

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-2000

(P2020-2000A)

(43) 公開日 令和2年1月9日 (2020.1.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/45 (2006.01)	C O 1 B 25/45	4 J 0 0 2
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00	
C O 8 K 3/32 (2006.01)	C O 8 K 3/32	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2018-207953 (P2018-207953)	(71) 出願人	000230593
(22) 出願日	平成30年11月5日 (2018.11.5)		日本化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2018-120473 (P2018-120473)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(32) 優先日	平成30年6月26日 (2018.6.26)	(74) 代理人	110002538
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		特許業務法人あしたば国際特許事務所
		(72) 発明者	深沢 純也
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内
		(72) 発明者	畠 透
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内
		Fターム (参考)	4J002 AC001 BB001 BB031 BB121 BC031
			BD041 BG041 BN151 CC131 CD001
			CF061 CG001 CL001 CM041 CN011
			CP031 DH006 FD206 GQ00

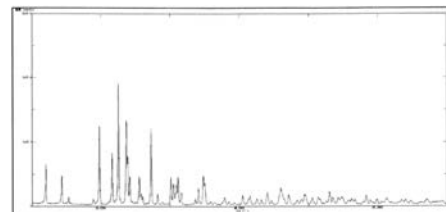
(54) 【発明の名称】 負熱膨張材、その製造方法及び複合材料

(57) 【要約】

【解決課題】 種々の熱膨張係数を有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなる負熱膨張材、及びその工業的に有利な製造方法を提供すること。

【解決手段】 A 1 原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなり、熱膨張係数が -2.0×10^{-6} ~ $-3.3 \times 10^{-6} / K$ であることを特徴とする負熱膨張材。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A l 原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなり、熱膨張係数が $-2.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6} / K$ であることを特徴とする負熱膨張材。

【請求項 2】

負熱膨張材中の A l 原子の含有量が 100～6000 質量 p p m であることを特徴とする請求項 1 記載の負熱膨張材。

【請求項 3】

M g、Z n、C u、F e、C r、M n、N i、V、L i、B、N a、K、F、C l、B r、I、C a、S r、B a、T i、H f、N b、S b、T e、G a、G e、L a、C e、N d、S m、E u、T b、D y 及び H o からなる群から選ばれる 1 種以上の副成分元素を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 いずれか 1 項記載の負熱膨張材。

10

【請求項 4】

B E T 比表面積が、 $0.1 \sim 30 m^2 / g$ であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の負熱膨張材。

【請求項 5】

平均粒子径が、 $0.1 \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項記載の負熱膨張材。

【請求項 6】

W 源と、Z r 源と、P 源と、A l 源と、を混合して、W 源と、Z r 源と、P 源と、A l 源と、を含有するスラリーを調製する第 1 工程と、該スラリーを噴霧乾燥して反応前駆体を得る第 2 工程と、該反応前駆体を焼成して A l 含有リン酸タングステン酸ジルコニウムを得る第 3 工程と、を有する負熱膨張材の製造方法において、

20

該第 1 工程において、A l 原子の含有量が、該第 3 工程を行い得られる A l 含有リン酸タングステン酸ジルコニウムに対して 100～6000 質量 p p m となるように、該スラリーに A l 源を混合すること、を特徴とする負熱膨張材の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 工程において、前記スラリーに、更に、M g、Z n、C u、F e、C r、M n、N i、V、L i、B、N a、K、F、C l、B r、I、C a、S r、B a、T i、H f、N b、S b、T e、G a、G e、L a、C e、N d、S m、E u、T b、D y 及び H o からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の副成分元素を有する化合物の 1 種又は 2 種以上を混合することを特徴とする請求項 6 記載の負熱膨張材の製造方法。

30

【請求項 8】

前記 A l 源が、硝酸アルミニウムであることを特徴とする請求項 6 又は 7 いずれか 1 項記載の負熱膨張材の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1～5 いずれか 1 項記載の負熱膨張材と正熱膨張材とを含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 10】

前記正熱膨張材が、金属、合金、ガラス、セラミックス、ゴム及び樹脂から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 9 記載の複合材料。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、温度上昇に対して収縮する負熱膨張材、その製造方法及び該負熱膨張材を含む複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

多くの物質は温度が上昇すると、熱膨張によって長さや体積が増大する。これに対して、温めると逆に体積が小さくなる負の熱膨張を示す材料（以下「負熱膨張材」ということ

50

もある。)も知られている。負の熱膨張を示す材料は、他の材料とともに用いて、温度変化による材料の熱膨張の変化を抑制することができることが知られている。

【0003】

負の熱膨張を示す材料としては、例えば、 β -ユークリプタイト、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8)、リン酸タングステン酸ジルコニウム ($Zr_2WO_4(PO_4)_2$)、 $Zn_xCd_{1-x}(CN)_2$ 、マンガ窒化物、ビスマス・ニッケル・鉄酸化物等が知られている。

【0004】

リン酸タングステン酸ジルコニウムの線膨張係数は、 $0 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 $-3.4 \sim -3.0 \text{ ppm/K}$ であり負熱膨張性が大きく、正の熱膨張を示す材料(以下「正熱膨張材」ということもある。)と併用することで、低熱膨張の材料を製造することができる(例えば、特許文献1~2及び非特許文献1参照)。

