

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6241944号  
(P6241944)

(45) 発行日 平成29年12月6日 (2017. 12. 6)

(24) 登録日 平成29年11月17日 (2017. 11. 17)

(51) Int. Cl.

F I

**H05B 3/10 (2006.01)**

H05B 3/10 Z

**C23C 18/34 (2006.01)**

C23C 18/34

**B32B 15/01 (2006.01)**

B32B 15/01 K

**B22F 3/11 (2006.01)**

B22F 3/11 Z

**B22F 3/24 (2006.01)**

B22F 3/24 102Z

請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-95609 (P2014-95609)  
 (22) 出願日 平成26年5月6日 (2014. 5. 6)  
 (65) 公開番号 特開2015-213026 (P2015-213026A)  
 (43) 公開日 平成27年11月26日 (2015. 11. 26)  
 審査請求日 平成29年4月27日 (2017. 4. 27)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 513099603  
 公立大学法人兵庫県立大学  
 兵庫県神戸市西区学園西町 8-2-1  
 (73) 特許権者 593087271  
 ガウス株式会社  
 兵庫県相生市矢野町上土井 273-1  
 (74) 代理人 100170025  
 弁理士 福島 一  
 (72) 発明者 生津 資大  
 兵庫県姫路市書写 2167 公立大学法人  
 兵庫県立大学大学院工学研究科内  
 (72) 発明者 黒田 義和  
 兵庫県相生市矢野町上土井 273-1 ガ  
 ウス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己伝播発熱性形成体、自己伝播発熱性形成体の製造装置及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の金属の微粒子で成形された多孔体の空孔内に、当該第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせたことを特徴とする自己伝播発熱性形成体。

【請求項 2】

前記第一の金属に対する前記第二の金属の原子比が、35%～65%である  
 請求項 1 に記載の自己伝播発熱性形成体。

【請求項 3】

前記多孔体は、前記第一の金属の微粒子とバインダーとで混練した混練物を粉末射出成形し、当該成形体を脱脂及び焼結することで得られ、  
 前記被膜は、前記多孔体に、前記第二の金属の無電解めっきを施すことで形成される  
 請求項 1 又は 2 に記載の自己伝播発熱性形成体。

【請求項 4】

前記第一の金属の微粒子の粒径は、1 μm～100 μmである  
 請求項 1～3 のいずれかに記載の自己伝播発熱性形成体。

【請求項 5】

前記多孔体の空孔率は、10%～80%である  
 請求項 1～4 のいずれかに記載の自己伝播発熱性形成体。

10

20

## 【請求項 6】

前記多孔体がテトラポッド形状を有する

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の自己伝播発熱性形成体。

## 【請求項 7】

第一の金属の微粒子を用いて多孔体を成形する成形部と、

前記多孔体の空孔内に、前記第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせる形成部を備えることを特徴とする自己伝播発熱性形成体の製造装置。

## 【請求項 8】

第一の金属の微粒子を用いて多孔体を成形するステップと、

前記多孔体の空孔内に、前記第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせるステップと、

を備えることを特徴とする自己伝播発熱性形成体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、自己伝播発熱性形成体、自己伝播発熱性形成体の製造装置及び製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

アルミニウム等の軽金属と、ニッケル等の遷移金属とをナノスケールの厚みで交互に積層させた多層体（多層膜）は外部から微小な刺激（例えば、電気刺激）を受けると、当該刺激を受けた局所部分で、発熱を伴う化合物生成反応が起こる。この化合物生成反応により最初に生じた熱は当該局所部分に隣接する部分に前記刺激として使用され、当該隣接部分で、更に、化合物生成反応が引き起こされる。このような化合物生成反応の熱が、前記局所部分から隣接部分を介して多層体の全部にわたって自己伝播されることで、当該多層体は瞬時に発熱反応を生じさせる。これを自己伝播発熱性（自己伝播反応性）と称する。

## 【0003】

このような自己伝播発熱性を有する多層体の特徴は、刺激を受けた後、条件によっては 0.1 秒未満で 1000 度の昇温が生じること、自己伝播発熱反応が生じてから 1 秒後には室温に戻る（瞬間反応）、酸化還元反応でないためどのような雰囲気（大気中のみならず、真空中や不活性ガス中であっても）でも反応すること、ガス等が発生しないこと等を挙げることが出来る。この多層体は、例えば、シリコンウェハを瞬時にはんだ接合する技術に採用出来るとされている。

## 【0004】

従来、このような多層体を利用した技術は多種存在する。例えば、特表 2004-501047 号公報（特許文献 1）には、発熱的に反応し得る複数の交互層からなる自立反応性多層フォイルの製造方法が開示されている。この方法では、基材を用意する工程と、該基材上に交互層を蒸着して反応性多層フォイルを形成する工程と、該基材から該多層フォイルを分離して配置する工程とを含むことを特徴とする。この多層フォイルを用いて、金属ガラスバルク材料の接合処理等を効果的に、且つ、効率的に達成できるとしている。

