

(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
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157803 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 1/05 (2023.01) C22C 5/08 (2006.01)
C22C 1/10 (2023.01) C22C 26/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/000613

(22) 国際出願日: 2024年1月12日(12.01.2024)

(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 2023-008351 2023年1月23日(23.01.2023) JP

(71) 出願人: 旭ダイヤモンド工業株式会社(ASAHI DIAMOND INDUSTRIAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 後藤 洋介(GOTO Yosuke); 〒2130032 神奈川県川崎市高津区久地3丁目4番地35号 旭

ダイヤモンド工業株式会社玉川工場内 Kanagawa (JP). 田村 憲吾(TAMURA Kengo); 〒2130032 神奈川県川崎市高津区久地3丁目4番地35号 旭ダイヤモンド工業株式会社玉川工場内 Kanagawa (JP). 上塚 洋(UETSUKA Hiroshi); 〒2130032 神奈川県川崎市高津区久地3丁目4番地35号 旭ダイヤモンド工業株式会社玉川工場内 Kanagawa (JP). 倉林 佑輔(KURABAYASHI Yusuke); 〒2130032 神奈川県川崎市高津区久地3丁目4番地35号 旭ダイヤモンド工業株式会社玉川工場内 Kanagawa (JP).

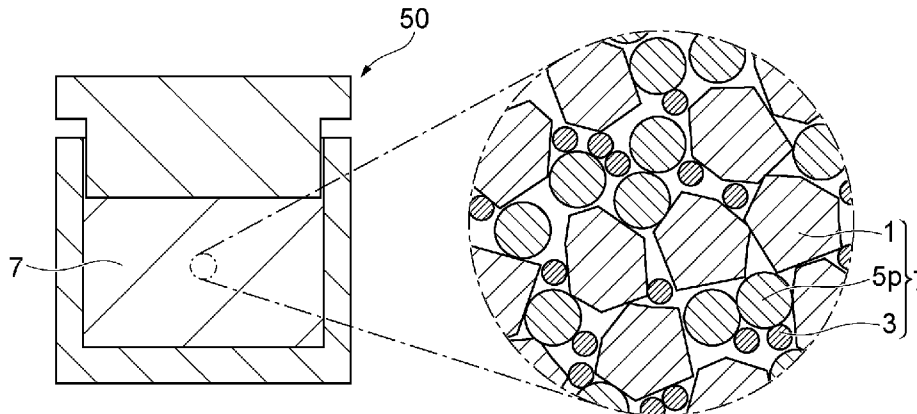
(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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,

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

(54) 発明の名称: 複合材料及びその製造方法

【図4A】



(57) Abstract: Provided is a method that produces a composite material having excellent thermal conductivity without using, or only using a sufficiently reduced amount of, hydrides that may cause blowholes. This method comprises: a step for heating a content comprising at least one or more types of inorganic particles each composed of a material selected from the group consisting of diamond, boron nitride, graphite, SiC, AlN, Si₃N₄, B₄C, MgB₂, Mg₃N₂, MgCl₂, CaCl₂, Mg₂Si, carbon fibers, carbon nanotubes, TiC, WC and TaC, metal particles, and metal oxide particles having oxygen vacancies at a temperature higher than the melting point of the metal particles in a mold that is filled with the content, thereby melting the metal particles; a step for allowing oxygen released from a molten product of the metal particles to be absorbed by the metal oxide particles; and a step for cooling the mold and then collecting a composite material containing the inorganic particles and a matrix metal to which the inorganic particles are bound.

[続葉有]

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ブローホールの原因になり得る水素化物を使用しなくても、あるいは水素化物の使用量を十分に少なくしても、優れた熱伝導性を有する複合材料を製造する方法が提供される。この方法は、ダイヤモンド、窒化ホウ素、グラファイト、 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 MgB_2 、 Mg_3N_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Mg_2Si 、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、 TiC 、 WC 及び TaC からなる群から選ばれる材料で構成された少なくとも一種の無機粒子と、金属粒子と、酸素欠陥を有する金属酸化物粒子とを少なくとも含む収容物が充填された型内において、金属粒子の融点よりも高い温度に収容物を加熱することによって金属粒子を熔融させる工程と、金属粒子の熔融物から放出された酸素を金属酸化物粒子に吸収させる工程と、型の冷却後、無機粒子と、当該無機粒子を結合しているマトリックス金属とを含む複合材料を回収する工程とを含む。

明 細 書

発明の名称： 複合材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、複合材料及びその製造方法に関し、より具体的には、無機粒子と、当該無機粒子を結合しているマトリックス金属とを含む複合材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ダイヤモンド粒子と、当該ダイヤモンド粒子を結合しているマトリックス金属とによって構成された複合材料が知られている。特許文献1は「ダイヤモンド粒子と、前記ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、前記被覆ダイヤモンド粒子同士を結合する銀又は銀合金とを備え、酸素含有量が0.1質量%以下であるダイヤモンド複合材料」を開示している（特許文献1の請求項1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第6292688号公報

発明の概要

[0004] 特許文献1によれば、ダイヤモンド複合材料の酸素含有量をなるべく少なくすることにより、熱伝導性に優れ且つ緻密なダイヤモンド複合材料が得られるとされている。かかるダイヤモンド複合材料が得られる理由に関し、特許文献1の段落[0118]には「原料に周期表4族の元素を含む4族化合物の粉末を用いたことで、製造過程で、周期表4族の元素の酸化を抑制できたと共に、原料の周囲に存在し得る酸素を、上記4族化合物の化学分解によって生じた特定の元素の作用によって低減、除去でき、更には上記化学分解によって生じた周期表4族の元素とダイヤモンドとが反応して炭化物を効率よく生成できて、熔融金属との濡れ性を高められたため、と考えられる。」

と記載されている。

[0005] 本発明者らの検討によると、複合材料の製造プロセスにおいて、周期表4族の元素を含む化合物（例えば、水素化チタン）の添加量を増大させると、複合材料のマトリックス金属の熱伝導率が低下する傾向にある。このため、これらの元素の添加量には上限がある。また、例えば、水素化チタン（ TiH_2 ）の粉末を使用し、水素化チタンの分解によって生じる水素によって酸素を低減する場合、水素と酸素から生じる H_2O 又は水素が熔融金属に取り込まれ、これに起因してブローホールがマトリックス金属に発生し得る。ブローホールは複合材料の性能を低下させる。

[0006] 本開示は、上記課題に鑑みてなされたものであり、ブローホールの原因になり得る水素化物を使用しなくても、あるいは水素化物の使用量を十分に少なくしても、優れた熱伝導性を有する複合材料及びその製造方法を提供する。

[0007] 本開示に係る複合材料の製造方法は以下の工程：

（a）型内に、ダイヤモンド、窒化ホウ素（ $h-BN$ 又は $c-BN$ ）、グラファイト、 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 MgB_2 、 Mg_3N_2 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 Mg_2Si 、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、 TiC 、 WC 及び TaC からなる群から選ばれる材料で構成された少なくとも一種の無機粒子と、金属粒子と、金属酸化物粒子とを少なくとも充填する工程、

（b）還元雰囲気の中で型内において、無機粒子と、金属粒子と、金属酸化物粒子とを含む収容物を、金属粒子の融点よりも低い温度に加熱することによって金属酸化物粒子から酸素を放出させる工程、

