분쇄 처리의 운전 조건이나 비즈의 종류 및 크기는, 장치 사이즈나 처리량에 따라서 적절하게 선택된다.
- [0046] 제1 공정에서의 슬러리의 제조에 있어서, 미디어밀을 사용하는 습식 분쇄 처리를 일종 효율적으로 행하는 관점에서, 슬러리에, 분산제를 혼합해도 된다. 슬러리에 혼합시키는 분산제로서는, 각종 계면 활성제, 폴리카르복실산암모늄염 등을 들 수 있다. 슬러리 중의 분산제의 농도는, 분산 효과가 높아지는 점에서, 바람직하게는 0.01 내지 10질량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5질량%이다.
- [0047] 제1 공정에서의 슬러리의 제조에 있어서, 미디어밀을 사용하는 습식 분쇄 처리를 행하는 경우, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 고형분의 평균 입자경이, 바람직하게는 2μm 이하, 더욱 바람직하게는 1μm 이하, 특히 바람직하게는 0.1μm 이상 0.5μm 이하로 될 때까지, 습식 분쇄 처리를 행한다. 고형분의 평균 입자경이 상기 범위가 될 때까지, 습식 분쇄 처리를 행하는 것이, 반응성에 한층 우수한 반응 전구체가 얻어지는 점에서 바람직하

다.

[0048] 제1 공정에서의 슬러리에의 P원의 혼합량에 대해서는, 슬러리 중 W원의 W 원자에 대한 P원의 P 원자의 원자 환산의 몰비 (P/W)이, 바람직하게는 1.7 내지 2.3, 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.1이다. 슬러리 중 W원의 W 원자에 대한 P원의 P 원자의 원자 환산의 몰비 (P/W)이 상기 범위에 있는 것이, 반응성이 우수한 반응 전구체가 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0049] 제1 공정에서의 슬러리에의 Zr원의 혼합량에 대해서는, 슬러리 중 W원의 W 원자에 대한 Zr원의 Zr 원자의 원자 환산의 몰비(Zr/W)가, 바람직하게는 1.7 내지 2.3, 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.1이다. 슬러리 중 W원의 W 원자에 대한 Zr원의 Zr 원자의 원자 환산의 몰비(Zr/W)가 상기 범위에 있는 것이, 반응성이 우수한 반응 전구체가 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0050] 제1 공정에서는, Al 원자의 함유량이, 제3 공정을 거쳐서 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄에 대하여, 100 내지 6000질량ppm, 바람직하게는 1000 내지 5000ppm, 특히 바람직하게는 1500 내지 5000질량ppm이 되도록, 슬러리에 Al원을 혼합한다. 본 발명에서는, 인산텅스텐산지르코늄 중의 Al 원자의 함유량이 증가함에 따라, 부열팽창재의 열팽창 계수가 커지는 경향이 있다. 슬러리 중의 Al 원자의 함유량이, 상기 범위 미만이면 부열팽창재로의 Al 원자의 첨가 효과가 부족하고, 또한 상기 범위를 초과하면, 부열팽창재가 실용적인 범위의 열팽창 계수가 아니게 되고, 부열팽창의 특성이 손상된다. 또한, 본 발명에서는, 제3 공정을 거쳐서 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄이란, 부열팽창재에 부성분 원소를 함유시키지 않는 경우에는, 제3 공정을 거쳐서 얻어지는 Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄이고, 부열팽창재에 부성분 원소를 함유시키는 경우에는, Al 원자 및 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄이다. 또한, 제3 공정을 거쳐서 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄의 생성량은, 제1 공정에 있어서 슬러리에 혼합하는 W원과, Zr원과, P원과, Al원과, 필요에 따라 혼합되는 부생분 원소를 갖는 화합물의 혼합량으로부터 산출된다.

[0051] 슬러리 농도, 즉, 슬러리 중의 고형분 함유량은, 바람직하게는 5 내지 50질량%, 특히 바람직하게는 10 내지 30 질량%이다. 슬러리 농도가 상기 범위에 있는 것에 의해, 조작성과 취급이 용이한 점도가 된다.