## 【0005】

又、特表 2006-528556 号公報（特許文献 2）には、本体間に反応性箔及び可溶融性接合材料を配設する工程と、前記本体を前記箔および前記接合材料に対して互いに押し付ける工程と、前記接合材料を溶融させるために前記箔を通る自己伝播反応を開始させる工程とを含む材料の第 1 及び第 2 の本体を接合する方法が開示されている。

## 【0006】

又、特表 2007-520352 号公報（特許文献 3）には、反応性多層フォイルにおける自己伝播性の反応の開始及び特性をシミュレートする方法が開示されている。この方

10

20

30

40

50

法では、エネルギー源から反応性多層フォイルにエネルギーを転移させることにより反応性多層フォイルを点火する様々な方法が示唆されている。

【0007】

又、特表2007-502214号公報(特許文献4)には、第1の本体及び第2の本体の間に、反応性多層フォイル及び該フォイルに隣接するろう材料又ははんだ材料の少なくとも1つの層を配置する工程と、前記フォイルとともに前記本体を押し当て、且つ前記フォイルを点火して前記ろう材又ははんだを溶融させる工程とを含む第1の本体及び第2の本体をとともに接合する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0008】

【特許文献1】特表2004-501047号公報

【特許文献2】特表2006-528556号公報

【特許文献3】特表2007-520352号公報

【特許文献4】特表2007-502214号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1-4に記載の技術では、自己伝播反応性の第1及び第2の本体の間に薄膜を交互に積層させて二次元的な反応性多層フォイルを製造するため、製造工程が複雑になり、製造装置が高価になるという課題がある。又、反応性多層フォイルを製品に適用する場合に、当該反応性多層フォイルの材料加工や集積化が困難であり、所定の制限が生じるという課題がある。例えば、特許文献1に記載の技術では、反応性フォイル中に開口を意図的に設計することで、接合強度を高めることが出来るものの、この開口は、反応性フォイルに刺激を与えることなく設計する必要がある、材料加工自体難しいという課題がある。更に、上述した多層体は、異種金属の積層構造体であるため、三次元的に自由に形成することが出来ず、多層体の用途が著しく限定されるという課題がある。自己伝播発熱性を有する積層体を三次元的に形成することが出来れば、従来の多層体で適用出来なかった分野や用途に展開することが可能であり、自己伝播発熱性の応用範囲を更に拡大することが出来る可能性がある。

20

30

【0010】

そこで、本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、自己伝播発熱性を有する積層体に相当する発熱構造を三次元的に形成することが出来るとともに、この自己伝播発熱性能を簡単に制御することが可能な自己伝播発熱性形成体、自己伝播発熱性形成体の製造装置及び製造方法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】

【0011】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、本発明に係る新規な自己伝播発熱性形成体、自己伝播発熱性形成体の製造装置及び製造方法を完成させた。即ち、本発明に係る自己伝播発熱性形成体は、第一の金属の微粒子で成形された多孔体の空孔内に、当該第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせたことを特徴とする。

40

【0012】

又、本発明に係る自己伝播発熱性形成体の製造装置は、第一の金属の微粒子を用いて多孔体を成形する形成部と、前記多孔体の空孔内に、前記第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせる形成部と、を備えることを特徴とする。

【0013】

又、本発明に係る自己伝播発熱性形成体の製造方法は、第一の金属の微粒子を用いて多孔体を成形するステップと、前記多孔体の空孔内に、前記第一の金属と金属間化合物を生

50

成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせるステップを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係る自己伝播発熱性形成体、自己伝播発熱性形成体の製造装置及び製造方法によれば、自己伝播発熱性を有する積層体に相当する発熱構造を三次元的に形成することが出来るとともに、この自己伝播発熱性能を簡単に制御することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係る自己伝播発熱性形成体の概略図（図1A）と、自己伝播発熱性形成体の製造装置の概略図（図1B）である。

10

【図2】実施例における自己伝播発熱性形成体をEDXで分析した結果を示す図である。

【図3】実施例における自己伝播発熱性形成体に電気刺激を与える場合の概略図（図3A）と、実施例における自己伝播発熱性形成体が自己伝播発熱を生じさせた場合の写真（図3B）である。

【図4】実施例における反応前後の自己伝播発熱性形成体のXRDパターンを示す図である。

【図5】実施例における自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率と自己伝播発熱性形成体のAl原子に対するNi原子比との関係を示す図である。

【図6】実施例における自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率と自己伝播発熱性形成体の発熱量との関係を示す図（図6A）と、実施例における自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率と自己伝播発熱性形成体の伝播速度との関係を示す図（図6B）である。

20

【図7】実施例における自己伝播発熱性形成体の表面温度特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、添付図面を参照して、本発明の実施形態について説明し、本発明の理解に供する。尚、以下の実施形態は、本発明を具体化した一例であって、本発明の技術的範囲を限定する性格のものではない。