10

【0005】

本発明者らも、先に負熱膨張材として有用なリン酸タングステン酸ジルコニウムを提案した(特許文献3~4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-35840号公報

【特許文献2】特開2015-10006号公報

20

【特許文献3】特開2015-199000号公報

【特許文献4】特許第6190023号公報

【特許文献5】特許第6105140号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Materials Research Bulletin、44(2009)、2045-2049.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

30

負熱膨張材は正熱膨張材と併用して用いられるが、併用する正熱膨張材との相性や用途等から、種々の熱膨張係数を有する負熱膨張材の開発が要望されている。

【0009】

従って、本発明は、種々の熱膨張係数を有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなる負熱膨張材、その工業的に有利な製造方法及び該負熱膨張材を含む複合材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、発明者らは、上記実情に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、リン酸タングステン酸ジルコニウムに、例えば、Mg原子等の副成分元素を含有させると、後述する熱膨張係数が無添加の場合と比べて小さくなる傾向があるが、リン酸タングステン酸ジルコニウムにAl原子を含有させたところ、Mg原子等の副成分元素とは異なり、後述する熱膨張係数が無添加の場合と比べて大きくなる傾向があること、また、Alの含有量により、特定の範囲で熱膨張係数を変化させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0011】

すなわち、本発明(1)は、Al原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなり、熱膨張係数が $-2.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ であることを特徴とする負熱膨張材を提供するものである。

【0012】

50

また、本発明（２）は、負熱膨張材中のＡｌ原子の含有量が１００～６０００質量ｐｐｍであることを特徴とする（１）の負熱膨張材を提供するものである。

【００１３】

また、本発明（３）は、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及びＨｏからなる群から選ばれる１種以上の副成分元素を含有することを特徴とする（１）又は（２）いずれかの負熱膨張材を提供するものである。

【００１４】

また、本発明（４）は、ＢＥＴ比表面積が、 $0.1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする（１）～（３）いずれかの負熱膨張材を提供するものである。

10

【００１５】

また、本発明（５）は、平均粒子径が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする（１）～（４）いずれかの負熱膨張材を提供するものである。

【００１６】

また、本発明（６）は、Ｗ源と、Ｚｒ源と、Ｐ源と、Ａｌ源と、を混合して、Ｗ源と、Ｚｒ源と、Ｐ源と、Ａｌ源と、を含有するスラリーを調製する第１工程と、該スラリーを噴霧乾燥して反応前駆体を得る第２工程と、該反応前駆体を焼成してＡｌ含有リン酸タングステン酸ジルコニウムを得る第３工程と、を有する負熱膨張材の製造方法において、

該第１工程において、Ａｌ原子の含有量が、該第３工程を行い得られるＡｌ含有リン酸タングステン酸ジルコニウムに対して１００～６０００質量ｐｐｍとなるように、該スラリーにＡｌ源を混合すること、を特徴とする負熱膨張材の製造方法を提供するものである。

20

【００１７】

また、本発明（７）は、前記第１工程において、前記スラリーに、更に、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及びＨｏからなる群から選ばれる１種又は２種以上の副成分元素を有する化合物の１種又は２種以上を混合することを特徴とする（６）の負熱膨張材の製造方法を提供するものである。

30

【００１８】

また、本発明（８）は、前記Ａｌ源が、硝酸アルミニウムであることを特徴とする（６）又は（７）いずれかの負熱膨張材の製造方法を提供するものである。

【００１９】

また、本発明（９）は、（１）～（５）いずれかの負熱膨張材と正熱膨張材とを含むことを特徴とする複合材料を提供するものである。

【００２０】

また、本発明（１０）は、前記正熱膨張材が、金属、合金、ガラス、セラミックス、ゴム及び樹脂から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする（９）の複合材料を提供するものである。

40

【発明の効果】

【００２１】

本発明によれば、熱膨張係数が $-2.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ である種々の熱膨張係数を有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなる負熱膨張材を提供することができる。また、本発明の製造方法によれば工業的に有利な方法で該負熱膨張材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】実施例１で得られた負熱膨張材のＸ線回折図。

【図２】実施例１で得られた負熱膨張材のＳＥＭ写真。

50

【発明を実施するための形態】

【0023】

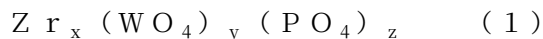
本発明に係る負熱膨張材は、Al原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなり、熱膨張係数が $-2.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ であることを特徴とする負熱膨張材である。

【0024】

本発明の負熱膨張材は、リン酸タングステン酸ジルコニウムに、Al原子を含有させてなるものである。そして、本発明の負熱膨張材では、Al原子は、リン酸タングステン酸ジルコニウムに固溶して存在している。

【0025】

本発明の負熱膨張材に係るリン酸タングステン酸ジルコニウム、すなわち、Al原子を含有させるリン酸タングステン酸ジルコニウムは、基本的に下記一般式(1)で表される。



(式中、xは、 $1.7 \leq x \leq 2.3$ 、好ましくは $1.8 \leq x \leq 2.1$ であり、yは、 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 、好ましくは $0.9 \leq y \leq 1.1$ であり、zは、 $1.7 \leq z \leq 2.3$ 、好ましくは $1.8 \leq z \leq 2.1$ である。)

