

環境にやさしい「温めると縮む」新材料発見 ～電子デバイス分野を中心に幅広い応用に期待～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の竹中 康司 教授、門脇 義史 大学院生、岡本 佳比古 准教授らの研究グループは、「温めると縮む」新しい材料を発見しました。この材料は、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、リン (P) を主成分とした酸化物であり、低コストで環境親和性が高いことが特徴です。

通常、材料は温度が上がると体積が大きくなりますが（「熱膨張」^{注1)} という）、ごく稀に温度が上がると体積が小さくなる材料があります。この性質は「負熱膨張」^{注2)} と呼ばれ、熱膨張制御の役割が期待されます。

本研究では、ピロリン酸亜鉛 ($Zn_2P_2O_7$) が 132°C で示す構造相転移^{注3)} が大きな体積変化を伴い、高温相が低温相に比べて 1.8% 小さくなることに着目しました。Zn の一部を Mg で置換することで、 $-10\sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で連続的に体積変化を生じさせ、この温度で $-60\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ を超える大きな負の線膨張係数を実現しました。この負熱膨張は、これまで知られている代表的な巨大負熱膨張材料、例えばビスマス-ニッケル酸化物と比べても同等の巨大なものです。また、電子デバイス分野はじめ、情報通信や光学、精密プロセスなど、広い産業・技術分野で、計測・加工精度の飛躍的向上や性能安定化、機器の長寿命化等に貢献すると期待されます。

本研究成果は、2021年11月17日付アメリカ科学誌「Applied Physics Letters」に掲載されました。

本研究は、文部科学省・科学研究費助成事業 基盤研究 (S) および基盤研究 (A) の支援のもとで行われたものです。

【ポイント】

- ・ピロリン酸亜鉛 ($Zn_2P_2O_7$) の亜鉛を一部マグネシウムで置換することで、負熱膨張を実現。
- ・巨大な負の熱膨張を、低コストで環境親和性が高い元素で実現。
 - －微粒子化も可能で、電子デバイスはじめ様々な産業分野で熱膨張制御に期待－
- ・本研究成果をもとに技術移転の取り組みを進めており、2022年早々に試験供給可能。

【研究背景と内容】

近年における産業技術の高度な発達は、固体材料の宿命とも言える熱膨張すら制御することを求めます。1メートルに対して10マイクロ(10万分の1)メートル程度の、一般的な感覚からすればわずかな形状変化でも、ナノ(10億分の1)メートルレベルの高精度が求められる半導体デバイス製造や、部品のわずかな歪みが機能に深刻な悪影響を与える精密機器などの分野では致命的になります。また、複数の素材を組み合わせたデバイスでは、構成素材それぞれの熱膨張の違いから、界面剥離や断線といった深刻な障害が生じることがあります。例えば、加工機械、半導体製造装置、光学機器、計測機器、航空宇宙、低温工学、電子デバイスなどの分野の他、燃料電池やパワー半導体などの先端エネルギー分野や、熱の有効利用を目指す熱電変換システムなどの熱マネジメント分野でも、熱膨張の制御が強く求められています。

そのため、「温めると縮む」負熱膨張材料^{注2)}が熱膨張を制御する材料として注目されています。負熱膨張材料としては、 β -ユークリプタイト ($LiAlSiO_4$) やタングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) などの酸化物が知られ、これまでは、特に安価で環境にもやさしい β -ユークリプタイトが実用されてきました。しかし、これらの従来材料は、負熱膨張の度合いが大きくはありません。そこで、近年は相転移に伴う体積変化を活用するなどして材料開発がなされ、ビスマス-ニッケル酸化物 ($Bi_{0.95}La_{0.05}NiO_3$)、スカンジウムフッ化物 (ScF_3)、ルテニウム酸化物 (Ca_2RuO_4)、鉛-バナジウム酸化物 ($Pb_{0.76}La_{0.04}Bi_{0.20}VO_3$) などの新材料が見出され、従来材料の数倍から十倍を超える巨大な負熱膨張が実現されました。しかし、これらの巨大負熱膨張材料は、高価な (Ru、Sc)、あるいは環境に有害な (Pb) 元素を含むことや、合成にコストのかかる高圧力が必要 ($Bi_{0.95}La_{0.05}NiO_3$) などの理由から、大々的な実用には至っていません。