【0017】

30

従来、金属間化合物を生成する2種類の金属の薄膜を交互に積層させて自己伝播発熱性を有する二次元的な多層体が作製されていた。この多層体は、金属の組合せ、薄膜の厚み、金属の原子比、総膜厚を制御することで、多層体の自己伝播発熱性能を制御していた。本発明者は、これを踏まえて、第一の金属の微粒子で構成された多孔体の空孔（空隙）内に、第二の金属の薄膜を形成させることで、自己伝播発熱性能を有する三次元的な積層体を形成できるのではないかと考え、後述する実施例に基づいて、本発明を完成させたのである。

【0018】

即ち、本発明に係る自己伝播発熱性形成体は、図1Aに示すように、第一の金属の微粒子で成形された多孔体の空孔内に、当該第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせたことを特徴とする。これにより、自己伝播発熱性を有する積層体に相当する発熱構造を三次元的に形成することが出来るとともに、この自己伝播発熱性能を簡単に制御することが可能となる。

40

【0019】

即ち、第一の金属の微粒子で形成された多孔体の空孔内、つまり、第一の金属の微粒子の表面に第二の金属の薄膜を形成させると、微視的に第一の金属と第二の金属との積層体（二層体）を形成させることが出来る。そのため、従来の二次元的な多層体を、三次元的な積層体として構成することが可能となる。その結果、今まで展開できなかった二次元的な多層体を三次元的に展開することが出来ることから、自己伝播発熱性を有する積層体を

50

、ニーズに応じた三次元的形状に成形することが可能となる。

【0020】

又、多孔体に形成された第一の金属と第二の金属の積層体の自己伝播発熱性能（発熱量、伝播速度等）は、多孔体の三次元的パラメータに大きく依存する。そのため、多孔体の外形、外形サイズ、空孔サイズ、空孔サイズの分布、空孔率、第一の金属の微粒子の粒径、第二の金属の被膜の厚さ等の三次元的パラメータを適宜変更することで、自己伝播発熱性能を自由に制御することが可能となる。

【0021】

尚、ここで、形成とは、第一の金属の微粒子の表面に第二の金属の薄膜が物理的に形成されることを意味し、第一の金属に第二の金属が化学的に結合されることを意味しない。又、形成とは、第一の金属の微粒子と第二の金属の被膜とが自己伝播発熱性能を有する積層体（二層体又はノ及び多層体）を形成してれば、どのような物理的な状態でもよい。例えば、第一の金属の微粒子の表面に第二の金属が付着（析出）された状態でも、第一の金属の微粒子の表面に第二の金属の被膜が堆積（成長）された状態でも、第一の金属の微粒子間（空孔）に第二の金属が充填された状態でも良い。尚、第二の金属の付着状態又は第二の金属の堆積状態であれば、自己伝播発熱性能を有する二層体が形成された状態となり、第二の金属の充填状態であれば、自己伝播発熱性能を有する多層体が擬似的に形成された状態となる。

【0022】

ここで、第一の金属と第二の金属の種類は、特に限定は無い。例えば、第一の金属は、I B 族元素、I I B 族元素、I I I B 族元素、I V B 族元素又はV B 族元素を含む。具体的には、第一の金属は、I B 族元素の銅、銀、金、I I B 族元素の亜鉛、カドミウム、I I I B 族元素のホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、I V B 族元素の炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、V 族B 元素のアンチモン、ビスマス等から選択される。又、第二の金属は、遷移金属元素を含む。具体的には、第二の金属は、遷移金属元素のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、パラジウム等から選択される。又、第一の金属又は第二の金属は、金属単体であっても、2 種以上の金属の組合せであっても、ホウ化物、炭化物、酸化物、ケイ化物等の化合物であっても構わない。又、第一の金属と第二の金属との組合せは、外部刺激を与えることで、金属間化合物を生成する組合せであれば、特に限定は無い。第一の金属がアルミニウム（Al）である場合は、第二の金属がニッケル（Ni）であると好ましく、第一の金属がケイ素（Si）である場合は、第二の金属がチタン（Ti）であると好ましい。

【0023】

又、第一の金属の微粒子の空孔内に第二の金属の薄膜が形成された部分において、第一の金属に対する第二の金属の原子比は、特に限定は無いが、例えば、35%～65%であると好ましい。これにより、第一の金属と第二の金属との熱エネルギー的に安定な金属間化合物を生成し、所望の自己伝播発熱性を確実に付与することが可能となる。尚、第一の金属に対する第二の金属の原子比は、例えば、SEM、EDX等の公知の手法により評価することが出来る。

【0024】

又、第一の金属の微粒子の粒径は、特に限定は無いが、例えば、1 μm～100 μmであり、好ましくは10 μm～60 μm、更に好ましくは20 μm～30 μmであると好ましい。これにより、第一の金属の多孔体の内部の空孔内に第二の金属を入れやすくなるとともに、第一の金属と第二の金属の二層体を、ナノスケールで積層させた理想的な多層体に近づけることが可能となり、自己伝播発熱性を確実に付与することが可能となる。尚、第一の金属の微粒子の粒径は、公知の手法により評価することが出来る。