【0026】

本発明の負熱膨張材中のAl原子の含有量は、負熱膨張材全体、すなわち、Al原子を含有し、必要に応じて、副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムに対して、100～6000質量ppm、好ましくは1000～5000質量ppm、特に好ましくは1500～5000質量ppmである。本発明の負熱膨張材では、Al原子の含有量が増えるに従って、熱膨張係数が大きくなる傾向がある。本発明の負熱膨張材において、Al原子の含有量が、上記範囲未満だと、Al原子の添加効果が不足し、一方、上記範囲を超えると、実用的な範囲の熱膨張係数でなくなり、負熱膨張の特性が損なわれる。本発明では、負熱膨張材に、良好な負熱膨張特性を持たせる観点から、Al原子の含有量は、負熱膨張材全体に対して100～6000質量ppm、好ましくは1000～5000質量ppm、特に好ましくは1500～5000質量ppmとする。なお、本発明において、上記Al原子の含有量は、負熱膨張材が副成分元素を含有しない場合は、Al原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムに対する含有割合を指し、また、負熱膨張材が副成分元素を含有する場合は、Al原子及び副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムに対する含有割合を指す。

【0027】

本発明の負熱膨張材に係るリン酸タングステン酸ジルコニウムは、正熱膨張材に対する分散性や充填性を向上させることを目的として、副成分元素を含有することができる。副成分元素としては、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及びHoが挙げられ、これらの副成分元素は、1種であっても、2種以上であってもよい。これらの副成分元素のうち、Mg及び/又はVが、正熱膨張材に対する分散性や充填特性が高くなる点で好ましく、Mgが、Alとの相性がよい点で特に好ましい。なお、副成分元素とは、Al原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムに500ppm以上含有されているAl、Zr、W、P及びO以外の全ての元素を示す。

【0028】

本発明の負熱膨張材が、副成分元素を含有する場合、本発明の負熱膨張材中の副成分元素の合計含有量は、負熱膨張材全体、すなわち、Al原子及び副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムに対して、好ましくは0.1～3質量%、特に好ましくは0.2～2質量%である。本発明の負熱膨張材中の副成分元素の含有量が、上記範囲にあることにより、優れた負熱膨張性を有し、分散性及び充填性に優れたものになる。なお、本発明の負熱膨張材中の副成分元素の合計含有量は、本発明の負熱膨張材が副成分元素を

10

20

30

40

50

1 種のみ含有する場合は、その 1 種の副成分元素の含有量を示し、また、本発明の負熱膨張材が、2 種以上の副成分元素を含有する場合は、それら 2 種以上の副成分元素の含有量の合計量を示す。

【0029】

本発明の負熱膨張材は、リン酸タングステン酸ジルコニウムからなる負熱膨張材であり、熱膨張係数に特徴がある。なお、本発明において、熱膨張係数は、以下の手順により求められる。まず、負熱膨張材試料 0.5 g とバインダー樹脂 0.05 g とを混合し、3 mm × 20 mm の金型に全量充填し、次いで、バンドプレスを用いて 2 t の圧力で成形して成形体を作成する。この成形体を電気炉中 1100 °C で 2 時間大気雰囲気中で焼成して、セラミック成形体を得る。得られるセラミック成形体を、熱機械測定装置を用いて、窒素雰囲気中で、荷重 10 g、温度 50 ~ 250 °C として、熱膨張係数を測定する。熱機械測定装置としては、例えば、NETZSCH JAPAN 製 TMA400SE を用いることができる。

10

【0030】

本発明の負熱膨張材の熱膨張係数は、 $-2.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6} / K$ 、好ましくは $-2.2 \times 10^{-6} \sim -3.1 \times 10^{-6} / K$ 、特に好ましくは $-2.2 \times 10^{-6} \sim -3.0 \times 10^{-6} / K$ である。従来のリン酸タングステン酸ジルコニウム及び副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムからなる負熱膨張材は、熱膨張係数が概ね $-3.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6} / K$ となるが、本発明の負熱膨張材は、Al 原子の含有量により、従来のリン酸タングステン酸ジルコニウム及び副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムの熱膨張係数が、上記範囲で調整されている。

20

【0031】

本発明の負熱膨張材の BET 比表面積は、特に制限されないが、好ましくは $0.1 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。負熱膨張材の BET 比表面積が、上記範囲にあることにより、負熱膨張材を樹脂やガラス等のフィラーとして用いる際に、取扱いが容易になる。

【0032】

本発明の負熱膨張材の平均粒子径は、特に制限されないが、走査型電子顕微鏡観察法により求められる平均粒子径で、好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。負熱膨張材の平均粒子径が上記範囲にあることにより、負熱膨張材を樹脂やガラス等のフィラーとして用いる際に、取扱いが容易になる。