（c）金属酸化物粒子から放出された酸素を型の外に排出する工程、

（d）型内において、金属粒子の融点よりも高い温度に収容物を加熱することによって金属粒子を溶融させる工程、

（e）金属粒子の溶融物から放出された酸素を金属酸化物粒子に吸収させる工程、及び

（f）型の冷却後、無機粒子と、当該無機粒子を結合しているマトリックス

金属とを含む複合材料を回収する工程を含む。

[0008] 本開示に係る複合材料の製造方法は以下の工程：

(x) ダイヤモンド、窒化ホウ素 ($h-BN$ 又は $c-BN$)、グラファイト、 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 MgB_2 、 Mg_3N_2 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 Mg_2Si 、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、 TiC 、 WC 及び TaC からなる群から選ばれる材料で構成された少なくとも一種の無機粒子と、金属粒子と、酸素欠陥を有する金属酸化物粒子とを少なくとも含む収容物が充填された型内において、金属粒子の融点よりも高い温度に収容物を加熱することによって金属粒子を溶融させる工程、

(y) 金属粒子の溶融物から放出された酸素を金属酸化物粒子に吸収させる工程、及び

(z) 型の冷却後、無機粒子と、当該無機粒子を結合しているマトリックス金属とを含む複合材料を回収する工程を含むものであってもよい。

[0009] 上記製造方法によれば、金属酸化物粒子を酸素吸収剤として機能させることができる。換言すれば、金属酸化物粒子に酸素を捕獲するゲッタリング効果を発現させることができる。酸素が金属酸化物粒子に捕獲されることで、マトリックス金属の熱伝導率が酸素によって低下することを抑制できる。また、上述のように、水素化チタンの分解によって生じる水素によって酸素を低減する場合と異なり、 H_2O 又は水素が発生しないため、ブローホールの発生を抑制できる。更に、金属酸化物粒子は熱的に安定であるため、金属酸化物粒子に起因してマトリックス金属の物性が低下することを抑制できる。

[0010] 本開示に係る複合材料は、ダイヤモンド粒子及び窒化ホウ素粒子（例えば、 $h-BN$ 粒子又は $c-BN$ 粒子）からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機粒子と、当該無機粒子を結合しているマトリックス金属と、金属酸化物粒子とを含み、酸素含有量が 0.1 質量% よりも多く且つ室温における熱伝導率が $300 W/m \cdot K$ 以上である。

[0011] 上記複合材料は酸素含有量が0.1質量%よりも多いものの、当該複合材料における酸素は主に金属酸化物粒子に由来するものであるため、酸素に起因してマトリックス金属の熱伝導率が低下することが抑制されており、室温において300W/m・K以上の熱伝導率が達成されている。金属酸化物粒子は熱的に安定であるため、金属酸化物粒子に起因してマトリックス金属の物性が低下することも抑制されている。

[0012] 本開示によれば、ブローホールの原因になり得る水素化チタンなどの水素化物を使用しなくても、あるいは水素化物の使用量を十分に少なくしても、優れた熱伝導性を有する複合材料及びその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本開示に係る複合材料の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本開示に係る複合材料の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図3]本開示に係る複合材料の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4A]図1に示す複合材料の製造過程を模式的に示す断面図である。

[図4B]図1に示す複合材料の製造過程を模式的に示す断面図である。

[図5]図2及び図3に示す複合材料の製造過程を模式的に示す断面図である。

[図6]酸素欠陥を有する金属酸化物粒子が型内に充填された状態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の実施形態を説明する。以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。本明細書に明示される数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されるいずれかの値に置き換えてもよい。また、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせてもよい。本明細書において例示する材料又は成分は特に断らない限り、一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。説明において、同一要素又は同一機能を有する要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、説明に使用される上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。

[0015] [複合材料]

図1は本開示に係る複合材料の一実施形態を模式的に示す断面図である。同図に示す複合材料10は、複数の無機粒子1と、複数の金属酸化物粒子3と、マトリックス金属5とを含む。複合材料10においては、金属酸化物粒子3が分散しており、複合材料10の酸素含有量は0.1質量%よりも多く、0.2質量%以上又は0.3質量%以上であってもよい。なお、複合材料10の酸素含有量の上限値は、熱伝導率の観点から、例えば、1.0質量%であり、0.8質量%又は0.6質量%であってもよい。

[0016] 複合材料10は酸素含有量が0.1質量%よりも多いにもかかわらず、熱伝導率が300W/m・K以上である。複合材料10は、500W/m・K以上又は600W/m・K以上の熱伝導率を有し得る。複合材料10の熱伝導率の上限値は、例えば、700W/m・Kであり、800W/m・K又は1000W/m・Kであってもよい。複合材料10は優れた熱伝導性を有しているため、放熱部材として利用することができる。複合材料10は板状であってもよいし、用途に応じて所望の形状に成形されたものであってもよい。

[0017] 無機粒子1を構成する材料は、ダイヤモンド、窒化ホウ素(h-BN又はc-BN)、グラファイト、SiC、AlN、Si₃N₄、B₄C、MgB₂、Mg₃N₂、MgCl₂、CaCl₂、Mg₂Si、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、TiC、WC及びTaCからなる群から選ばれる材料である。ダイヤモンドの熱伝導率は1000~2000W/m・K程度である。c-BNの熱伝導率は1300W/m・K程度である。SiCの熱伝導率は150~500W/m・K程度である。上記材料のうち、熱伝導率の観点から、無機粒子1としてダイヤモンド粒子又はc-BN粒子を使用することが好ましい。無機粒子1の平均粒子径(メジアン径D₅₀)は、熱伝導率の観点から、好ましくは10μm以上であり、より好ましくは20μm以上であり、更に好ましくは50μm以上である。無機粒子1の平均粒子径(メジアン径D₅₀)は、複合材料の加工性の観点から、好ましくは500μm以下であり

、より好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下である。

[0018] 複合材料10における無機粒子1の含有率は、複合材料10の体積基準で、熱伝導率の観点から、好ましくは35体積%以上であり、より好ましくは40体積%以上であり、更に好ましくは45体積%以上である。この含有率は、成形性の観点から、好ましくは90体積%以下であり、より好ましくは85体積%以下であり、更に好ましくは80体積%以下である。

[0019] 金属酸化物粒子3の例としては、酸化チタン粒子、酸化セリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、酸化ニオブ粒子などが挙げられる。金属酸化物粒子3はペロブスカイト型酸化物粒子であってもよい。酸化チタンの熱伝導率は $7\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度である。酸化セリウムの熱伝導率は $14\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度である。チタン酸カルシウムの熱伝導率は $2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度である。酸化ニオブの熱伝導率は $2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度である。金属酸化物粒子3の平均粒子径（メジアン径 D_{50} ）は、作業性の観点から、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。金属酸化物粒子3の平均粒子径（メジアン径 D_{50} ）は、混合性の観点から、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。

[0020] 複合材料10における金属酸化物粒子3の含有率は、複合材料10の体積基準で、例えば0.01体積%以上であり、0.05体積%以上、あるいは0.1体積%以上であってもよい。この含有率は、成形性の観点から、好ましくは5体積%以下であり、より好ましくは2体積%以下であり、更に好ましくは1体積%以下である。

[0021] マトリックス金属5は、複数の無機粒子1及び複数の金属酸化物粒子3の間に介在し、これらの粒子を結合している。マトリックス金属を構成する金属の例としては、銅、銀、アルミニウム、マグネシウム又はこれらから選ばれる二種以上の金属の合金が挙げられる。複合材料10におけるマトリックス金属5の含有率は、複合材料10の体積基準で、成形性の観点から、好ま

しくは10体積%以上であり、より好ましくは15体積%以上であり、更に好ましくは20体積%以上である。この含有率は、熱伝導率の観点から、好ましくは65体積%以下であり、より好ましくは60体積%以下であり、更に好ましくは55体積%以下である。

[0022] 図2は本開示に係る複合材料の他の実施形態を模式的に示す断面図である。同図に示す複合材料20は、金属酸化物粒子3が複合材料20内に分散しておらず、金属酸化物粒子3が高濃度で存在する領域R3を有する。領域R3は複合材料20の一方の表面20aに形成されている。