【0025】

又、第一の金属の微粒子の種類や形態には、特に限定は無いが、例えば、マトリクスとなる素材微粒子単体そのものでも、多数の当該素材微粒子を融合した微粒子の集合体でも

10

20

30

40

50

構わない。又、第一の金属の微粒子は、粒径が所定範囲内であれば、単一又は複数の粒径を有する微粒子の混合物でも構わない。

【0026】

又、自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率（気孔率、空隙率）は、特に限定は無いが、例えば、10%～80%であり、更に、20%～40%であると好ましい。これにより、第一の金属の多孔体の空孔の内部に第二の金属を入れた場合に、金属間化合物の生成エンタルピーが最大となる、第一の金属に対する第二の金属の原子比にし易くなり、自己伝播発熱性能を直接的に制御することが可能となる。更に、第一の金属と第二の金属の二層体が多孔体の孔内に適度に分散又はノ及び集積し、自己伝播発熱性を確実に付与することが可能となる。ここで、空孔率とは、多孔体を構成する微粒子間の空隙部、又は当該微粒子集合体内の開口部を含む、多孔体の空孔となる空間部の体積の当該多孔体の全体積に対する割合を意味する。空孔率は、例えば、比重法、水銀ポロシメーター等の公知の手法により評価することが出来る。又、成形前の多孔体は、例えば、フィルターや人工骨等の既製品を含む。

10

【0027】

又、第二の金属の被膜の形成には、特に限定は無い。例えば、多孔体の表面に存在する孔内にのみ形成されても、多孔体の表面から所定深さまでに存在する孔内に形成されても、多孔体の表面から内部に存在する全ての孔内に形成（付着、堆積、充填）されても良い。

【0028】

20

又、自己伝播発熱性形成体の自己伝播発熱性を生じさせる方法は、特に限定は無いが、例えば、自己伝播発熱性形成体を加熱対象物の表面に集めて、外部刺激を与えれば良い。ここで、外部刺激は、例えば、電気刺激、機械的衝撃、スパーク、熱、レーザーから得られる放射線刺激等を挙げることが出来る。外部刺激が与えられた自己伝播発熱性形成体は、与えられた部分の積層体が発熱し、その熱が隣接する積層体へ伝播する。自己伝播発熱性形成体の空孔に存在する積層体が順次反応し、連鎖反応を繰り返すことで、全体に伝播して、自己伝播発熱が生じる。即ち、本発明は、積層体の自己伝播発熱反応特性を、多孔体の内部空間構造因子の設計を通じて、制御及び最適化することを可能とする。

【0029】

ここで、自己伝播発熱性形成体の用途は、特に限定は無く、例えば、バルク材料の接合、はんだ接合、ろう接合、溶接に利用することが出来る。接合対象は、金属、合金、セラミックス、ガラス、高分子、複合材料等の材料を選択することが出来る。又、効果的な接合形態は、大きな母材への結合、ナノ又はマイクロスケールの回路基板に対するマイクロチップの結合、パッケージの封止等を挙げることが出来る。

30

【0030】

特に、用途をはんだ接合に適用する場合、自己伝播発熱性能の特徴から、短時間で、且つ、局所的に加熱することが出来るため、母材やデバイスへの熱的影響を最小限に抑えることが可能となる。又、自己伝播発熱は、真空、不活性ガス、水等を含む環境でも実現出来るため、あらゆる接合に応用することが可能である。例えば、半導体デバイス実装では、はんだペーストやバインダーを対象素子に予め配合し、最小限の昇温を行うことで、はんだの自己溶融を促し、当該対象素子をはんだ接合する。このはんだ接合には、通常、リフロー炉が用いられるが、本発明では、このリフロー炉を用いることなく、はんだ接合を実施出来る。

40

【0031】

又、自己伝播発熱性能は、急速に発熱する特性を有するため、自己伝播発熱性形成体は、例えば、ヒューズ、着火剤、推進剤等に利用することが出来る。又、医療分野では、ピンポイントで対象部位の内部又は外部から加熱し、標的の悪性腫瘍のみ死滅させるハイパーサーミア（温熱）癌治療技術が古くから存在するが、本発明では、このハイパーサーミア癌治療技術の発熱機能材料としても利用することが可能である。又、本発明は、DDS（Drug Delivery System）に適用することが出来る。

50

## 【 0 0 3 2 】

ところで、本発明に係る自己伝播発熱性形成体の製造装置 1 は、図 1 B に示すように、第一の金属の微粒子を用いて多孔体を成形する成形部 1 0 と、前記多孔体の空孔内に、前記第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせる形成部 1 1 と、を備えることを特徴とする。これにより、自己伝播発熱性形成体を容易に製造することが出来る。尚、成形部 1 0 と形成部 1 1 は、連続で実行されても、単独で実行されても構わない。

