

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7076134号
(P7076134)

(45)発行日 令和4年5月27日(2022.5.27)

(24)登録日 令和4年5月19日(2022.5.19)

(51)国際特許分類

C 0 4 B	35/495 (2006.01)	F I	C 0 4 B	35/495
C 0 1 G	31/00 (2006.01)		C 0 1 G	31/00
C 0 1 G	39/00 (2006.01)		C 0 1 G	39/00
C 0 1 G	49/00 (2006.01)		C 0 1 G	49/00

請求項の数 7 (全9頁)

(21)出願番号	特願2018-110035(P2018-110035)
(22)出願日	平成30年6月8日(2018.6.8)
(65)公開番号	特開2019-210198(P2019-210198)
	A)
(43)公開日	令和1年12月12日(2019.12.12)
審査請求日	令和3年5月18日(2021.5.18)
特許法第30条第2項適用	平成29年12月12日に 頒布されたThe 2nd international Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) 講演概要集に掲載
特許法第30条第2項適用	平成29年12月13日に 東京工業大学において開催されたThe 2nd international Symposium on Negative Thermal Expansion and 最終頁に続く

(73)特許権者	504139662 国立大学法人東海国立大学機構 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(74)代理人	100105924 弁理士 森下 賢樹
(72)発明者	竹中 康司 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立 大学法人名古屋大学内
(72)発明者	岡本 佳比古 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立 大学法人名古屋大学内
(72)発明者	横山 泰範 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立 大学法人名古屋大学内
(72)発明者	片山 尚幸 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負熱膨張材料および複合材料

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

一般式 (1) Cu₂-xR_xV₂O₇ (RはGa、Feから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、線膨張係数が -10 ppm/K 以下である酸化物焼結体を含む負熱膨張材料。

【請求項2】

前記一般式(1)におけるxは、0.1~0.2であることを特徴とする請求項1に記載の負熱膨張材料。

【請求項3】

一般式 (2) Cu₂V₂-xMo_xO₇ で表され、線膨張係数が -10 ppm/K 以下である酸化物焼結体を含む負熱膨張材料。

【請求項4】

前記一般式(2)におけるxは、0.1~0.2であることを特徴とする請求項3に記載の負熱膨張材料。

【請求項5】

前記酸化物焼結体は、単斜晶の相であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の負熱膨張材料。

【請求項6】

100~700Kの温度範囲において線膨張係数が -10 ppm/K 以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の負熱膨張材料。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の負熱膨張材料と、正の線膨張係数を有する正熱膨張材料と、を含む複合材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、負熱膨張材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

一般的に、物質は温度上昇に伴って熱膨張することが知られている。しかしながら、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る。長さにして 10 ppm (10 - 5) 程度の、一般的な感覚からすればわずかな変化率でも、ナノ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、部品のわずかな歪が機能に大きな影響を与える精密機器などの分野では大きな問題である。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他の問題も生じることがある。

10

【0003】

一方、温度上昇に伴って格子体積が減少する（負の熱膨張率を持った）負熱膨張材料も知られている。例えば、負の熱膨張率を有する - Cu₂V₂O₇ と正の熱膨張率を有する Al を混合することで熱膨張を抑制する複合材料が知られている（非特許文献 1）。

20

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0004】**

【文献】N. Zhang et al., 「Tailored thermal expansion and electrical properties of -Cu₂V₂O₇/Al」、Ceramics International, 2016, 42, p.17004-17008

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

- Cu₂V₂O₇ は、線膨張係数にして -5 ~ -6 ppm / の負熱膨張を、室温から 200 の温度域で発現することが知られている。しかしながら、- Cu₂V₂O₇ の線膨張係数の大きさや負熱膨張を示す温度範囲については改善の余地がある。

30

【0006】

本開示はこうした状況に鑑みてなされており、その目的とするところの一つは、広い温度範囲で大きな負熱膨張を示す新たな材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

上記課題を解決するために、本開示のある態様の負熱膨張材料は、一般式 (1) Cu₂-xR_xV₂O₇ (R は Zn, Ga, Fe から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表され、線膨張係数が -10 ppm / K 以下である酸化物焼結体を含む。

40

【発明の効果】**【0008】**

本開示によれば、広い温度範囲で大きな負熱膨張を示す新たな材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】**【0009】**