[0023] 図3は本開示に係る複合材料の他の実施形態を模式的に示す断面図である。同図に示す複合材料30は、図2に示す複合材料20の領域R3が除去されたものである。例えば、複合材料20の表面20a側を研磨することによって領域R3を除去することができる。複合材料30の酸素含有量は、例えば、0.10質量%以下であり、0.07質量%以下であってもよく、実質的にゼロであってもよい。複合材料30の酸素含有量の下限値は、例えば、0.01質量%である。複合材料30は、 $600\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上又は $700\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有し得る。複合材料30の熱伝導率の上限値は、例えば、 $800\text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、 $900\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 又は $1000\text{ W/m}\cdot\text{K}$ であってもよい。

[0024] [複合材料の製造方法]

次に、図4A及び図4Bを参照しながら、複合材料10の製造方法について説明する。この製造方法は、以下の工程：

(a) 型50内に、無機粒子1と、金属粒子5pと、金属酸化物粒子3とを少なくとも含む収容物7を充填する工程（図4A参照）、

(b) 還元雰囲気の中で型50内において、金属粒子5pの融点よりも低い温度に収容物7を加熱することによって金属酸化物粒子3から酸素を放出させる工程、

(c) 金属酸化物粒子3から放出された酸素を型50の外に排出する工程、

(d) 型50内において、金属粒子5pの融点よりも高い温度に収容物7を

加熱することによって金属粒子 5 p を溶融させる工程（図 4 B 参照）、

（e）金属粒子の溶融物から放出された酸素を金属酸化物粒子 3 に吸収させる工程、及び

（f）型 5 0 の冷却後、複合材料 1 0 を回収する工程を含む。

[0025] 上記工程を経て複合材料 1 0 が得られる。マトリックス金属 5 に対する無機粒子 1 の濡れ性向上の観点から、上記（a）工程において、各種の添加剤を型 5 0 内に入れてもよい。添加剤の例としては、（i）Ti、Cr、V、Mn、Nb、W、Mo、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Rh、Ta、Re、Zr、U、Ce、Si、B、Y、Mg、Zn、及び／又は希土類の元素（例えば、これらのうち金属である元素）と、（ii）特定の元素（具体的には硫黄、窒素、水素、又は硼素の少なくとも 1 種の元素）とを含む金属化合物等の化合物が挙げられる。上記（b）工程を実施することで、金属酸化物粒子 3 に酸素欠陥が形成される。（b）工程における加熱温度は、例えば、金属粒子 5 p の融点よりも、5 0 ～ 2 0 0 °C 低い温度である。加熱時間は、例えば、5 ～ 6 0 分である。上記（c）工程において、型 5 0 の外に酸素を排出するには、例えば、型 5 0 内を真空ポンプで減圧すればよい。上記（d）工程における加熱温度は、例えば、金属粒子 5 p の融点よりも、5 ～ 2 0 0 °C 高い温度である。加熱時間は、例えば、5 ～ 6 0 分である。金属粒子 5 p は、溶融後、固化してマトリックス金属 5 となる。

[0026] 図 5 を参照しながら、複合材料 2 0 及び複合材料 3 0 の製造方法について説明する。まず、上記（a）工程において、型 5 0 内に、第一の層 L 1 を形成し、その後、第一の層 L 1 の上に第二の層 L 2 を形成する。第一の層 L 1 は無機粒子 1 によって構成されている。他方、第二の層 L 2 は金属粒子 5 p と金属酸化物粒子 3 とによって構成されている。第一の層 L 1 及び第二の層 L 2 の少なくとも一方に、必要に応じて上記添加剤を配合してもよい。第二の層 L 2 に含まれる金属酸化物粒子 3 は、第一の層 L 1 に含まれる無機粒子 1 よりも平均粒径が大きい。このため、上記（d）工程において、金属粒子

5 p の溶融物が第一の層 L 1 に浸入する際、金属酸化物粒子 3 の少なくとも一部が第一の層 L 1 の上に残存する。これにより、領域 R 3 を有する複合材料 2 0 が得られる。なお、金属酸化物粒子 3 の平均粒径は必ずしも無機粒子 1 の平均粒径よりも大きくななくてもよい。すなわち、隣接する複数の無機粒子 1 で形成される隙間よりも金属酸化物粒子 3 の粒径が大きければ、金属酸化物粒子 3 の少なくとも一部は第一の層 L 1 の上に残存する。複合材料 2 0 から領域 R 3 を除去することによって、複合材料 3 0 が得られる。

[0027] ここでは、無機粒子 1 によって第一の層 L 1 を構成し、金属粒子 5 p と金属酸化物粒子 3 とによって第二の層 L 2 を構成する場合を例示したが、無機粒子 1 と金属酸化物粒子 3 とによって第一の層 L 1 を構成し、金属粒子 5 p によって第二の層 L 2 を構成してもよい。この場合、第一の層 L 1 に金属酸化物粒子 3 が含まれているため、上記のように、金属酸化物粒子 3 を多く含む領域を事後的に除去することはできない。一方、金属粒子 5 p の溶融物が第一の層 L 1 に浸入した段階で、金属酸化物粒子 3 によるゲッタリング効果により、マトリックス金属に含まれる酸素を除去できる。その結果、酸素含有量が比較的多いにもかかわらず、高い熱伝導率を有する複合材料を得ることが可能である（例えば、実施例 3 及び 4 を参照）。なお、この場合も、第一の層 L 1 及び第二の層 L 2 の少なくとも一方に、必要に応じて上記添加剤を配合してもよい。

[0028] 以上、本開示の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態においては、還元雰囲気型の型 5 0 内において、金属酸化物粒子 3 を加熱することによって金属酸化物粒子 3 から酸素を放出させる工程を含む製造方法を例示したが、例えば、酸素欠陥を有する金属酸化物粒子 3 A を予め準備し、これを型 5 0 内に充填してもよい（図 6 参照）。すなわち、以下の工程：

（x）無機粒子 1 と、金属粒子 5 p と、酸素欠陥を有する金属酸化物粒子 3 A とを少なくとも含む収容物 7 A が充填された型 5 0 内において、金属粒子 5 p の融点よりも高い温度に収容物 7 A を加熱することによって金属粒子 5

pを溶融させる工程、

(y) 金属粒子5 pの溶融物から放出された酸素を金属酸化物粒子3 Aに吸収させる工程、及び

(z) 型5 Oの冷却後、複合材料1 Oを回収する工程
を経て複合材料1 Oを製造してもよい。

なお、金属酸化物粒子3 Aは、金属酸化物粒子3を還元処理することによって得ることができる。金属酸化物粒子3 Aを使用して複合材料2 O, 3 Oを製造してもよい。

[0029] 上記実施形態においては、無機粒子1の好適例として、ダイヤモンド粒子を例示したが、ダイヤモンド粒子は、当該ダイヤモンド粒子の最外層を構成する被覆層（不図示）を備えるもの、あるいは、ボロンドープダイヤモンドであってもよい。被覆層の例としては、チタンコート層、クロムコート層、ボロンドープ層（ダイヤの表層のみボロンドープダイヤとなっているもの）等が挙げられる。例えばチタンコート層の場合、ダイヤモンド粒子がチタンコート層を備えることで、ダイヤモンド粒子本体の表面とマトリックス金属の界面に存在する炭化チタンの層により、マトリックス金属に対するダイヤモンド粒子の濡れ性をより一層向上させることができる。

[0030] 本開示は以下の事項に関する。

[1] 型内に、ダイヤモンド、窒化ホウ素、グラファイト、SiC、AlN、Si₃N₄、B₄C、MgB₂、Mg₃N₂、MgCl₂、CaCl₂、Mg₂Si、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、TiC、WC及びTaCからなる群から選ばれる材料で構成された少なくとも一種の無機粒子と、金属粒子と、金属酸化物粒子とを少なくとも充填する工程と、