[0052] 제1 공정의 형태예로서는, P원으로서 인산을 사용하고, Zr원으로서 수산화지르코늄 및 탄산지르코늄을 사용함으로써, 인산과 Zr원이 슬러리 중에서 반응하고, W원과, P 및 Zr을 포함하는 무정형의 화합물이 균일 분산한 중간 슬러리 (A)를 얻고, 이어서, 이 중간 슬러리 (A)에 Al원을 혼합함으로써 슬러리 (1)을 얻는 제1 공정 (1)을 들 수 있다. 제1 공정 (1)을 행하여 얻어지는 슬러리 (1)을 제2 공정에 사용하는 것이, 우수한 반응성을 갖는 반응 전구체가 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0053] 제1 공정 (1)의 중간 슬러리 (A)의 제조에 있어서, 인산과 Zr원을 반응시키는 온도는, 바람직하게는 5 내지 100 °C, 특히 바람직하게는 20 내지 90°C이고, 인산과 Zr원을 반응시키는 시간은, 0.5시간 이상이 바람직하다.

[0054] 또한, 중간 슬러리 (A)의 제조에 있어서, 중간 슬러리 (A)를, 추가로 미디어밀로 습식 분쇄 처리하는 것이, 더욱 균일성을 높이고, 반응성이 높은 반응 전구체가 얻어지는 점에서 바람직하다. 미디어밀로서는, 비즈밀, 볼밀, 폐인트 세이커, 아토라이터 및 샌드밀이 바람직하다. 습식 분쇄 처리의 운전 조건이나 비즈의 종류 및 크기는, 장치 사이즈나 처리량에 따라서 적절하게 선택된다.

[0055] 제1 공정 (1)에서는, 이어서, 중간 슬러리 (A)에, Al원을 혼합하여, 필요에 따라, 교반 등의 혼합 처리를 실시하고, 슬러리에 Al원을 분산시키고, 슬러리 (1)을 얻는다.

[0056] 제1 공정에서는, 제1 공정이 완료될 때까지의 동안에, 슬러리에, 추가로 Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, V, Li, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Hf, Nb, Sb, Te, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 부성분 원소를 갖는 화합물의 1종 또는 2종 이상을 혼합 할 수 있다.

[0057] 부성분 원소로서는, Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, V, Li, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Hf, Nb, Sb, Te, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho 등을 들 수 있다. 그리고, 부성분 원소를 갖는 화합물로서는, 부성분 원소를 갖는 산화물, 수산화물, 탄산염, 유기산염, 암모늄염, 질산염, 인산염, 황산염, 염화물, 브롬화물, 요오드화물 등을 들 수 있다. 부성분 원소를 갖는 화합물은, 1종 단독합이어도 되고, 2종 이상의 조합이어도 된다.

[0058] 제1 공정에 있어서, 슬러리에 부성분 원소를 갖는 화합물을 혼합하는 경우에, 슬러리에의 부생 분 원소를 갖는 화합물의 혼합량이지만, 부성분 원소의 원자 환산의 함유량이, 제3 공정을 거쳐서 얻어지는 Al 함유 인산텅스텐

산지르코늄, 즉 Al 원자 및 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 3 질량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 2질량%가 되도록, 슬러리에 부성분 원소를 갖는 화합물을 혼합한다. 슬러리로의 부성분 원소를 갖는 화합물의 혼합량이, 상기 범위에 있는 것이, 부열팽창재가 우수한 부열팽창성을 갖고, 분산성 및 충전성이 우수한 것이 되는 점에서 바람직하다.

[0059] 본 발명의 부열팽창재의 제조 방법에 관한 제2 공정은, 제1 공정에서 얻어지는 슬러리를 분무 건조해서 반응 전구체를 얻는 공정이다.

[0060] 분무 건조에 의해 건조 처리를 행하면 원료 입자가 조밀하게 막힌 상태의 조립물이 얻어지는 점에서, 한층 더 X선 회절적으로는 단상의 Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄가 얻어지기 쉬워진다.

[0061] 분무 건조법에 있어서는, 소정 수단에 의해 슬러리를 안개화하고, 그것에 의해서 발생한 미세한 액적을 건조시킴으로써 반응 전구체를 얻는다. 슬러리의 안개화에는, 예를 들어 회전 원반을 사용하는 방법과, 압력 노즐을 사용하는 방법이 있다. 제2 공정에 있어서는 어느 방법도 사용할 수 있다.

[0062] 분무 건조법에 있어서, 안개화된 액적의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 1 내지  $40\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 5 내지  $30\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다. 분무 건조 장치에의 슬러리의 공급량은, 이 관점은 고려해서 결정하는 것이 바람직하다.