## 【 0 0 3 3 】

ここで、成形部 1 0 の成形方法は、特に限定は無く、粉末射出成形、プレス成形、C I P ( C o l d I s o s t a t i c P r e s s i n g ) 成形、スリップキャスト成形等の公知の形成方法を採用することが出来る。例えば、成形部 1 0 が粉末射出成形を採用する場合は、混練工程と、成形工程と、脱バインダー工程（脱脂工程）と、焼結工程とを備える。混練工程は、第一の金属の微粒子と所定のバインダーとを混練して混練物を得る。ここで、バインダーは、目的物に応じて低融点から高融点までの複数の有機バインダーを選択することが出来る。又、混練工程では、所定の回転数で攪拌することで混練し、更に添加するバインダーの量又は種類により、適切な粘度の混練物を得ることが出来る。特に、微粒子とバインダーとの配合比を適宜設計することで、得られる多孔体の空孔率を制御することが出来る。又、成形工程は、前記混練物を冷却後に、粉状に粉碎し、目的の形状の金型が設定された射出成形機で目的の形状に成形する。成形工程で粉碎させた混練物の粒状は、特に限定は無く、例えば、操作性を考慮して、3 m m ~ 4 m m のペレットとされる。又、脱バインダー工程は、前記成形物を加熱して当該成形物を脱バインダーし、焼結工程は、前記脱バインダー後の成形物を加熱して焼結させる。脱バインダー工程の雰囲気は、特に限定は無く、大気雰囲気で良く、脱バインダー工程の加熱温度は、特に限定は無く、例えば、3 0 0 ~ 4 0 0 とされる。又、焼結工程の雰囲気は、特に限定は無く、大気雰囲気で良く、焼結工程の加熱温度は、特に限定は無く、例えば、5 0 0 ~ 6 0 0 とされる。各工程は、連続で実行されても、単独で実行されても構わない。

## 【 0 0 3 4 】

又、形成部 1 1 の形成方法は、特に限定は無く、無電解めっき、電解めっき、金属蒸着、メカノフュージョン等の公知の形成方法を採用することが出来る。ここで、メカノフュージョンとは、2 種類の異なる金属微粒子に所定の機械的エネルギーを加えて、メカノケミカル反応を生じさせ、2 種類の金属微粒子を固着化させる方法を意味し、例えば、公知のハイブリタリゼーションシステムを用いて実施することが出来る。更に、形成部 1 1 が無電解めっきを採用する場合は、無電解めっき用の電解液に多孔体を接触させれば良い。無電解めっきの第二の金属が N i である場合は、形成部 1 1 は、界面活性処理と、亜鉛 ( Z n ) 置換処理と、無電解めっき処理とを備える。界面活性処理は、所定の界面活性液に多孔体を浸して、多孔体の微粒子の表面を活性化させる。又、Z n 置換処理は、界面活性化後の多孔体を所定のジンケート処理剤に浸して、多孔体の微粒子の表面に Z n を付与する。そして、無電解めっき処理は、Z n が付与された多孔体を錯化剤及び N i 溶液に浸した後に、還元剤に浸して Z n を N i に置換して N i の被膜を多孔体の空孔に形成させる。最後に、被膜堆積後の形成体を加熱して乾燥させれば、無電解めっきが完了する。尚、各処理は、連続で実行されても、単独で実行されても構わない。

## 【 0 0 3 5 】

又、本発明に係る自己伝播発熱性形成体の製造方法は、第一の金属の微粒子を用いて多孔体を成形するステップと、前記多孔体の空孔内に、前記第一の金属と金属間化合物を生成することが可能な第二の金属の被膜を形成させることで、前記第一の金属と前記第二の金属との積層体に自己伝播発熱性を生じさせるステップと、を備えることを特徴とする。これにより、上述と同様に、自己伝播発熱性形成体を容易に製造することが出来る。尚、成形ステップと形成ステップは、連続で実行されても、単独で実行されても構わない。

## 【 0 0 3 6 】

### < 実施例、比較例等 >

以下、実施例、比較例等によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。本発明の実施例は、後述する自己伝播発熱性形成体とし、比較例は、従来のAl/Niスパッタ積層体とする。

#### 【0037】

##### < 空孔率の異なる3種類の多孔体の製造 >

下記の手順により、空孔率の異なる3種類の多孔体を製造した。まず、所定の粒径（例えば、3  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 、30  $\mu\text{m}$ ）を有する軽金属微粒子（Al粒子、東洋アルミニウム株式会社製の原料粉末を用意し、これを300ccの加圧式ニーダー（密閉式混練機）に投入した。次に、原料粉末100重量部に対して、予め用意したバインダーを24重量部投入した。前記バインダーは、エチレン-酢酸ビニル共重合体と、ポリブチルメタクリレートと、パラフィンワックスと、ジブチルフタレート及びステアリン酸を、30:30:5:5の重量比で配合されたものである。このバインダーを投入後に加圧式ニーダーを150 まで加熱し、回転数30rpmで、60分間混練した（混練工程）。混練後に混練物を冷却し、この混練物をセラミックス製のスタンプミルに入れて粉碎し、3mm~4mmの粒径の粒子（ペレット）にして、これを多孔体成形用の材料とした。