還元雰囲気の前記型内において、前記無機粒子と、前記金属粒子と、前記金属酸化物粒子とを含む収容物を、前記金属粒子の融点よりも低い温度に加熱することによって前記金属酸化物粒子から酸素を放出させる工程と、

前記金属酸化物粒子から放出された酸素を前記型の外に排出する工程と、

前記型内において、前記金属粒子の融点よりも高い温度に前記収容物を加

熱することによって前記金属粒子を溶融させる工程と、

前記金属粒子の溶融物から放出された酸素を前記金属酸化物粒子に吸収させる工程と、

前記型の冷却後、前記無機粒子と、前記無機粒子を結合しているマトリックス金属とを含む複合材料を回収する工程と、
を含む、複合材料の製造方法。

〔2〕ダイヤモンド、窒化ホウ素、グラファイト、 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 MgB_2 、 Mg_3N_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Mg_2Si 、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、 TiC 、 WC 及び TaC からなる群から選ばれる材料で構成された少なくとも一種の無機粒子と、金属粒子と、酸素欠陥を有する金属酸化物粒子とを少なくとも含む収容物が充填された型内において、前記金属粒子の融点よりも高い温度に前記収容物を加熱することによって前記金属粒子を溶融させる工程と、

前記金属粒子の溶融物から放出された酸素を前記金属酸化物粒子に吸収させる工程と、

前記型の冷却後、前記無機粒子と、前記無機粒子を結合しているマトリックス金属とを含む複合材料を回収する工程と、
を含む、複合材料の製造方法。

〔3〕前記無機粒子がダイヤモンド粒子である、〔1〕又は〔2〕に記載の複合材料の製造方法。

〔4〕前記ダイヤモンド粒子は、当該ダイヤモンド粒子の最外層を構成する被覆層を備える、〔3〕に記載の複合材料の製造方法。

〔5〕前記被覆層がチタンコート層である、〔4〕に記載の複合材料の製造方法。

〔6〕前記型内に充填された前記収容物は、第一の層と、前記第一の層の上に形成された第二の層とを含み、

前記第一の層が前記無機粒子を含み、前記第二の層が前記金属粒子と前記金属酸化物粒子とを含む、〔1〕～〔5〕のいずれか一つに記載の複合材料

の製造方法。

〔 7 〕 前記金属粒子を溶融させる工程において、前記金属粒子の溶融物が前記第一の層に浸入する際、前記金属酸化物粒子の少なくとも一部が前記第一の層の上に残存する、〔 6 〕に記載の複合材料の製造方法。

〔 8 〕 前記型から回収された前記複合材料の表層部に残存している前記金属酸化物粒子の少なくとも一部を除去する工程を更に含む、〔 7 〕に記載の複合材料の製造方法。

〔 9 〕 ダイヤモンド粒子及び窒化ホウ素粒子からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機粒子と、前記無機粒子を結合しているマトリックス金属と、金属酸化物粒子とを含む複合材料であって、

酸素含有量が 0.1 質量%よりも多く且つ室温における熱伝導率が $300 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上である、複合材料。

〔 10 〕 前記金属酸化物粒子が酸化チタン粒子、酸化セリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子及び酸化ニオブ粒子からなる群から選ばれる少なくとも一種である、〔 9 〕に記載の複合材料。

〔 11 〕 前記金属酸化物粒子がペロブスカイト型酸化物粒子である、〔 9 〕に記載の複合材料。

実施例

[0031] 以下、本開示について実施例及び比較例に基づいてより詳細に説明する。

なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0032] 無機粒子、金属粒子、金属酸化物粒子及び添加剤として、以下の材料を準備した。

(1) 無機粒子

ダイヤモンド粒子

平均粒子径： $50 \mu\text{m}$

(2) 金属粒子

銀と銅の合金粒子

組成：銀と銅の合金（銀：72質量%、銅：28質量%）

平均粒子径：5 μm

融点：780℃

(3) 金属酸化物粒子

酸化チタン粒子A（平均粒子径：45 μm ）

酸化チタン粒子B（平均粒子径：2 μm ）

酸化セリウム粒子（平均粒子径：1 μm ）

チタン酸カルシウム粒子（平均粒子径：1 μm ）

酸化ニオブ粒子（平均粒子径：1 μm ）

(4) 添加剤

水素化チタン粒子（平均粒子径：5 μm ）

[0033] なお、本開示でいう「平均粒子径」は粒子の粒子径分布から求められるメジアン径D50を意味し、メジアン径D50は、レーザー回折散乱法によって得られる粒度分布において小粒径側からの積算体積が50%になる粒径を意味するものとする。

[0034] <実施例1>

44体積部のダイヤモンド粒子と、2体積部の水素化チタン粒子とを混合して第一の混合粉を得た。他方、54体積部の金属粒子と、0.6体積部の酸化チタン粒子Aとを混合して第二の混合粉を得た。容積0.3ccの型内に、まず、第一の混合粉（46体積部）を入れることにより、第一の層を型内に形成した。その後、別途、200MPaでプレス成形した第二の混合粉（54体積部）を入れることにより、第一の層の上に第二の層を形成した。

[0035] 型内に連通している真空ポンプを稼働して型内を真空引きしながら、型内を600℃まで昇温した後、600℃で10分にわたって保持した。これにより、酸化チタン粒子から酸素を放出させるとともに、酸化チタン粒子から放出された酸素を型の外に排出した。次いで、型内を600℃から780℃まで昇温した後、型を密閉した状態とし、950℃で10分にわたって収容物を加熱した。これにより、金属粒子を溶融させるとともに、金属粒子の溶融物から放出された酸素を酸化チタン粒子に吸収させた。型内を降温させた

後、型から本実施例に係る複合材料を回収した。得られた複合材料は直径が 30 mm であり、厚さが約 0.4 mm であった。

[0036] <実施例 2>

酸化チタン粒子 A の代わりに酸化チタン粒子 B を使用したこと、及び、54 体積部の金属粒子と、0.3 体積部の酸化チタン粒子 B とを混合して第二の混合粉を得たことの他は、実施例 1 と同様にして本実施例に係る複合材料を作製した。

[0037] <実施例 3>

44 体積部のダイヤモンド粒子と、0.6 体積部の酸化チタン粒子 A とを混合して第一の混合粉を得たこと、及び、54 体積部の金属粒子と、2 体積部の水素化チタン粒子とを混合して第二の混合粉を得たことの他は、実施例 1 と同様にして本実施例に係る複合材料を作製した。

[0038] <実施例 4>

酸化チタン粒子 A に対して予め還元処理を施したことの他は、実施例 3 と同様にして、本実施例に係る複合材料を得た。なお、真空雰囲気下において、酸化チタン粒子 A を 1000℃ で 4 時間にわたって加熱することによって酸化チタン粒子 A を還元処理した。

[0039] <実施例 5>

還元処理された金属酸化物粒子として、酸化チタン粒子 A の代わりに、酸化セリウム粒子を使用したこと、及び、44 体積部のダイヤモンド粒子と、0.6 体積部の酸化セリウム粒子とを混合して第一の混合粉を得たことの他は、実施例 4 と同様にして本実施例に係る複合材料を作製した。なお、真空雰囲気下において、酸化セリウム粒子を 1000℃ で 8 時間にわたって加熱することによって酸化セリウム粒子を還元処理した。

[0040] <実施例 6>

還元処理された金属酸化物粒子として、酸化チタン粒子 A の代わりに、チタン酸カルシウム粒子を使用したこと、及び、44 体積部のダイヤモンド粒子と、0.5 体積部のチタン酸カルシウム粒子とを混合して第一の混合粉を

得たことの他は、実施例4と同様にして本実施例に係る複合材料を作製した。なお、真空雰囲気下において、チタン酸カルシウム粒子を1200℃で8時間にわたって加熱することによってチタン酸カルシウム粒子を還元処理した。