本研究グループでは、より広い実用のため、安価で環境親和性高い元素で構成され、合成も容易で低コストな新規材料の探索を行い、ピロリン酸亜鉛 ($Zn_2P_2O_7$) に注目しました。 $Zn_2P_2O_7$ は $132^\circ C$ で構造相転移を示し、高温相が低温相に比べて体積が1.8%小さくなります (図1)。この大きな体積変化を活用するため、やはり $68^\circ C$ で同様の構造相転移を示すピロリン酸マグネシウム ($Mg_2P_2O_7$) との混晶を合成しました。その結果、Znを20%Mgで置換した $Zn_{1.6}Mg_{0.4}P_2O_7$ において、室温を含む $-10\sim 80^\circ C$ の温度範囲で線膨張係数にして $-60\text{ ppm}/^\circ C$ を超える大きな負熱膨張を実現しました (図2、3)。

【成果の意義】

本材料は、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、リン (P) を主成分とする酸化物であり、低コストで環境親和性が高いことが特徴です。また、通常の固相反応で容易に合成可

能で、高圧や真空封入など、高コストの合成手法も必要ありません。それにもかかわらず、その負熱膨張の大きさは、代表的な巨大負熱膨張材料である $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ と遜色のない巨大なものとなっています。

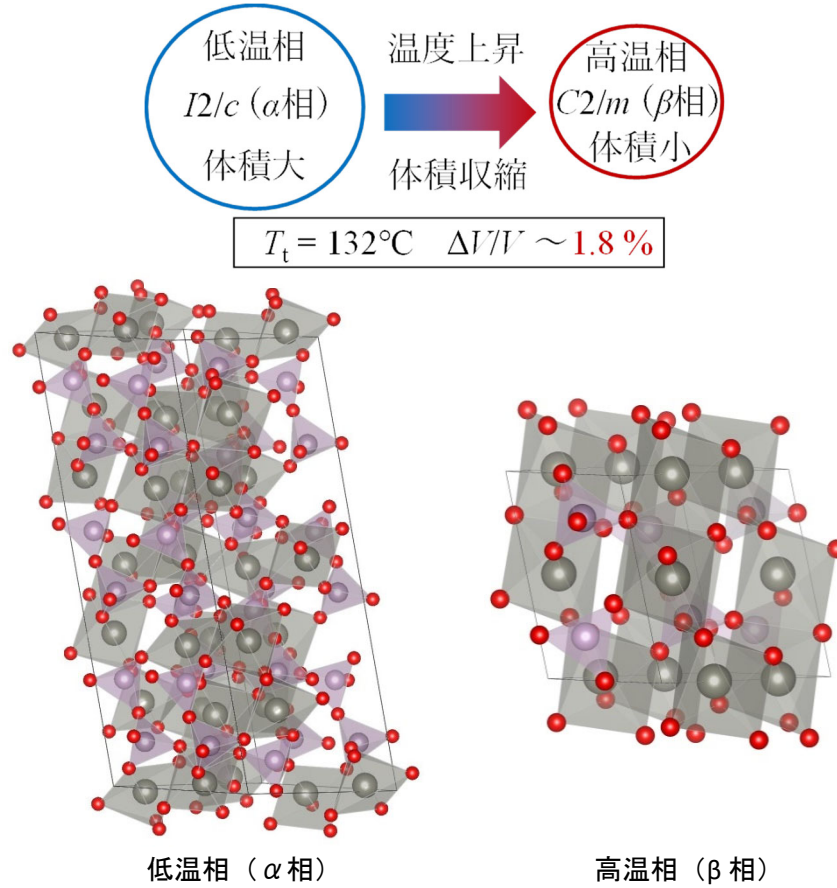


図1 ピロリン酸亜鉛 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の構造相転移。132°Cにおいて構造変態が生じ、それともない急峻な体積変化が生じる。