30

【0033】

本発明の負熱膨張材の粒子形状は、特に制限されず、例えば、球状、粒状、板状、鱗片状、ウィスカー状、棒状、フィラメント状、破碎状であってもよい。

【0034】

本発明の負熱膨張材は、以下に述べる本発明のリン酸タングステン酸ジルコニウムの製造方法により、好適に製造される。

【0035】

本発明のリン酸タングステン酸ジルコニウムの製造方法は、W 源と、Zr 源と、P 源と、Al 源と、を混合して、W 源と、Zr 源と、P 源と、Al 源と、を含有するスラリーを調製する第 1 工程と、該スラリーを噴霧乾燥して反応前駆体を得る第 2 工程と、該反応前駆体を焼成して Al 含有リン酸タングステン酸ジルコニウムを得る第 3 工程と、を有する負熱膨張材の製造方法において、該第 1 工程において、Al 原子の含有量が、該第 3 工程を行い得られる Al 含有リン酸タングステン酸ジルコニウムに対して 100 ~ 6000 質量 ppm となるように、該スラリーに Al 源を混合すること、を特徴とする負熱膨張材の製造方法である。

40

【0036】

本発明のリン酸タングステン酸ジルコニウムの製造方法は、W 源と、Zr 源と、P 源と、Al 源と、を混合して、W 源と、Zr 源と、P 源と、Al 源と、を含有するスラリーを調製する第 1 工程と、スラリーを噴霧乾燥して反応前駆体を得る第 2 工程と、反応前駆体

50

を焼成してA l 含有リン酸タングステン酸ジルコニウムを得る第3工程と、を有する。

【0037】

本発明のリン酸タングステン酸ジルコニウムの製造方法に係る第1工程は、W源と、Zr源と、P源と、A l 源と、を混合して、W源と、Zr源と、P源と、A l 源と、を含有する水性スラリーを調製する工程である。つまり、第1工程では、W源、Zr源、P源及びA l 源を水溶媒に分散させて、W源、Zr源、P源及びA l 源が水溶媒に分散している水性スラリーを調製する。

【0038】

第1工程に係るW源は、W原子を有する化合物である。W源としては、水に対して不溶性ないし難溶性の化合物が好ましく、例えば、三酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム、塩化タングステン等が挙げられる。

10

【0039】

第1工程に係るZr源は、Zr原子を有する化合物である。Zr源としては、水酸化ジルコニウム及び／又は炭酸ジルコニウム等が挙げられる。炭酸ジルコニウムは、塩基性塩であってもよく、アンモニアやナトリウム、カリウムなどの復塩であってもよい。

【0040】

第1工程に係るP源は、P原子を有する化合物である。P源としては、リン酸が好ましい。

【0041】

第1工程に係るA l 源は、A l 原子を有する化合物である。A l 源としては、例えば、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、重リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム等が挙げられ、これらのうち硝酸アルミニウムが、安価で工業的に入手が容易であり、また、良好な負熱膨張特性を有する負熱膨張材が得られ易い点で好ましい。

20

【0042】

第1工程におけるスラリーの調製方法は、各原料が均一に分散したスラリーが得られれば、特に制限はないが、先にW源が均一に分散した水性スラリーを調製し、これにP源及びZr源を混合し、次いでA l 源を混合することが、各原料が均一に分散した水性スラリーを調製し易い点で好ましい。また、スラリーの調製において、必要により、スラリーをメディアミルで湿式粉碎処理することができる。メディアミルとしては、ビーズミル、ボールミル、ペイントシェーカー、アトライタ及びサンドミルが好ましい。湿式粉碎処理の運転条件やビーズの種類及び大きさは、装置サイズや処理量に応じて適切に選択される。

30

【0043】

第1工程におけるスラリーの調製において、メディアミルを用いる湿式粉碎処理を一層効率的に行う観点から、スラリーに、分散剤を混合してもよい。スラリーに混合させる分散剤としては、各種の界面活性剤、ポリカルボン酸アンモニウム塩等が挙げられる。スラリー中の分散剤の濃度は、分散効果が高くなる点で、好ましくは0.01～10質量%、特に好ましくは0.1～5質量%である。

【0044】

第1工程におけるスラリーの調製において、メディアミルを用いる湿式粉碎処理を行う場合、レーザー回折・散乱法により求められる固形分の平均粒子径が、好ましくは2 μm以下、更に好ましくは1 μm以下、特に好ましくは0.1 μm以上0.5 μm以下となるまで、湿式粉碎処理を行う。固形分の平均粒子径が上記範囲となるまで、湿式粉碎処理を行うことが、反応性に一層優れた反応前駆体を得られる点で好ましい。

40

【0045】

第1工程におけるスラリーへのP源の混合量については、スラリー中のW源のW原子に対するP源のP原子の原子換算のモル比(P/W)が、好ましくは1.7～2.3、特に好ましくは1.9～2.1である。スラリー中のW源のW原子に対するP源のP原子の原子換算のモル比(P/W)が上記範囲にあることが、反応性に優れた反応前駆体を得られる点で好ましい。

【0046】

50

第1工程におけるスラリーへのZr源の混合量については、スラリー中のW源のW原子に対するZr源のZr原子の原子換算のモル比（Zr/W）が、好ましくは1.7～2.3、特に好ましくは1.9～2.1である。スラリー中のW源のW原子に対するZr源のZr原子の原子換算のモル比（Zr/W）が上記範囲にあることが、反応性に優れた反応前駆体が得られる点で好ましい。