[0041] <実施例7>

還元処理された金属酸化物粒子として、酸化チタン粒子Aの代わりに、酸化ニオブ粒子を使用したこと、及び、44体積部のダイヤモンド粒子と、0.2体積部の酸化ニオブ粒子とを混合して第一の混合粉を得たことの他は、実施例4と同様にして本実施例に係る複合材料を作製した。なお、真空雰囲気下において、酸化ニオブ粒子を1000℃で8時間にわたって加熱することによって酸化ニオブ粒子を還元処理した。

[0042] <比較例1>

第二の混合粉の代わりに、金属粒子をそのまま使用した他は実施例1と同様にして本比較例に係る複合材料を得た。すなわち、型内に連通している真空ポンプを稼働して型内を真空引きしながら、型内を600℃まで昇温した後、600℃で10分にわたって保持した。次いで、型内を600℃から780℃まで昇温した後、型を密閉した状態とし、950℃で10分にわたって収容物を加熱した。型内を降温させた後、型から本比較例に係る複合材料を回収した。

[0043] [酸素含有量の測定]

実施例及び比較例に係る複合材料を破断して小片とし、合計重量0.1g程度を各測定の試験片として供した。試験片について酸素・窒素分析装置（株式会社堀場製作所製EMGA-930）を用いて、炉温度2400℃×110秒の加熱条件で酸素濃度を測定した。実施例及び比較例について、それぞれ3個の試験片の平均値を表1及び表2に示した。

[0044] [熱伝導率の測定]

実施例及び比較例に係る複合材料から試験片（サイズ：直径30mm×厚さ0.3mm）を作製した。試験片について熱拡散係数測定装置（株式会社

ベテル（B e t h e l）製 T A 3 5）を用いて室温（2 5℃）における熱拡散係数を温度波法で測定し、試験片の熱伝導率を算出した。実施例及び比較例について、それぞれ 3 個の試験片の平均値を表 1 及び表 2 に示した。

[0045] [表1]

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
原料粉 混合比 〔体積 部〕	ダイヤモンド粒子			44	44	44	44
	水素化チタン粒子			2	2	2	2
	金属粒子			54	54	54	54
	金属酸化物粒子	酸化チタン粒子 A		0.6	—	0.6	0.6
		酸化チタン粒子 B		—	0.3	—	—
酸素含有量〔質量％〕				0.11	0.11	0.30	0.33
熱伝導率〔W/m・K〕				600	612	632	635

[0046] [表2]

				実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
原料粉 混合比 〔体積 部〕	ダイヤモンド粒子			44	44	44	44
	水素化チタン粒子			2	2	2	2
	金属粒子			54	54	54	54
	金属酸化物粒子	酸化セリウム粒子		0.6	—	—	—
		チタン酸カルシウム粒子		—	0.5	—	—
		酸化ニオブ粒子		—	—	0.2	—
酸素含有量〔質量％〕				0.22	0.29	0.15	0.12
熱伝導率〔W/m・K〕				630	662	618	578

符号の説明

[0047] 1…無機粒子、3，3 A…金属酸化物粒子、5…マトリックス金属、5 p…金属粒子、7，7 A…収容物、1 0，2 0，3 0…複合材料、2 0 a，2 0 b…表面、5 0…型、L 1…第一の層、L 2…第二の層、R 3…領域

請求の範囲

[請求項1]

型内に、ダイヤモンド、窒化ホウ素、グラファイト、 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 MgB_2 、 Mg_3N_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Mg_2Si 、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、 TiC 、 WC 及び TaC からなる群から選ばれる材料で構成された少なくとも一種の無機粒子と、金属粒子と、金属酸化物粒子とを少なくとも充填する工程と、

還元雰囲気の前記型内において、前記無機粒子と、前記金属粒子と、前記金属酸化物粒子とを含む収容物を、前記金属粒子の融点よりも低い温度に加熱することによって前記金属酸化物粒子から酸素を放出させる工程と、

前記金属酸化物粒子から放出された酸素を前記型の外に排出する工程と、

前記型内において、前記金属粒子の融点よりも高い温度に前記収容物を加熱することによって前記金属粒子を溶融させる工程と、

前記金属粒子の溶融物から放出された酸素を前記金属酸化物粒子に吸収させる工程と、

前記型の冷却後、前記無機粒子と、前記無機粒子を結合しているマトリックス金属とを含む複合材料を回収する工程と、を含む、複合材料の製造方法。

[請求項2]

ダイヤモンド、窒化ホウ素、グラファイト、 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 MgB_2 、 Mg_3N_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Mg_2Si 、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、 TiC 、 WC 及び TaC からなる群から選ばれる材料で構成された少なくとも一種の無機粒子と、金属粒子と、酸素欠陥を有する金属酸化物粒子とを少なくとも含む収容物が充填された型内において、前記金属粒子の融点よりも高い温度に前記収容物を加熱することによって前記金属粒子を溶融させる工程と、

前記金属粒子の溶融物から放出された酸素を前記金属酸化物粒子に吸収させる工程と、

前記型の冷却後、前記無機粒子と、前記無機粒子を結合しているマトリックス金属とを含む複合材料を回収する工程と、
を含む、複合材料の製造方法。

[請求項3] 前記無機粒子がダイヤモンド粒子である、請求項1又は2に記載の複合材料の製造方法。

[請求項4] 前記ダイヤモンド粒子は、当該ダイヤモンド粒子の最外層を構成する被覆層を備える、請求項3に記載の複合材料の製造方法。

[請求項5] 前記被覆層がチタンコート層である、請求項4に記載の複合材料の製造方法。

[請求項6] 前記型内に充填された前記収容物は、第一の層と、前記第一の層の上に形成された第二の層とを含み、

前記第一の層が前記無機粒子を含み、前記第二の層が前記金属粒子と前記金属酸化物粒子とを含む、請求項1又は2に記載の複合材料の製造方法。

[請求項7] 前記金属粒子を溶融させる工程において、前記金属粒子の溶融物が前記第一の層に浸入する際、前記金属酸化物粒子の少なくとも一部が前記第一の層の上に残存する、請求項6に記載の複合材料の製造方法。