#### 【0038】

次に、この材料を射出成形機へ投入して、射出成形させ、所定の形状を有する成形体を作成した（成形工程）。射出成形機の金型は、テトラポッド形状の4箇所の突起部のうち、1つの突起部の端面をゲート口とし、残り3つの突起部の中央ラインに固定側と可動側の金型パーティング面（分割面）を変形部として設け、残り3つの突起部の内側にエジェクタピンを配置した構成である。射出成形機は、型締力12トン横型であり、射出圧力の初期設定値を100MPaとし、射出成形機のシリンダの温度を150 ~ 170 とし、金型温度を20 とした。

#### 【0039】

更に、作成した成形体を脱脂炉に投入し、大気雰囲気から最高温度390 まで加熱し、1時間保持した後、炉冷することで（脱バインダー工程）、脱バインダー（脱脂）後の多孔体を得た。脱バインダー工程に要する時間は、炉冷時間も含めて18時間であり、脱脂炉のセッターは、90%アルミナ（気孔率20%）で構成されたものを用いた。

#### 【0040】

そして、脱脂後の多孔体を焼結炉に投入し、Ar雰囲気で常温から最高温度575 まで加熱し、1時間保持した後、炉冷することで（焼結工程）、軽金属粒子で成形された多孔体を得た。焼結工程に要する時間は、炉冷時間も含めて18時間であり、焼結炉のセッターは、脱脂炉のセッターをそのまま用いた。このような手順を、各粒径毎の軽金属（Al）粒子で実施することで、空孔率の異なる3種類の多孔体を製造した。

#### 【0041】

##### < 多孔体の組成確認 >

上述で得た3種類の多孔体の表面をSEM（Scanning Electron Microscope）で観察することで、各多孔体がテトラポッド形状を有することを確認した。又、3種類の多孔体の表面をEDX（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）で分析することで、各多孔体の表面にAlが分布し、バインダーの除去及びAl粒子の焼結が適切に完了していることを確認した。更に、各多孔体の酸化が防止でき、Al粒子相互が接着し、多孔質構造が形成されたことを確認した。

#### 【0042】

##### < 遷移金属被膜の形成 >

下記の手順により、各多孔体に、遷移金属（Ni）の無電解めっきを施した。まず、1Lの脱イオン水に界面活性剤を6mL混合した界面活性液を1Lガラス容器に用意した。そして、多孔体を前記ガラス容器に入れて、アスピレータにより多孔体を減圧した。これにより、Al表面の酸化被膜を除去し、後述するZn基結合向上のための界面活性処理を

10

20

30

40

50



実施した（界面活性処理）。

#### 【0043】

次に、減圧下で、ガラス容器に脱イオン水を更に添加し、1 Lの脱イオン水にジンケート処理剤（サブスターAZ）を200 mL少しずつ添加して、Al表面にZn基を付与するジンケート処理を実施した（亜鉛置換処理）。

#### 【0044】

一方、他のガラス容器に1 Lの脱イオン水を添加し、熱浴を用いてこの脱イオン水を60～65℃に加熱し、その後、温水を、多孔体を入れたガラス容器へ投入し、多孔体を入れた脱イオン水1 Lに対して、錯化剤（トップケミアロイ66-M）を40 mL、Ni溶液（トップケミアロイ66-1）を7 mLそれぞれ添加した。そして、このガラス容器を熱浴に戻した。その後、多孔体を入れた脱イオン水1 Lに対して、還元剤（トップケミアロイ66-2）を40 mL添加し、所定時間、減圧下で無電解めっきを実施した。これにより、Al表面に付与されたZn基をNiに置換して、Ni被膜をAl表面に析出させ、Al粒子相互の空隙（孔）内にNi被膜を堆積させた（無電解めっき処理）。最後に、無電解めっき後の多孔体を金属製バットで回収し、ホットプレート上で4時間保持して乾燥させることで、自己伝播発熱性多孔体を得た。

#### 【0045】

##### < 遷移金属被膜の確認 >

図2に示すように、上述で得た自己伝播発熱性形成体をEDXで分析した結果、Al粒子間にNi被膜が形成（付着、堆積、充填）されていることを確認出来た。尚、Al粒子の粒径が3 μmである多孔体では、表面から深さ方向に対して15 μmまでNi被膜が堆積されていた。又、Al粒子の粒径が10 μmの多孔体では、表面から深さ方向に対して100 μmまでNi被膜が堆積され、Al粒子の粒径が30 μmの多孔体では、表面から深さ方向に対して500 μmまでNi被膜が堆積或いはNi金属が充填されていた。