【0047】

第1工程では、Al原子の含有量が、第3工程を経て得られるAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムに対して、100～6000質量ppm、好ましくは1000～5000ppm、特に好ましくは1500～5000質量ppmとなるように、スラリーにAl源を混合する。本発明では、リン酸タングステン酸ジルコニウム中のAl原子の含有量が増えるに従って、負熱膨張材の熱膨張係数が大きくなる傾向がある。スラリー中のAl原子の含有量が、上記範囲未満だと、負熱膨張材へのAl原子の添加効果が不足し、また、上記範囲を超えると、負熱膨張材が実用的な範囲の熱膨張係数でなくなり、負熱膨張の特性が損なわれる。なお、本発明では、第3工程を経て得られるAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムとは、負熱膨張材に副成分元素を含有させない場合は、第3工程を経て得られるAl原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムであり、負熱膨張材に副成分元素を含有させる場合は、Al原子及び副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムである。また、第3工程を経て得られるAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムの生成量は、第1工程においてスラリーに混合するW源と、Zr源と、P源と、Al源と、必要に応じて混合される副成分元素を有する化合物の混合量から算出される。

【0048】

スラリー濃度、すなわち、スラリー中の固形分含有量は、好ましくは5～50質量%、特に好ましくは10～30質量%である。スラリー濃度が上記範囲にあることにより、操作性と取扱いが容易な粘度となる。

【0049】

第1工程の形態例としては、P源としてリン酸を用い、Zr源として水酸化ジルコニウム及び炭酸ジルコニウムを用いることにより、リン酸とZr源がスラリー中で反応し、W源と、P及びZrを含む無定形の化合物が均一分散した中間スラリー（A）を得、次いで、この中間スラリー（A）にAl源を混合することによりスラリー（1）を得る第1工程（1）が挙げられる。第1工程（1）を行い得られるスラリー（1）を第2工程に用いることが、優れた反応性を有する反応前駆体が得られる点で好ましい。

【0050】

第1工程（1）の中間スラリー（A）の調製において、リン酸とZr源とを反応させる温度は、好ましくは5～100℃、特に好ましくは20～90℃であり、リン酸とZr源とを反応させる時間は、0.5時間以上が好ましい。

【0051】

また、中間スラリー（A）の調製において、中間スラリー（A）を、更にメディアミルで湿式粉碎処理することが、更に均一性を高め、反応性が高い反応前駆体が得られる点で好ましい。メディアミルとしては、ビーズミル、ボールミル、ペイントシェーカー、アトライタ及びサンドミルが好ましい。湿式粉碎処理の運転条件やビーズの種類及び大きさは、装置サイズや処理量に応じて適切に選択される。

【0052】

第1工程（1）では、次いで、中間スラリー（A）に、Al源を混合して、必要により、攪拌等の混合処理を施して、スラリーにAl源を分散させて、スラリー（1）を得る。

【0053】

第1工程では、第1工程が完了するまでの間に、スラリーに、更に、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及びHoからなる群から選ばれる1種又は2種以上の副成分元素を有する化合

物の1種又は2種以上を混合することができる。

【0054】

副成分元素としては、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及びHo等が挙げられる。そして、副成分元素を有する化合物としては、副成分元素を有する酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、アンモニウム塩、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物等が挙げられる。副成分元素を有する化合物は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0055】

第1工程において、スラリーに副成分元素を有する化合物を混合する場合に、スラリーへの副成分元素を有する化合物の混合量であるが、副成分元素の原子換算の含有量が、第3工程を経て得られるAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウム、すなわち、Al原子及び副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムに対して、好ましくは0.1～3質量%、特に好ましくは0.2～2質量%となるように、スラリーに副成分元素を有する化合物を混合する。スラリーへの副成分元素を有する化合物の混合量が、上記範囲にあることが、負熱膨張材が優れた負熱膨張性を有し、分散性及び充填性に優れたものになる点で好ましい。

【0056】

本発明の負熱膨張材の製造方法に係る第2工程は、第1工程で得られるスラリーを噴霧乾燥して反応前駆体を得る工程である。

【0057】

噴霧乾燥により乾燥処理を行うと原料粒子が密に詰まった状態の造粒物が得られることから、より一層X線回折的には単相のAl原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムが得られ易くなる。

【0058】

噴霧乾燥法においては、所定手段によりスラリーを霧化し、それによって生じた微細な液滴を乾燥させることで反応前駆体を得る。スラリーの霧化には、例えば、回転円盤を用いる方法と、圧力ノズルを用いる方法がある。第2工程においてはいずれの方法も用いることができる。

【0059】

噴霧乾燥法において、霧化された液滴の大きさは特に限定されないが、1～40μmが好ましく、5～30μmが特に好ましい。噴霧乾燥装置へのスラリーの供給量は、この観点を考慮して決定することが好ましい。

【0060】

なお、噴霧乾燥装置において乾燥のために用いる熱風の温度は、100～270℃、好ましくは150～230℃であることが、粉体の吸湿を防ぎ粉体の回収が容易になることから好ましい。

【0061】

第2工程で得られる反応前駆体は、リン酸タングステン酸ジルコニウムを生成する原料成分のW、P及びZrと、Alと、更には必要により含有させた副成分元素と、を含有する造粒粒子である。反応前駆体は、少なくともリン酸とW源とがスラリー中で反応して生成されるPとZrを含む無定形の化合物を含むものであることが、反応性の優れた反応前駆体となる点で好ましい。なお、P源としてリン酸を用い、Zr源として水酸化ジルコニウム及び炭酸ジルコニウムを用いる場合には、リン酸とZr源が反応し、PとZrを含む無定形の化合物が生成することは知られている（例えば、特許第6105140号公報、特許第6190023号公報等参照）。