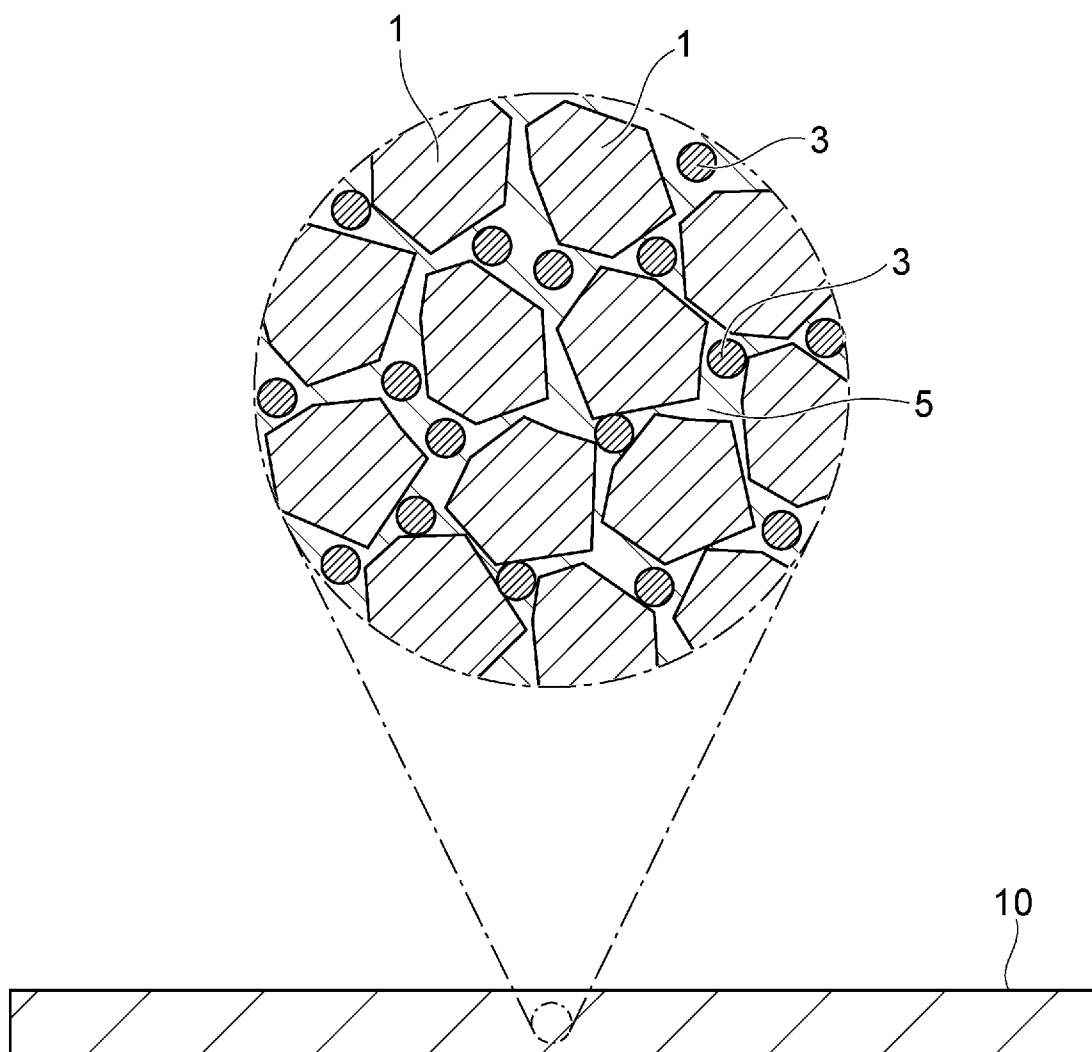
[請求項8] 前記型から回収された前記複合材料の表層部に残存している前記金属酸化物粒子の少なくとも一部を除去する工程を更に含む、請求項7に記載の複合材料の製造方法。

[請求項9] ダイヤモンド粒子及び窒化ホウ素粒子からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機粒子と、前記無機粒子を結合しているマトリックス金属と、金属酸化物粒子とを含む複合材料であって、

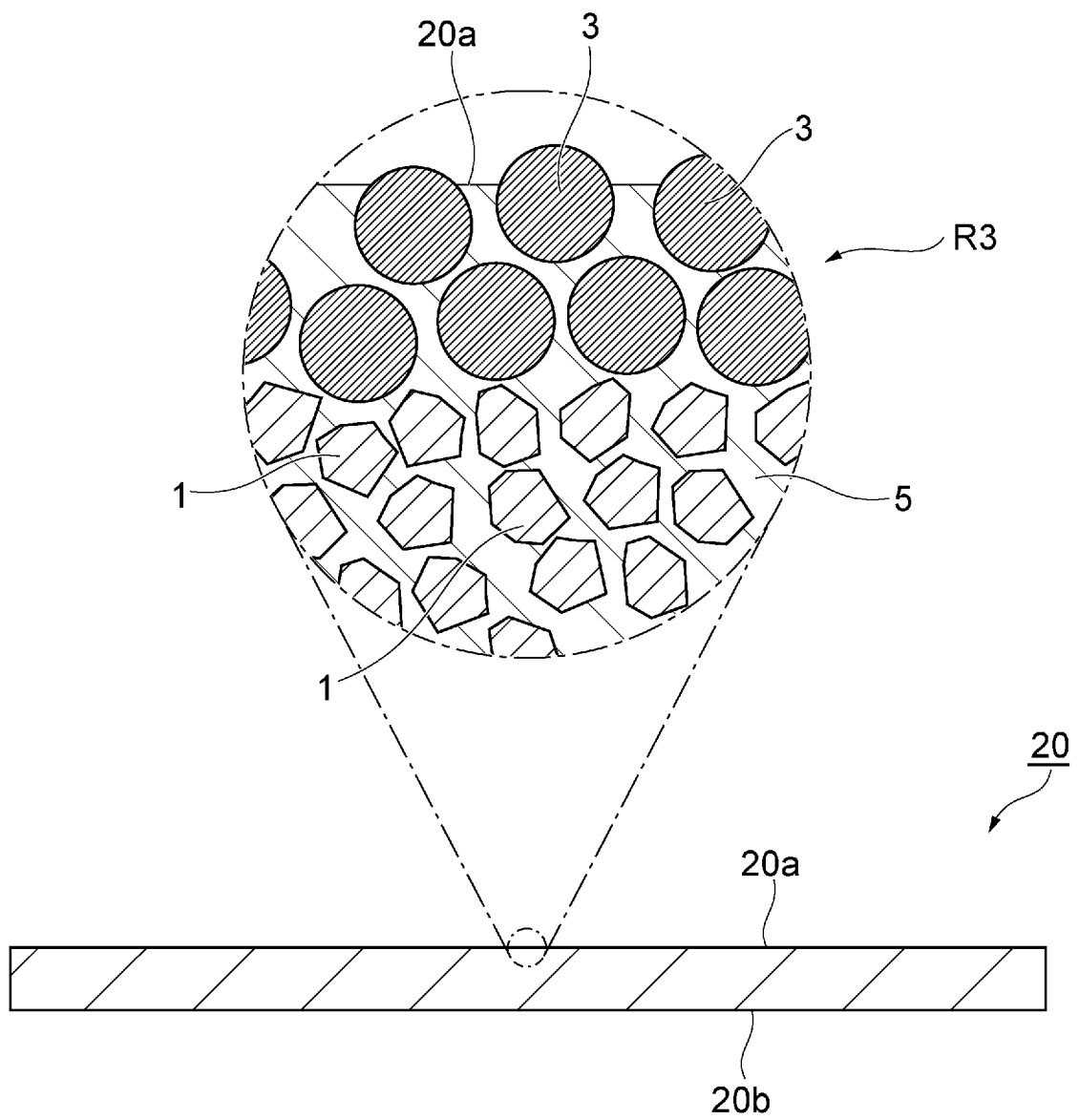
酸素含有量が0.1質量%よりも多く且つ室温における熱伝導率が300W/m・K以上である、複合材料。

- [請求項10] 前記金属酸化物粒子が酸化チタン粒子、酸化セリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子及び酸化ニオブ粒子からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項9に記載の複合材料。
- [請求項11] 前記金属酸化物粒子がペロブスカイト型酸化物粒子である、請求項9に記載の複合材料。