#### 【0046】

##### < 自己伝播発熱性形成体の発熱性評価 >

上述で得た自己伝播発熱性形成体を電気炉で550℃、15分間熱処理した後、図3Aに示すように、その自己伝播発熱性形成体に、ステンレス製プローブを2本当接して、当該プローブに20 kVの電圧を印加して、自己伝播発熱性形成体に電気刺激を与え、自己伝播発熱反応を誘起させた。図3Bに示すように、前記電気刺激により、Al粒子の粒径が30 μmである自己伝播発熱性形成体は、プローブの当接部から反応を開始し、徐々に発熱を伝播していくことを確認出来た。

#### 【0047】

##### < 自己伝播発熱性形成体の反応前後の組成の確認 >

上述で得た自己伝播発熱性形成体の反応前後の組成をXRD（X-ray diffraction）で確認した。図4に示すように、反応前の自己伝播発熱性形成体のXRDパターンには、Al（111）及びNi（111）の回折ピークを確認することが出来、Al及びNiの組成を有することを確認出来た。又、反応後の自己伝播発熱性形成体のXRDパターンには、Al（111）及びNi（111）の回折ピークが完全に消滅し、NiAlの金属間化合物（100）、（110）、（200）、（220）の回折ピークを確認することが出来た。

#### 【0048】

< 自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率と、自己伝播発熱性形成体のAl原子に対するNi原子比との関係 >

上述で得た自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率と、自己伝播発熱性形成体のAl原子に対するNi原子比との関係を調べた。尚、空孔率は、比重法に対応して、前記多孔体の体積と質量、Alの比重に基づいて算出した。Alの微粒子の表面近傍の空孔のNiの薄膜が形成された部分におけるAl原子に対するNi原子比は、自己伝播発熱性形成体を任意に切断した表面深さ10 μmでの断面SEM観察及び断面EDX分析により算出した。図5に示すように、多孔体の空孔率が増加するに従い、Ni原子比が35%～

65%の範囲内で変化していることが理解される。これにより、空孔率及び／又は微粒子の粒径を制御することで、Ni原子比を変えられることが分かった。又、微粒子の粒径が3 $\mu$ m、10 $\mu$ m、30 $\mu$ mと増大するにつれ、前記深さ部分におけるAl原子に対するNi原子比が増加する傾向が認められた。

#### 【0049】

<自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率と、自己伝播発熱性形成体の自己伝播発熱性能との関係>

次に、上述で得た自己伝播発熱性形成体の成形前の多孔体の空孔率と、自己伝播発熱性形成体の自己伝播発熱性能（発熱量及び伝播速度）との関係を調べた。発熱量及び伝播速度は、集束イオンビーム加工観察装置（FIB：Focused Ion Beam）を用いて算出した。尚、比較例として、従来のAl/Niスパッタ積層膜に自己伝播発熱が生じた際の発熱量（1155J/g）と伝播速度（7.46m/s）を破線で表示した。図6Aに示すように、多孔体の空孔率が増加するに従い、発熱量が変化していることが理解される。ここで、図5に示すように、多孔体の空孔率が30%近傍で、Al：Ni=50：50になる。その結果、この空隙率の近傍では、NiAlの金属間化合物の生成エンタルピーが最大になり、自己伝播発熱量が最大になったと考えられる。一方、図6Bに示すように、多孔体の空孔率が増加するに従い、伝播速度が変化し、空孔率30%を超えても漸増する傾向が見られた。このように、多孔体の空孔率を制御することで、自己伝播発熱性能を容易に制御することが出来ることが分かった。又、実施例の発熱量及び伝播速度の大きさは、比較例のAl/Niスパッタ積層膜のそれとは異なることが分かった。

#### 【0050】

<自己伝播発熱性形成体の表面温度特性>

次に、上述で得た自己伝播発熱性形成体の表面温度特性を調べた。表面温度特性は、自己伝播発熱性形成体に自己伝播発熱が生じた際の表面温度プロファイルを示差走査熱量計（DSC：Differential Scanning Calorimetry）で測定した。比較例として、従来のAl/Niスパッタ積層膜に自己伝播発熱が生じた際の表面温度プロファイルを表示した。図7に示すように、自己伝播発熱性形成体の表面温度プロファイルは、電気刺激付与後、徐々に最高温度まで上昇し、その後緩やかに室温に下降していた。一方、従来のAl/Niスパッタ積層膜は、電気刺激付与後、瞬時に最高温度に到達し、その1秒後には、室温に下降していた（瞬間的反応）。これにより、自己伝播発熱性形成体の表面温度特性は、従来の自己伝播反応性多層膜のそれとは異なり、比較的緩やかな温度上昇を経て下降挙動を示すことが分かった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0051】