[0063] 또한, 분무 건조 장치에 있어서 건조를 위해서 사용하는 열풍의 온도는, 100 내지  $270^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 150 내지  $230^\circ\text{C}$ 인 것이, 분체의 흡습을 방지하여 분체의 회수가 용이해지는 점에서 바람직하다.

[0064] 제2 공정에서 얻어지는 반응 전구체는, 인산텅스텐산지르코늄을 생성하는 원료 성분의 W, P 및 Zr과, Al과, 나아가 필요에 따라 함유시킨 부성분 원소를 함유하는 조립 입자이다. 반응 전구체는, 적어도 인산과 W원이 슬러리 중에서 반응해서 생성되는 P와 Zr을 포함하는 무정형의 화합물을 포함하는 것인 것이, 반응성이 우수한 반응 전구체가 되는 점에서 바람직하다. 또한, P원으로서 인산을 사용하여, Zr원으로서 수산화지르코늄 및 탄산지르코늄을 사용하는 경우에는, 인산과 Zr원이 반응하고, P와 Zr을 포함하는 무정형의 화합물이 생성되는 것은 알려져 있다(예를 들어, 일본특허 제6105140호 공보, 일본특허 제6190023호 공보 등 참조).

[0065] 제3 공정은, 반응 전구체를 소성함으로써, 목적으로 하는 부열팽창재를 얻는 공정이다.

[0066] 제3 공정에 있어서, 반응 전구체를 소성하는 소성 온도는  $900$  내지  $1300^\circ\text{C}$ 이다. 반응 전구체의 소성 온도가, 상기 범위 미만이면 미반응의 산화물 등이 잔존하여, X선 회절적으로 단상의 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄을 얻는 것이 어려워지는 경향이 있고, 또한 상기 범위를 초과하면, 입자끼리가 고결한 상태의 덩어리가 되어, 분말이 얻어지기 어려운 경향이 있다.

[0067] 제3 공정에 있어서, 반응 전구체를 소성하는 소성 시간은, 특별히 제한되지 않고, X선 회절적으로 단상의 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄이 생성될 때까지 충분한 시간 반응을 행한다. 제3 공정에 있어서는, 많은 경우, 소성 시간이, 1시간 이상, 바람직하게는 2 내지 20시간으로, 만족스러운 제물성의 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄이 생성된다. 또한, 제3 공정에 있어서, 반응 전구체를 소성하는 소성 분위기는, 특별히 제한되지 않고, 불활성 가스 분위기 하에서, 진공 분위기 하에서, 산화성 가스 분위기 하에서, 대기 중 어느 것이어도 된다.

[0068] 제3 공정에서는, 소성을 1회 행해도 되고, 소망에 따라 복수회 행해도 된다. 혹은, 제3 공정에서는, 분체 특성을 균일하게 할 목적으로, 한번 소성한 것을 분쇄하고, 이어서 다시, 소성을 행해도 된다.

[0069] 제3 공정에 있어서, 소성 후, 적절히 냉각하여, 필요에 따라 분쇄, 해쇄, 분급 등을 행하여, 목적으로 하는 X선 회절적으로 단상의 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄을 얻는다.

[0070] 본 발명의 부열팽창재의 제조 방법을 행하여 얻어지는 부열팽창재는, X선 회절적으로 단상의 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄이다. 또한, 본 발명의 부열팽창재의 제조 방법을 행하여 얻어지는 부열팽창재는, 부성분 원소를 갖는 화합물을 사용하지 않는 경우에는, Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄이고, 부성분 원소를 갖는 화합물을 사용하는 경우에는, Al 원자 및 부성분 원소를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄이다.

[0071] 이상과 같이 하여, 본 발명의 부열팽창재의 제조 방법에서는, 제1 공정으로부터 제3 공정을 거쳐, 부열팽창재를 얻는다.

[0072] 본 발명의 부열팽창재의 제조 방법을 행하여 얻어지는 부열팽창재의 평균 입자경은, 주사형 전자 현미경 관찰에 의해 구해지는 평균 입자경이며, 바람직하게는 0.1 내지  $50\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.5 내지  $30\mu\text{m}$ 이고, 또한 부열팽창재의 BET 비표면적은, 바람직하게는 0.1 내지  $50\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 0.1 내지  $20\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 부열팽창재의

평균 입자경 및 BET 비표면적이, 상기 범위에 있는 것에 의해, 부열팽창재를 수지나 유리 등에의 필러용으로서 사용할 때에, 취급이 용이해지는 점에서 바람직하다.