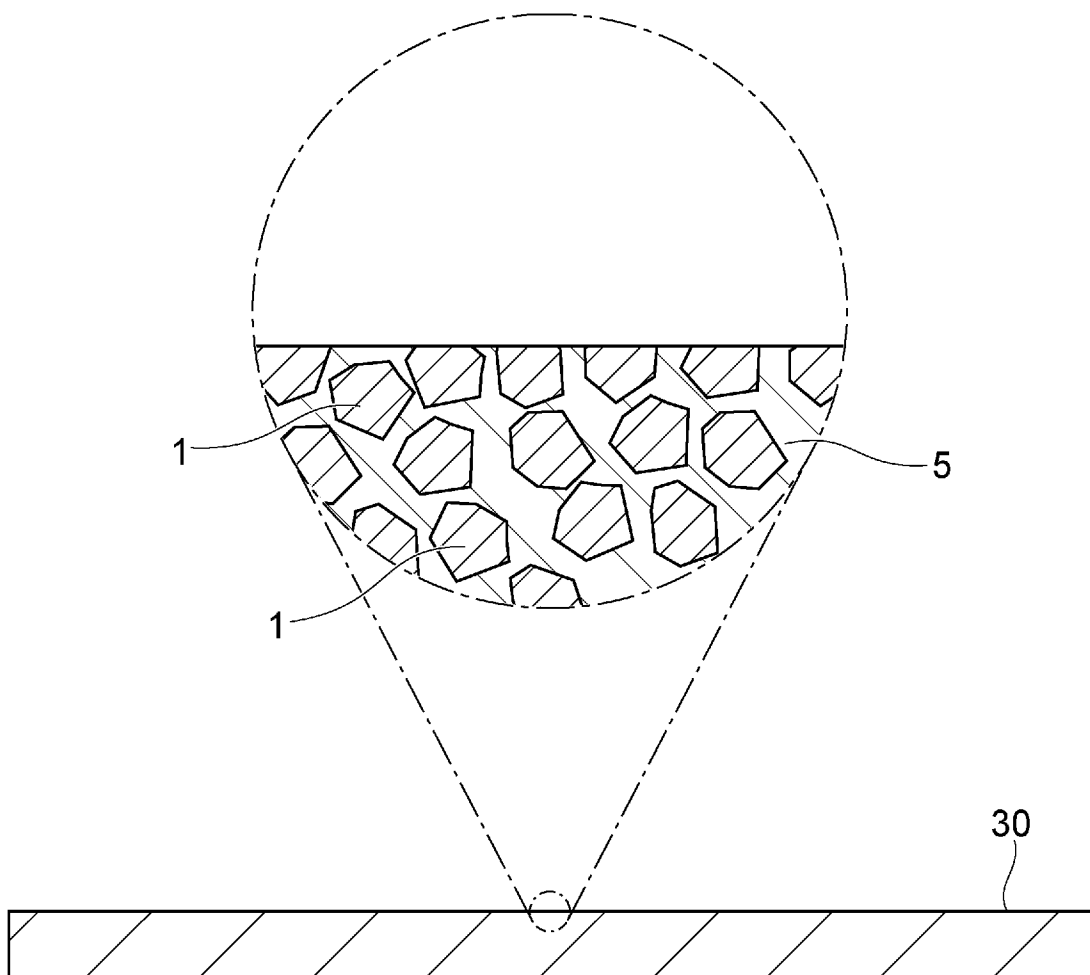
[図1]



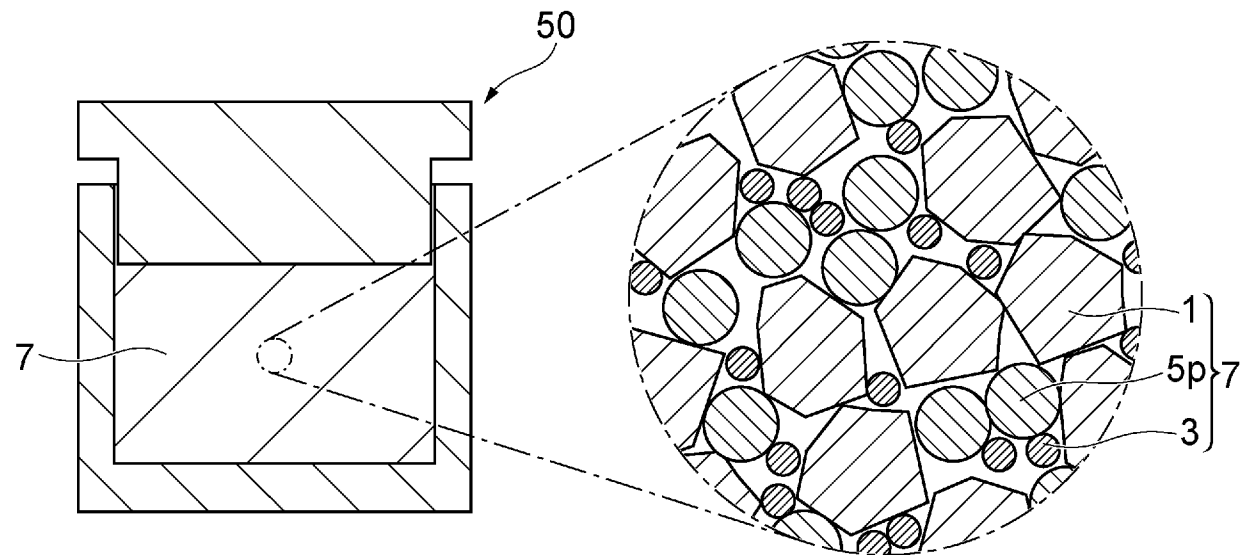
[図2]



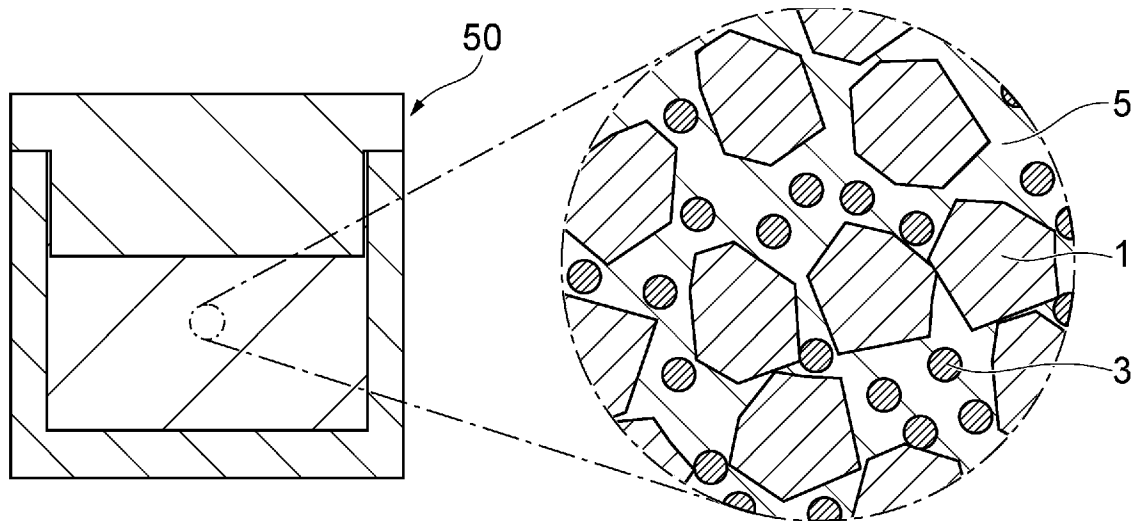
[図3]