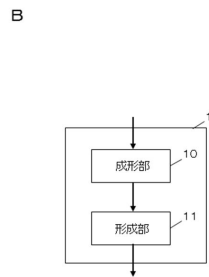
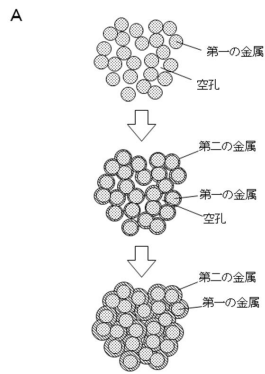
以上のように、本発明に係る自己伝播発熱性形成体、自己伝播発熱性形成体の製造装置及び製造方法は、局所的発熱を必要とする工業分野／医療分野に有用である。更に、自己伝播発熱性の素材（発熱構造）を三次元的に形成でき、その発熱性能も簡単に制御できることから、従来技術の多層体とは異なる特性の微小発熱体として接合・切断・加熱等の手段としての利用可能性を有している。

#### 【符号の説明】

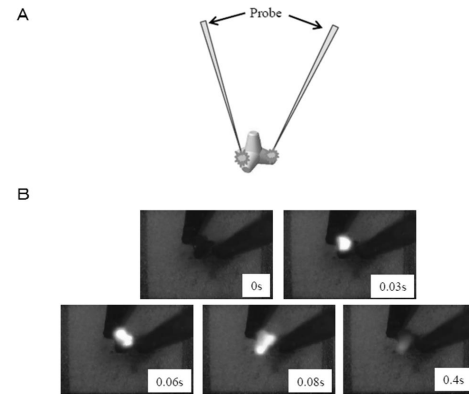
#### 【0052】

- 1 自己伝播発熱性形成体の製造装置
- 10 成形部
- 11 形成部

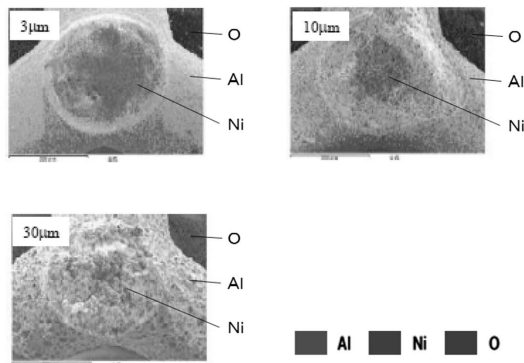
【図 1】



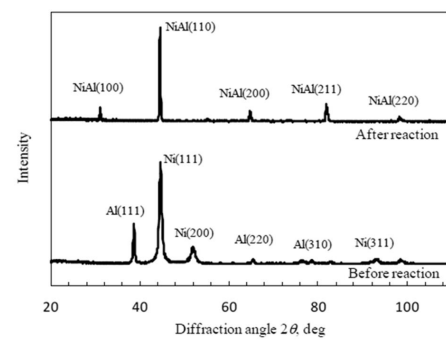
【図 3】



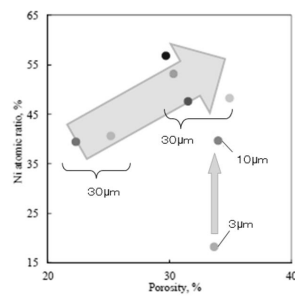
【図 2】



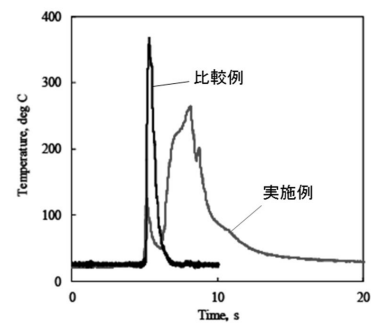
【図 4】



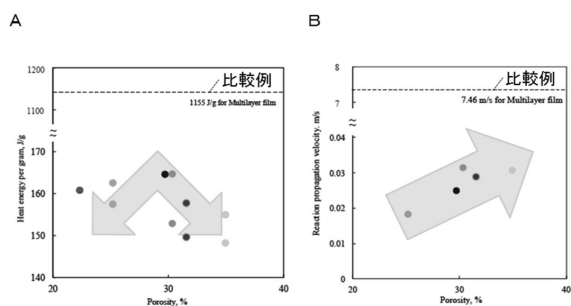
【図 5】



【図 7】



【図 6】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 B 2 2 F 1/00 (2006.01) B 2 2 F 1/00 N

(72)発明者 高根 勝久  
 兵庫県相生市矢野町上土井 2 7 3 - 1 ガウス株式会社内

(72)発明者 藤田 和大  
 兵庫県相生市矢野町上土井 2 7 3 - 1 ガウス株式会社内

審査官 磯部 賢

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 1 8 8 5 5 9 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 1 - 2 1 0 7 5 8 ( J P , A )  
 特表平 0 9 - 5 0 2 1 3 1 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 2 - 5 1 6 2 3 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 1 9 2 4 6 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 1 8 0 1 4 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 0 4 7 0 1 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 0 1 5 2 6 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 0 3 0 0 3 8 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 9 4 1 3 4 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 5 B	3 / 0 2	-	3 / 1 8
B 2 2 F	1 / 0 0	-	8 / 0 0
C 2 3 C	1 8 / 0 0	-	2 0 / 0 8
B 3 2 B	1 / 0 0	-	4 3 / 0 0