[0073] 본 발명의 부열팽창재의 제조 방법을 행하여 얻어지는 부열팽창재의 열팽창 계수는, 전술한 방법으로 구해지는 열팽창 계수이며,  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.3 \times 10^{-6}/K$ , 바람직하게는  $-2.2 \times 10^{-6}$  내지  $-3.0 \times 10^{-6}/K$ 이다. 그리고, 본 발명의 부열팽창재의 제조 방법에서는, 제1 공정으로 혼합하는 Al 원의 양을 상기 범위에서 조절함으로써, 부열팽창재의 열팽창 계수를 상기 범위로 조절할 수 있다.

[0074] 본 발명의 부열팽창재는, 분체 또는 페이스트로서 사용된다. 본 발명의 부열팽창재를 페이스트로서 사용하는 경우에는, 점성이 낮은 액상 수지와 혼합하여, 페이스트의 상태에서, 본 발명의 부열팽창재를 사용할 수 있다. 혹은, 본 발명의 부열팽창재를, 점성이 낮은 액상 수지에 분산시키고, 추가로 필요에 따라, 결합제, 플릭스제 및 분산제 등을 함유시켜서, 페이스트의 상태에서 본 발명의 부열팽창재를 사용해도 된다.

[0075] 또한, 본 발명의 부열팽창재의 수지나 고무 등으로의 분산성을 개량할 목적으로, 본 발명의 부열팽창재를 실란커플링제로 표면 처리해서 사용할 수 있다.

[0076] 본 발명의 부열팽창재를, 정열팽창재와 병용하여, 복합 재료로서 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명의 복합 재료는, 상기 본 발명의 부열팽창재와 정열팽창재를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료이다.

[0078] 본 발명의 복합 재료에 있어서, 본 발명의 부열팽창재와 병용하는 정열팽창재로서는, 각종 유기 화합물 또는 무기 화합물이 사용된다. 정열팽창재로서 사용되는 유기 화합물 또는 무기 화합물로서는, 특별히 한정되지 않는다. 정열팽창재로서 사용되는 유기 화합물로서는, 예를 들어 고무, 폴리올레핀, 폴리시클로올레핀, 폴리스티렌, ABS, 폴리아크릴레이트, 폴리페닐렌슬리피드, 폐놀 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(PET 수지) 및 폴리염화비닐 수지 등을 들 수 있다. 또한, 정열팽창재로서 사용되는 무기 화합물로서는, 예를 들어 이산화규소, 그래파이트, 사파이어, 각종 유리 재료, 콘크리트 재료, 각종 세라믹 재료 등을 들 수 있다. 이들 중, 정열팽창재가, 금속, 합금, 유리, 세라믹스, 고무 및 수지에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0079] 본 발명의 복합 재료에 있어서의 본 발명의 부열팽창재의 함유량으로서는, 당해 분야에 있어서 일반적인 함유량이 채용된다. 본 발명의 복합 재료 용도나 요구 성능에 따라, 본 발명의 부열팽창재의 함유량이 선택된다.

[0080] 본 발명의 복합 재료에 있어서는, 본 발명의 부열팽창재와 다른 화합물과의 배합 비율을 적절히 선택함으로써, 부열팽창률, 영열팽창률 또는 저열팽창률을 실현하는 것이 가능하다. 본 발명의 부열팽창재에서는, 인산텅스텐산지르코늄에 Al 원자를 함유시킴으로써, 열팽창 계수를  $-2.0 \times 10^{-6}$  내지  $-3.3 \times 10^{-6}/K$ 로 광범위하여 조절이 가능하므로, 본 발명의 부열팽창재를 사용하는 본 발명의 복합 재료는, 본 발명의 부열팽창재의 함유량 및 정열팽창재의 종류를 선택함으로써, 열팽창률의 조절이 용이해진다.

[0081] 본 발명의 복합 재료는, 특히, 봉착 재료, 전자 부품의 밀봉 재료 등으로서 적합하게 사용된다.