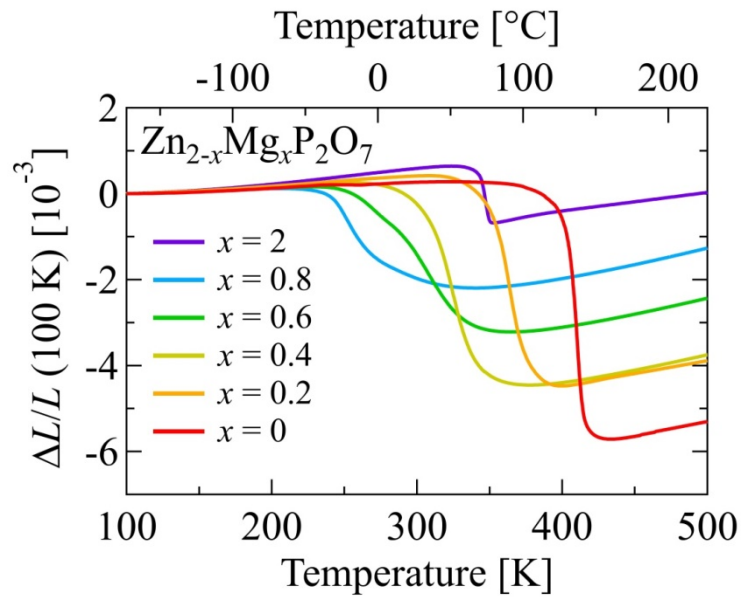


図2 $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$ の線熱膨張 (基準温度: 100 K)。絶対温度[K]と摂氏温度[°C]の関係は $t[^\circ\text{C}] = t - 273.15[\text{K}]$ 。 $x=0.4$ の線膨張係数 α は $-66 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ に達する。この α の絶対値は鉄 Fe の線膨張係数 $+12 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の 5 倍を超える。

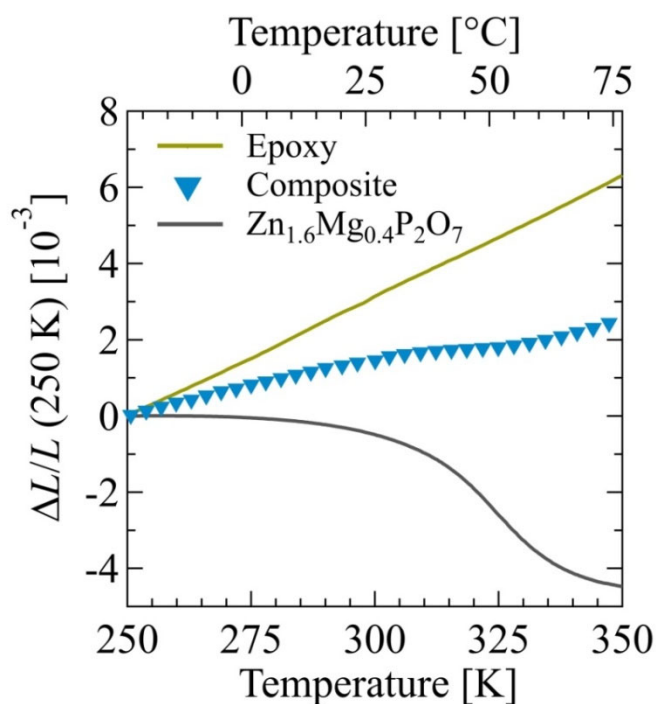


図3 $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$ を体積比で 30%含有するエポキシ樹脂複合材料の線熱膨張 (▼; 基準温度: 250 K). 絶対温度[K]と摂氏温度[°C]の関係は $t[°C] = t - 273.15[K]$ 。エポキシ樹脂の大きな熱膨張を抑制可能である。