【0062】

第3工程は、反応前駆体を焼成することにより、目的とする負熱膨張材を得る工程である。

10

20

30

40

50

【0063】

第3工程において、反応前駆体を焼成する焼成温度は900～1300℃である。反応前駆体の焼成温度が、上記範囲未満だと、未反応の酸化物等が残存し、X線回折的に単相のAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムを得ることが難しくなる傾向があり、また、上記範囲を超えると、粒子同士が固結した状態の塊になり、粉末が得られ難い傾向がある。

【0064】

第3工程において、反応前駆体を焼成する焼成時間は、特に制限されず、X線回折的に単相のAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムが生成するまで十分な時間反応を行う。第3工程においては、多くの場合、焼成時間が、1時間以上、好ましくは2～20時間で、満足の行く諸物性のAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムが生成する。また、第3工程において、反応前駆体を焼成する焼成雰囲気は、特に制限されず、不活性ガス雰囲気下、真空雰囲気下、酸化性ガス雰囲気下、大気中のいずれであってもよい。

10

【0065】

第3工程では、焼成を1回行ってよいし、所望により複数回行ってよい。或いは、第3工程では、粉体特性を均一にする目的で、一度焼成したものを粉碎し、次いで再度、焼成を行ってもよい。

【0066】

第3工程において、焼成後、適宜冷却し、必要に応じ粉碎、解砕、分級等を行い、目的とするX線回折的に単相のAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムを得る。

20

【0067】

本発明の負熱膨張材の製造方法を行い得られる負熱膨張材は、X線回折的に単相のAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウムである。なお、本発明の負熱膨張材の製造方法を行い得られる負熱膨張材は、副成分元素を有する化合物を用いない場合には、Al原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムであり、副成分元素を有する化合物を用いる場合には、Al原子及び副成分元素を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウムである。

【0068】

以上のようにして、本発明の負熱膨張材の製造方法では、第1工程から第3工程を経て、負熱膨張材を得る。

30

【0069】

本発明の負熱膨張材の製造方法を行い得られる負熱膨張材の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡観察により求められる平均粒子径で、好ましくは0.1～50μm、特に好ましくは0.5～30μmであり、また、負熱膨張材のBET比表面積は、好ましくは0.1～50m²/g、好ましくは0.1～20m²/gである。負熱膨張材の平均粒子径及びBET比表面積が、上記範囲にあることにより、負熱膨張材を樹脂やガラス等へのフィラー用として用いる際に、取り扱いが容易になる点で好ましい。

【0070】

本発明の負熱膨張材の製造方法を行い得られる負熱膨張材の熱膨張係数は、前述した方法で求められる熱膨張係数で、 $-2.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、好ましくは $-2.2 \times 10^{-6} \sim -3.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ である。そして、本発明の負熱膨張材の製造方法では、第1工程で混合するAl源の量を上記範囲で調節することにより、負熱膨張材の熱膨張係数を上記範囲に調節することができる。

40

【0071】

本発明の負熱膨張材は、粉体又はペーストとして用いられる。本発明の負熱膨張材をペーストとして用いる場合には、粘性の低い液状樹脂と混合し、ペーストの状態、本発明の負熱膨張材を用いることができる。あるいは、本発明の負熱膨張材を、粘性の低い液状樹脂に分散させ、更に必要により、バインダー、フラックス材及び分散剤等を含有させて、ペーストの状態、本発明の負熱膨張材を用いても良い。

【0072】

50

また、本発明の負熱膨張材の樹脂やゴム等への分散性を改良する目的で、本発明の負熱膨張材をシランカップリン剤で表面処理して用いることができる。

【0073】

本発明の負熱膨張材を、正熱膨張材と併用して、複合材料として用いることができる。

【0074】

本発明の複合材料は、上記本発明の負熱膨張材と正熱膨張材とを含むことを特徴とする複合材料である。

【0075】

本発明の複合材料において、本発明の負熱膨張材と併用する正熱膨張材としては、各種有機化合物又は無機化合物が用いられる。正熱膨張材として用いられる有機化合物または無機化合物としては、特に限定されない。正熱膨張材として用いられる有機化合物としては、例えば、ゴム、ポリオレフィン、ポリシクロオレフィン、ポリスチレン、ABS、ポリアクリレート、ポリフェニレンスルファイド、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）およびポリ塩化ビニル樹脂などが挙げられる。また、正熱膨張材として用いられる無機化合物としては、例えば、二酸化ケイ素、グラファイト、サファイア、各種のガラス材料、コンクリート材料、各種のセラミック材料などが挙げられる。これらのうち、正熱膨張材が、金属、合金、ガラス、セラミックス、ゴム及び樹脂から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0076】

本発明の複合材料における本発明の負熱膨張材の含有量としては、当該分野において一般的な含有量が採用される。本発明の複合材料の用途や要求性能に応じて、本発明の負熱膨張材の含有量が選択される。