[0082] 실시예

[0083] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0084] (실시예 1)

[0085] <제1 공정>

[0086] 시판 중인 삼산화텅스텐( $W_3$ ; 평균 입자경  $1.2\mu m$ ) 15질량부를 비이커에 넣고, 추가로 순수 150질량부를 첨가하고, 실온( $25^{\circ}C$ )에서 60분간 교반하여, 삼산화텅스텐을 포함하는 9질량% 슬러리를 제조했다. 이어서, 이 슬러리에 수산화지르코늄과 85질량% 인산수 용액과 수산화마그네슘을, 슬러리 중  $Zr:W:P$ 의 몰비가 2:1:2가 되도록 첨가하고, 추가로 수산화마그네슘을 0.35질량부 첨가하고, 실온( $25^{\circ}C$ )에서 60분간 교반했다.

[0087] 이어서, 분산제로서 폴리카르복실산암모늄염을 1.3질량부 투입하고, 슬러리를 교반하면서, 직경  $0.5mm$ 의 지르코니아 비즈를 투입한 미디어 교반형 비즈밀에 공급하고, 습식 분쇄를 행하였다. 레이저 회절 · 산란법에 의해 구해지는 습식 분쇄 후의 슬러리 중의 고형분의 평균 입자경은  $0.3\mu m$ 였다.

- [0088] 이어서, 습식 분쇄 후의 슬러리에 질산알루미늄 · 9수화물 2.8질량부를 첨가하고, 실온(25°C)에서 60분간 교반하고, 원료 슬러리를 얻었다.
- [0089] <제2 공정>
- [0090] 이어서, 220°C로 설정한 스프레이 드라이어에, 2.4L/h의 공급 속도로 슬러리를 공급하고, 적어도 P와 Zr을 포함하는 무정형의 화합물을 함유하는 반응 전구체를 얻었다.
- [0091] <제3 공정>
- [0092] 이어서, 얻어진 반응 전구체를 1050°C에서 2시간 대기 중에서 소성 반응을 행하여, 백색의 소성품을 얻었다. 소성품을 유발로 분쇄해서 Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄 분말을 얻고, 이것을 부열팽창재 시료로 했다.
- [0093] 얻어진 부열팽창재 시료를 X선 회절 분석한 바, 소성품은 단상의  $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 였다.
- [0094] (실시예 2)
- [0095] 제1 공정에 있어서, 습식 분쇄 후의 슬러리에 첨가하는 질산알루미늄 · 9수화물을 1.1질량부로 하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지 조작을 행하여, Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄 분말을 얻고, 이것을 부열팽창재 시료로 했다.
- [0096] 얻어진 부열팽창재 시료를 X선 회절 분석한 바, 소성품은 단상의  $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 였다.
- [0097] (실시예 3)
- [0098] 제1 공정에 있어서, 습식 분쇄 후의 슬러리에 첨가하는 질산알루미늄 · 9수화물을 0.84질량부로 하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지 조작을 행하여, Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄 분말을 얻고, 이것을 부열팽창재 시료로 했다.
- [0099] 얻어진 부열팽창재 시료를 X선 회절 분석한 바, 소성품은 단상의  $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 였다.
- [0100] (실시예 4)
- [0101] 제1 공정에 있어서, 습식 분쇄 후의 슬러리에 첨가하는 질산알루미늄 · 9수화물을 0.56질량부로 하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지 조작을 행하여, Al 원자를 함유하는 인산텅스텐산지르코늄 분말을 얻고, 이것을 부열팽창재 시료로 했다.
- [0102] 얻어진 부열팽창재 시료를 X선 회절 분석한 바, 소성품은 단상의  $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 였다.
- [0103] (비)교예 1)
- [0104] <제1 공정>
- [0105] 시판 중인 삼산화텅스텐( $WO_3$ ; 평균 입자경  $1.2\mu m$ ) 15질량부를 비이커에 넣고, 추가로 순수 150질량부를 첨가하고, 실온(25°C)에서 60분간 교반하고, 삼산화텅스텐을 포함하는 9질량% 슬러리를 제조했다. 이어서, 이 슬러리에 수산화지르코늄과 85질량% 인산수 용액과 수산화마그네슘을, 슬러리 중 Zr:W:P의 몰비가 2:1:2가 되도록 첨가하고, 추가로 수산화마그네슘을 0.35질량부 첨가하고, 실온(25°C)에서 60분간 교반했다.
- [0106] 이어서, 분산제로서 폴리카르복실산암모늄염을 1.3질량부 투입하고, 슬러리를 교반하면서, 직경 0.5mm의 지르코니아 비즈를 투입한 미디어 교반형 비즈밀에 공급하고, 습식 분쇄를 행하였다. 레이저 회절 · 산란법에 의해 구해지는 습식 분쇄 후의 슬러리 중의 고형분의 평균 입자경은  $0.3\mu m$ 였다.
- [0107] <제2 공정>
- [0108] 이어서, 220°C로 설정한 스프레이 드라이어에, 2.4L/h의 공급 속도로 슬러리를 공급하고, 적어도 P와 Zr을 포함하는 무정형의 화합물을 함유하는 반응 전구체를 얻었다.
- [0109] <제3 공정>
- [0110] 이어서, 얻어진 반응 전구체를 1050°C에서 2시간 대기 중에서 소성 반응을 행하여, 백색의 소성품을 얻었다. 소성품을 유발로 분쇄해서 인산텅스텐산지르코늄 분말을 얻고, 이것을 부열팽창재 시료로 했다.