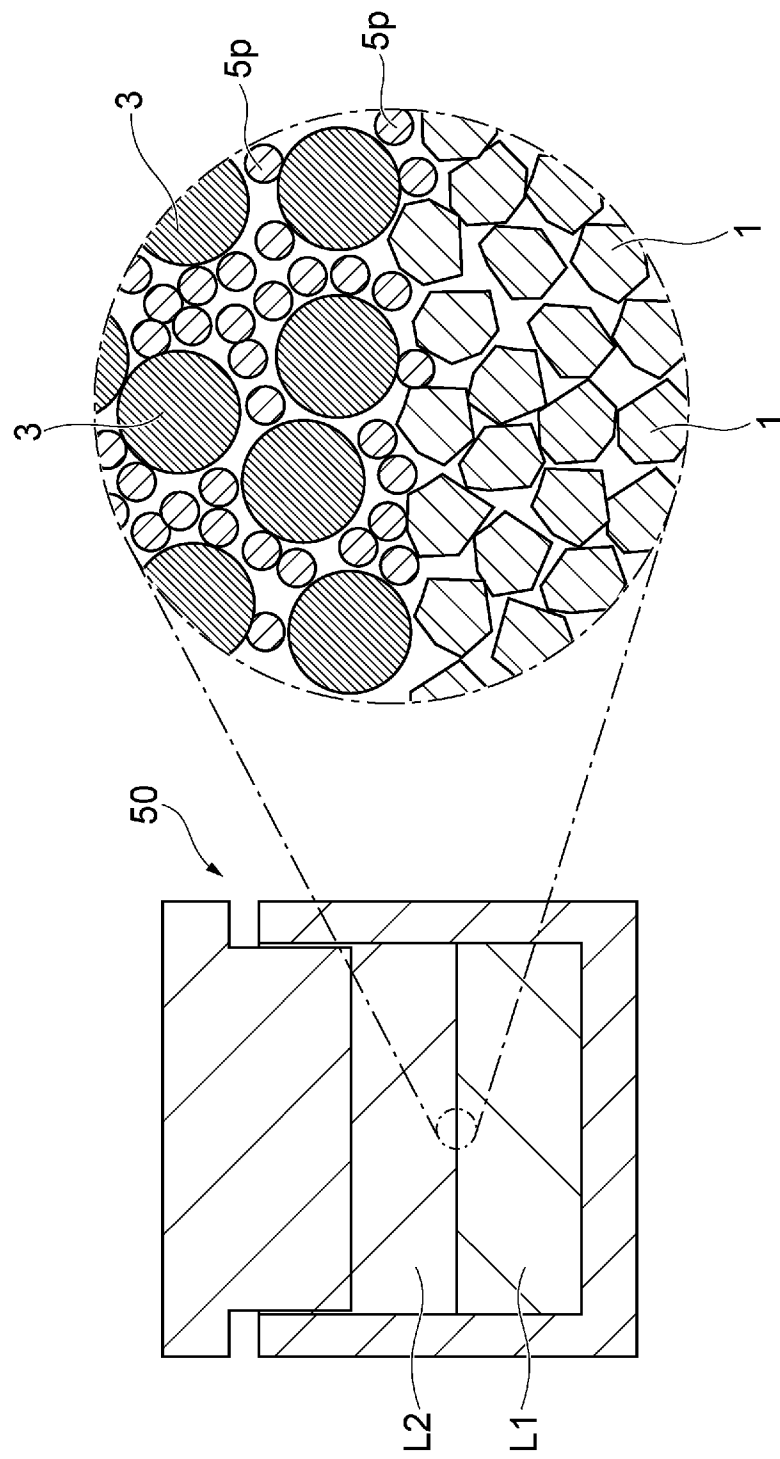
[図4A]



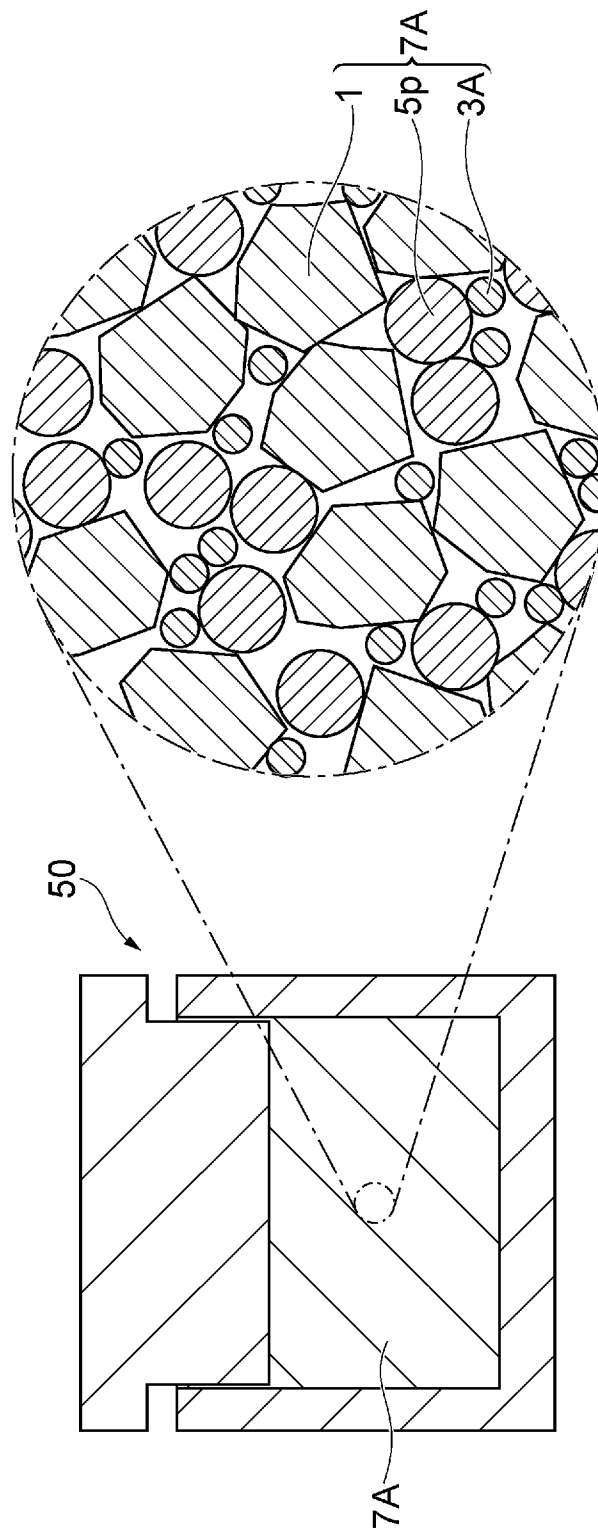
[図4B]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C22C 1/05</i> (2023.01)i; <i>C22C 1/10</i> (2023.01)i; <i>C22C 5/08</i> (2006.01)i; <i>C22C 26/00</i> (2006.01)i FI: C22C1/05 P; C22C26/00 Z; C22C1/10 E; C22C5/08 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) C22C1/05; C22C1/10; C22C5/08; C22C26/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/035795 A1 (ALLIED MATERIAL CORP.) 10 March 2016 (2016-03-10)	1
Y	all pages, all drawings paragraph [0012]	2-11
A	JP 9-87035 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP.) 31 March 1997 (1997-03-31)	1
Y	all pages, all drawings paragraphs [0017]-[0022]	2-11
A	WO 2020/090213 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 07 May 2020 (2020-05-07)	1
Y	all pages, all drawings paragraphs [0017]-[0046]	2-11
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 06 March 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/000613

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/035795	A1	10 March 2016	US 2017/0145280 A1 paragraphs [0017]-[0022]	
JP	9-87035	A	31 March 1997	(Family: none)	
WO	2020/090213	A1	07 May 2020	US 2021/0398877 A1 paragraphs [0012]-[0044]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C22C 1/05(2023.01)i; C22C 1/10(2023.01)i; C22C 5/08(2006.01)i; C22C 26/00(2006.01)i

FI: C22C1/05 P; C22C26/00 Z; C22C1/10 E; C22C5/08

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））

C22C1/05; C22C1/10; C22C5/08; C22C26/00

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/035795 A1（株式会社アプライドマテリアル）10.03.2016（2016 - 03 - 10）	1
Y	全頁全図 段落 [0012]	2-11
A	JP 9-87035 A（秩父小野田株式会社）31.03.1997（1997 - 03 - 31）	1
Y	全頁全図 段落 [0017] 乃至段落 [0022]	2-11
A	WO 2020/090213 A1（住友電気工業株式会社）07.05.2020（2020 - 05 - 07）	1
Y	全頁全図 段落 [0017] 乃至段落 [0046]	2-11

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

06.03.2024

国際調査報告の発送日

19.03.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

田代 吉成 4E 9448

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/000613

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2016/035795	A1	10.03.2016	US 2017/0145280 A1 段落 [0 0 1 7] 乃至 [0 0 2 2]	
JP	9-87035	A	31.03.1997	(ファミリーなし)	
WO	2020/090213	A1	07.05.2020	US 2021/0398877 A1 段落 [0 0 1 2] 乃至段落 [0 0 4 4]	