【0077】

本発明の複合材料においては、本発明の負熱膨張材と他の化合物との配合比率を適宜選択することによって、負熱膨張率、零熱膨張率又は低熱膨張率を実現することが可能である。本発明の負熱膨張材では、リン酸タングステン酸ジルコニウムにAl原子を含有させることにより、熱膨張係数を $-2.0 \times 10^{-6} \sim -3.3 \times 10^{-6} / K$ と広範囲で調節が可能であるので、本発明の負熱膨張材を用いる本発明の複合材料は、本発明の負熱膨張材の含有量及び正熱膨張材の種類を選択することにより、熱膨張率の調節が容易となる。

【0078】

本発明の複合材料は、特に、封着材料、電子部品の封止材料等として好適に用いられる。

【実施例】

【0079】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0080】

（実施例1）

<第1工程>

市販の三酸化タングステン（ WO_3 ；平均粒子径 $1.2 \mu m$ ）15質量部をビーカーに入れ、更に純水150質量部を添加して、室温（ $25^\circ C$ ）で60分間攪拌して、三酸化タングステンを含む9質量%スラリーを調製した。次いで、このスラリーに水酸化ジルコニウムと85質量%リン酸水溶液と水酸化マグネシウムとを、スラリー中のZr：W：Pのモル比が2：1：2となるように添加し、更に水酸化マグネシウムを0.35質量部添加して、室温（ $25^\circ C$ ）で60分間攪拌した。

次いで、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を1.3質量部、仕込み、スラリーを攪拌しながら、直径0.5mmのジルコニアビーズを仕込んだメディア攪拌型ビーズミルに供給し、湿式粉碎を行った。レーザー回折・散乱法により求められる湿式粉碎後の

10

20

30

40

50

スラリー中の固形分の平均粒子径は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

次いで、湿式粉碎後のスラリーに硝酸アルミニウム・9水和物 2.8 質量部を添加して、室温 (25°C) で 60 分間攪拌して、原料スラリーを得た。

<第2工程>

次いで、 220°C に設定したスプレードライヤーに、 2.4 L/h の供給速度でスラリーを供給し、少なくとも P と Zr を含む無定形の化合物を含有する反応前駆体を得た。

<第3工程>

次いで、得られた反応前駆体を 1050°C で 2 時間大気中で焼成反応を行い、白色の焼成品を得た。焼成品を乳鉢で粉碎して Al 原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウム粉末を得、これを負熱膨張材試料とした。

得られた負熱膨張材試料を X 線回折分析したところ、焼成品は単相の $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ であった。

【0081】

(実施例2)

第1工程において、湿式粉碎後のスラリーに添加する硝酸アルミニウム・9水和物を 1.1 質量部とする以外は、実施例1と同様の操作を行い、Al 原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウム粉末を得、これを負熱膨張材試料とした。

得られた負熱膨張材試料を X 線回折分析したところ、焼成品は単相の $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ であった。

【0082】

(実施例3)

第1工程において、湿式粉碎後のスラリーに添加する硝酸アルミニウム・9水和物を 0.84 質量部とする以外は、実施例1と同様の操作を行い、Al 原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウム粉末を得、これを負熱膨張材試料とした。

得られた負熱膨張材試料を X 線回折分析したところ、焼成品は単相の $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ であった。

【0083】

(実施例4)

第1工程において、湿式粉碎後のスラリーに添加する硝酸アルミニウム・9水和物を 0.56 質量部とする以外は、実施例1と同様の操作を行い、Al 原子を含有するリン酸タングステン酸ジルコニウム粉末を得、これを負熱膨張材試料とした。

得られた負熱膨張材試料を X 線回折分析したところ、焼成品は単相の $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ であった。

【0084】

(比較例1)

<第1工程>

市販の三酸化タングステン (WO_3 ; 平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$) 15 質量部をビーカーに入れ、更に純水 150 質量部を添加して、室温 (25°C) で 60 分間攪拌して、三酸化タングステンを含む 9 質量% スラリーを調製した。次いで、このスラリーに水酸化ジルコニウムと 85 質量% リン酸水溶液と水酸化マグネシウムとを、スラリー中の Zr : W : P のモル比が 2 : 1 : 2 となるように添加し、更に水酸化マグネシウムを 0.35 質量部添加して、室温 (25°C) で 60 分間攪拌した。

次いで、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を 1.3 質量部、仕込み、スラリーを攪拌しながら、直径 0.5 mm のジルコニアビーズを仕込んだメディア攪拌型ビーズミルに供給し、湿式粉碎を行った。レーザー回折・散乱法により求められる湿式粉碎後のスラリー中の固形分の平均粒子径は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

<第2工程>

次いで、 220°C に設定したスプレードライヤーに、 2.4 L/h の供給速度でスラリーを供給し、少なくとも P と Zr を含む無定形の化合物を含有する反応前駆体を得た。

<第3工程>

次いで、得られた反応前駆体を1050℃で2時間大気中で焼成反応を行い、白色の焼成品を得た。焼成品を乳鉢で粉砕してリン酸タングステン酸ジルコニウム粉末を得、これを負熱膨張材試料とした。

得られた負熱膨張材試料をX線回折分析したところ、焼成品は単相の $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ であった。

【0085】

(比較例2)

比較例1の第1工程で、スラリーに水酸化マグネシウムを添加しないこと以外は、比較例1と同様な操作を行い、白色の焼成品を得た。焼成品を乳鉢で粉砕してリン酸タングステン酸ジルコニウム粉末を得、これを負熱膨張材試料とした。