- [0111] 얻어진 부열팽창재 시료를 X선 회절 분석한 바, 소성품은 단상의  $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 였다.
- [0112] (비)교예 2)
- [0113] 비교예 1의 제1 공정에서, 슬러리에 수산화마그네슘을 첨가하지 않는 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지 조작을 행하여, 백색의 소성품을 얻었다. 소성품을 유발로 분쇄해서 인산텅스텐산지르코늄 분말을 얻고, 이것을 부열팽창재 시료로 했다.
- [0114] 얻어진 부열팽창재 시료를 X선 회절 분석한 바, 소성품은 단상의  $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 였다.
- [0115] <물성 평가>
- [0116] 실시예 및 비교예에서 얻어진 부열팽창재 시료에 대해서, 평균 입자경, BET 비표면적 및 열팽창 계수를 측정했다. 또한, 평균 입자경 및 열팽창 계수는 하기와 같이 해서 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 1에서 얻어진 부열팽창재 시료의 X선 회절도를 도 1에, SEM 사진을 도 2에 도시한다.
- [0117] (평균 입자경)
- [0118] 부열팽창재 시료의 평균 입자경은, 주사형 전자 현미경 관찰에 있어서 배율 400배로 임의로 추출한 입자 50개 이상의 평균값에 의해 구했다.
- [0119] (선 열팽창 계수)
- [0120] <세라믹 성형체의 제작>
- [0121] 실시예 및 비교예에서 얻어진 부열팽창재 시료 0.5g과 결합제(스펙트로블렌드(SpectroBlend) 44 $\mu\text{m}$  Powder) 0.05g을 유발로 5분간 혼합하여, 3mm $\times$ 20mm의 금형에 전량 충전했다. 이어서, 핸드프레스를 사용해서 2t의 압력으로 성형해서 분말 성형체를 제작했다. 얻어진 분말 성형체를 전기로에서 1100°C에서 2시간, 대기 분위기 중에서 소성하여, 인산텅스텐산지르코늄의 세라믹 성형체를 얻었다.
- [0122] <열팽창 계수의 측정>
- [0123] 세라믹 성형체의 선 열팽창 계수를 열 기계 측정 장치(네취 재팬(NETZSCH JAPAN)제 TMA4000SE)에서 측정했다. 측정 조건은, 질소 분위기, 하중 10g, 온도 범위 50°C 내지 250°C로 했다.

## 표 1

	Al 함유량 (질량 ppm) <sup>1)</sup>	부성분 원소		선팽창 계수 ( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )	평균 입자경 ( $\mu\text{m}$ )	BET 비표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
		종류	함유량 (ppm) <sup>2)</sup>			
실시예1	5000	Mg	3600	-2.2	22.8	0.36
실시예2	2000	Mg	3600	-2.8	19.5	0.21
실시예3	1500	Mg	3600	-3.0	20.2	0.18
실시예4	1000	Mg	3600	-3.1	21.9	0.29
비교예 1	0	Mg	3600	-3.3	23.8	0.36
비교예 2	-	-	-	-3.0	19.4	1.50

[0124]