熱膨張の制御は、今や産業のあらゆる分野で求められています。とりわけ、微細化、高機能化、複雑化が進む電子デバイス分野では、構成する異種材料間の熱膨張差が深刻な問題となっています。それらを克服するためには樹脂フィルム、接着剤、基板等の部材の熱膨張制御が不可欠とされていますが、それらの実現には熱膨張抑制剤をサブミクロンから $1\ \mu\text{m}$ 程度に微粒子化することが必要です。既に微粒子化の取り組みも始めており、巨大な負熱膨張を示す微粒子の実現も達成されつつあります。これにより、パワー半導体や 3 次元集積回路素子をはじめとした、先端電子デバイスの高機能化・省電力化・長寿命化に貢献できます。

名古屋大学では、本研究成果をもとに特許出願しており、技術移転の活動を進めています。2022 年早々には試験供給が可能となる見込みです (図 4)。

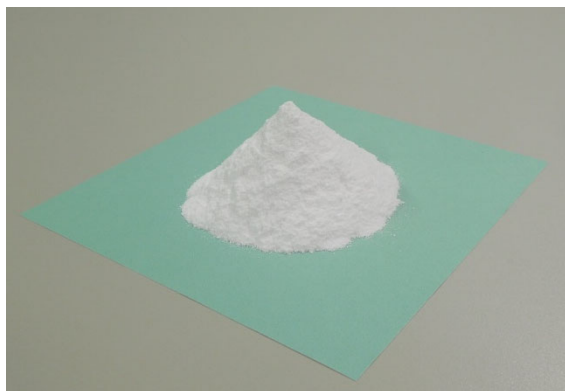


図4 名古屋大学において開発された $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$ 。白色の微粉末である。2022 年早々に試験供給を開始する。

【用語説明】

注 1) 熱膨張

温度の上昇に伴い物質・材料の体積が大きくなる現象のこと。「パウリの排他原理」という自然法則により、原子同士は極端に近づくことが許されない。このため、温度が上昇し原子の熱振動が大きくなると、反発力を受け、徐々に原子間の距離が広がる。これが熱膨張である。自然法則に由来するため、避けがたいと考えられている。

固体材料の熱膨張は線熱膨張 $\Delta L/L = [L(T) - L(T_0)]/L(T_0)$ で評価される。その温度微分、すなわち線熱膨張の傾きが、 $\alpha(T) = (dL/dT)/L(T_0)$ で定義される線膨張係数であり、熱膨張の温度変化に対する割合を意味する。ここで、 T は温度、 T_0 は基準温度、 L は温度 T での長さである。方向依存性がない等方的な材料の場合、線熱膨張は本質的に体熱膨張を表し、 $\Delta V/V = 3\Delta L/L$ の関係にある (V :体積)。

注 2) 負熱膨張と負熱膨張材料

通常とは逆に温度が上昇すると体積が小さくなることを負熱膨張、負熱膨張を示す材料を負熱膨張材料と呼ぶ。これらは、ごく稀に存在する。負熱膨張材料は、通常の方法と組み合わせることで材料の熱膨張を特定の値、例えばゼロにできるため、熱膨張制御材料として工業的にきわめて価値が高い。

注 3) 構造相転移

温度、磁場、圧力などの物理パラメータの特定の値を境に、物質の物理的状態が変化する現象のことを一般に相転移という。典型的には、水が 0°C を境に固体 (氷) から液体 (水) に変化する融解などの現象がある。物質そのものが変化する化学変化とは異なる。 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ では、 132°C で結晶構造が変化し、それにともない、高温相で体積が小さくなる。こういった相転移を構造相転移という。

【論文情報】

雑誌名 : Applied Physics Letters **119** (2021) 201906.

論文タイトル : Structural phase transition and giant negative thermal expansion in pyrophosphate $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$

著者 : Y. Kadowaki, R. Kasugai, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka, Department of Applied Physics, Nagoya University

DOI : 10.1063/5.0073761

URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0073761>