得られた負熱膨張材試料をX線回折分析したところ、焼成品は単相の $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ であった。

【0086】

<物性評価>

実施例及び比較例で得られた負熱膨張材試料について、平均粒子径、BET比表面積及び熱膨張係数を測定した。なお、平均粒子径及び熱膨張係数は下記のようにして測定した。その結果を表1に示す。また、実施例1で得られた負熱膨張材試料のX線回折図を図1に、SEM写真を図2に示す。

【0087】

(平均粒子径)

負熱膨張材試料の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡観察において倍率400倍で任意に抽出した粒子50個以上の平均値により求めた。

【0088】

(線熱膨張係数)

<セラミック成型体の作製>

実施例及び比較例で得られた負熱膨張材試料0.5gとバインダー(Spectro Blend 44µm Powder)0.05gを乳鉢で5分間混合し、3mm×20mmの金型に全量充填した。次いで、ハンドプレスを用いて2tの圧力で成型して粉末成型体を作製した。得られた粉末成型体を電気炉にて1100℃で2時間、大気雰囲気中で焼成して、リン酸タングステン酸ジルコニウムのセラミック成型体を得た。

<熱膨張係数の測定>

セラミック成型体の線熱膨張係数を熱機械測定装置(NETZSCH JAPAN製TMA4000SE)で測定した。測定条件は、窒素雰囲気、荷重10g、温度範囲50℃～250℃とした。

【0089】

【表1】

	Al含有量 (質量ppm) ¹⁾	副成分元素		線膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	平均粒子径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)
		種類	含有量 (ppm) ²⁾			
実施例1	5000	Mg	3600	-2.2	22.8	0.36
実施例2	2000	Mg	3600	-2.8	19.5	0.21
実施例3	1500	Mg	3600	-3.0	20.2	0.18
実施例4	1000	Mg	3600	-3.1	21.9	0.29
比較例1	0	Mg	3600	-3.3	23.8	0.36
比較例2	—	—	—	-3.0	19.4	1.50

1) Al含有量は、第3工程を経て生成するAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウム全体に対する硝酸アルミニウム中のAl原子の割合を示す。

2) Mg含有量は、第3工程を経て生成するAl含有リン酸タングステン酸ジルコニウム

全体に対する水酸化マグネシウム中のMg原子の割合を示す。

【0090】

表1の結果より、比較例1及び比較例2から明らかなように、リン酸タングステン酸ジルコニウムの線膨張係数は、Mgを含有させることにより小さくなることが分かる。これに対して、比較例1と実施例1～4から明らかなように、Alを含有させることにより、リン酸タングステン酸ジルコニウムの線膨張係数が大きくなり、MgとAlとは負熱膨張特性に及ぼす挙動が異なることが分かる。また、実施例1～4から明らかなようにAlの含有量を変化させることにより、リン酸タングステン酸ジルコニウムの線膨張係数を調整することができることが分かる。

【0091】

(実施例4～5及び参考例1)

<エポキシ樹脂複合体の作製>

液状エポキシ樹脂(三菱化学828EL)4gに対して表2に示す体積%(Vol%)となるように実施例3で得られた負熱膨張材試料を秤量し、硬化剤(四国化成キュアゾール2E4MZ)を0.12g加えてミキサーにて回転速度2000rpmで1分間混合してペーストを作成し、1.5mlのマイクロチューブ容器に充填した。次いで、乾燥機で回転させながら80℃で2時間保持し、次いで、150℃で0.5時間静置状態で硬化させエポキシ樹脂複合体試料を得た。

得られたエポキシ樹脂複合体試料を切断し、熱機械測定装置(NETZSCH JAPAN製TMA4000SE)にて、加重50g、昇温速度5℃/minで線膨張を測定し、40～200℃の範囲の熱膨張係数(CTE)を求めた。その結果を表2に示した。

また、エポキシ樹脂にフィラーを添加しないもの(ブランク)及びエポキシ樹脂にシリカフィラー(平均粒子径6.4μm:宇部日東社製、ハイプレシカ)を添加したもの(参考例1)についても同様な試験を行い、その結果も表2に併記した。

【0092】

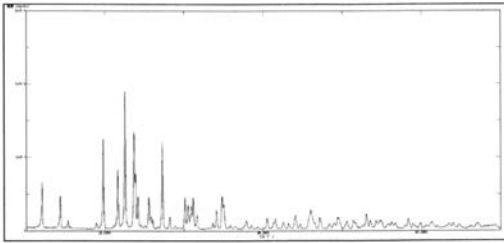
【表2】

	フィラー		熱膨張係数 ppm/K
	種類	配合量 (Vol%)	
実施例4	実施例3	20	72.1
実施例5	実施例3	40	50.6
参考例1	シリカ	40	64.1
ブランク	—	—	95.6

【0093】

表2により明らかなように、本発明の負熱膨張材をエポキシ樹脂に含有させたエポキシ樹脂複合体は、無添加(ブランク)と比べて、熱膨張が抑制され、また、40Vol%配合したもの(実施例5)は、シリカを同量配合したもの(参考例1)と比べて、熱膨張が抑制されていることが分かる。

【図 1】



【図 2】