- [0125] 1) Al 함유량은, 제3 공정을 거쳐서 생성하는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄 전체에 대한 질산알루미늄 중 Al 원자의 비율을 나타낸다.
- [0126] 2) Mg 함유량은, 제3 공정을 거쳐서 생성하는 Al 함유 인산텅스텐산지르코늄 전체에 대한 수산화마그네슘 중 Mg 원자의 비율을 나타낸다.
- [0127] 표 1의 결과로부터, 비교예 1 및 비교예 2로부터 명백해진 바와 같이, 인산텅스텐산지르코늄의선팽창 계수는, Mg을 함유시킴으로써 작아지는 것을 알 수 있다. 이에 반해, 비교예 1과 실시예 1 내지 4로부터 명백해진 바와 같이, Al을 함유시킴으로써, 인산텅스텐산지르코늄의선팽창 계수가 커지고, Mg과 Al는 부열팽창 특성에 미치는 거동이 다른 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 4로부터 명백해진 바와 같이 Al의 함유량을 변화시킴으로

써, 인산텅스텐산지르코늄의 선팽창 계수를 조정할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0128] (실시예 4 내지 5 및 참고예 1)

[0129] <에폭시 수지 복합체의 제작>

[0130] 액상 에폭시 수지(미쓰비시 가가꾸 828EL) 4g에 대하여 표 2에 나타내는 체적%(Vo1%)가 되도록 실시예 3에서 얻어진 부열팽창재 시료를 첨량하고, 경화제(시코쿠 가세이 큐어졸 2E4MZ)를 0.12g 첨가해서 믹서로 회전 속도 2000rpm으로 1분간 혼합해서 페이스트를 제작하고, 1.5ml의 마이크로튜브 용기에 충전했다. 이어서, 건조기로 회전시키면서 80°C에서 2시간 유지하고, 이어서, 150°C에서 0.5시간 정지 상태에서 경화시켜서 에폭시 수지 복합체 시료를 얻었다.

[0131] 얻어진 에폭시 수지 복합체 시료를 절단하고, 열 기계 측정 장치(네취 재팬(NETZSCH JAPAN)제 TMA4000SE)에서, 가중 50g, 승온 온도 5°C/min으로 선팽창을 측정하고, 40 내지 200°C의 범위의 열팽창 계수(CTE)를 구했다. 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0132] 또한, 에폭시 수지에 필러를 첨가하지 않은 것(블랭크) 및 에폭시 수지에 실리카 필러(평균 입자경 6.4μm: 우베 닛토사 제조, 하이프레시카)를 첨가한 것(참고예 1)에 대해서도 마찬가지 시험을 행하고, 그 결과도 표 2에 병기했다.

표 2

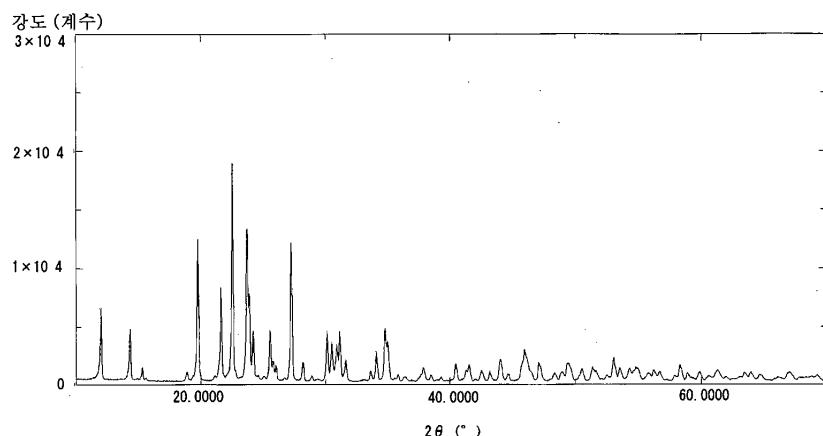
	필러		열팽창 계수 ppm/K
	종류	배합량 (Vo1%)	
실시예 4	실시예 3	20	72.1
실시예 5	실시예 3	40	50.6
참고예 1	실리카	40	64.1
블랭크	—	—	95.6

[0133]

[0134] 표 2에 의해 명백해진 바와 같이, 본 발명의 부열팽창재를 에폭시 수지에 함유시킨 에폭시 수지 복합체는, 무첨가(블랭크)와 비교하여, 열팽창이 억제되고, 또한 40Vo1% 배합한 것(실시예 5)은, 실리카를 동량 배합한 것(참고예 1)과 비교하여, 열팽창이 억제되고 있는 것을 알 수 있다.

## 도면

### 도면1



도면2