【図 1】原料に Zn を含まない Cu₂V₂O₇ および原料に Zn を含む Cu_{1.8}Zn_{0.2}V₂O₇ の X 線回折パターンを示す図である。

【図 2】 - Cu₂V₂O₇ 及び - Cu_{1.8}Zn_{0.2}V₂O₇ の熱膨張特性を示す図である。

【図 3】置換元素が異なる一般式 (1) Cu₂-xR_xV₂O₇ (R は Zn, Ga, Fe

50

から選ばれる少なくとも1種の元素)または一般式(2)Cu₂V_{2-x}Mo_xO₇で表される酸化物焼結体の熱膨張特性を示す図である。

【図4】置換元素がZnの場合において、置換量xが異なる各試料の熱膨張特性を示す図である。

【図5】本実施の形態に係る複合材料の熱膨張特性を示す図である。

【図6】V/V(unit cell)とV/V(bulk)との大きな乖離を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは、負熱膨張が発現する物質の候補として、Cu₂V₂O₇系に注目した。結晶構造が直方晶の-Cu₂V₂O₇は、強誘電と弱常磁性が共存するマルチフェロイック物質として関心が持たれているが、室温を含むそれより高温側の比較的広い温度域で、誘電不安定性に起因すると思われる、結晶格子の異方的な熱変形が見られる。この結果、広い温度範囲で温度の上昇に伴いユニットセル体積が収縮する負熱膨張が出現する。

10

【0011】

Cu₂V₂O₇は様々な元素で置換することにより、直方晶の相の他、単斜相の相、三斜晶の相をとりうる。そこで、本発明者らは、CuサイトやVサイトの一部を他の元素で置換した場合に、従来の-Cu₂V₂O₇系では実現し得ない負熱膨張特性を発現することを見出し、以下に例示する負熱膨張材料を考案した。

20

【0012】

本開示のある態様の負熱膨張材料は、一般式(1)Cu_{2-x}R_xV₂O₇(RはZn、Ga、Feから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、線膨張係数が-10(ppm/K)以下である酸化物焼結体を含む。

【0013】

この態様によると、CuがRで置換されていない-Cu₂V₂O₇の線膨張係数よりも絶対値の大きな負の線膨張係数を実現できる。

【0014】

前記一般式(1)におけるxは、0.1~1であってもよい。これにより、CuがRで置換されていない-Cu₂V₂O₇の線膨張係数よりも絶対値の大きな線膨張係数を実現できる。

30

【0015】

RはZnであってもよい。これにより、室温で安定した相(単斜相)の結晶構造が得られる。

【0016】

前記一般式(1)におけるxは、0.15~1であってもよい。これにより、CuがRで置換されていない-Cu₂V₂O₇の線膨張係数よりも絶対値の大きな線膨張係数を実現できる。

【0017】

本開示の別の態様もまた、負熱膨張材料である。この負熱膨張材料は、一般式(2)Cu₂V_{2-x}Mo_xO₇で表され、線膨張係数が-10ppm/K以下である酸化物焼結体を含む。

40

【0018】

この態様によると、CuがRで置換されていない-Cu₂V₂O₇の線膨張係数よりも絶対値の大きな負の線膨張係数を実現できる。

【0019】

xは、0.1~0.3であってもよい。これにより、CuがRで置換されていない-Cu₂V₂O₇の線膨張係数よりも絶対値の大きな線膨張係数を実現できる。

【0020】

酸化物焼結体は、単斜晶の相であってもよい。

【0021】

50

100～700Kの温度範囲において線膨張係数が-10ppm/K以下であってもよい。

【0022】

本開示の他の態様は、複合材料である。この複合材料は、負熱膨張材料と、正の線膨張係数を有する正熱膨張材料と、を含んでいる。これにより、温度変化に対する体積変化が抑制された複合材料が実現できる。

【0023】

以下、図面等を参照しながら、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。

【0024】

(試料の作製方法)

はじめに、固相反応法を用いて- $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 及び- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ の多結晶焼結体(セラミックス)試料を作製した。具体的には、化学量論比で秤量した CuO 、 ZnO 及び V_2O_5 を乳鉢で混合し、温度873～953Kの大気中で10時間加熱した。得られた粉末を、スパークプラズマ焼結(SPS)炉(SPSシンテックス株式会社製)を用いて焼結し、酸化物焼結体を得た。焼結は、真空($< 10^{-1}\text{Pa}$)下、グラファイトダイを用いて723Kで5分間行った。

10

【0025】

その後、それぞれの試料を粉末X線回折(XRD)法(測定温度295K、 CuK の特性X線:波長=0.15418nm)および放射光温度変化X線回折法(波長=0.06521nm)を用いて結晶構造を評価した。図1は、原料にZnを含まない $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ および原料にZnを含む $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ のX線回折パターンを示す図である。

20

【0026】

図1に示すように、ZnでCuが置換されてない $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は結晶構造が相(直方晶)であり、ZnでCuの一部が置換されている $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ は結晶構造が相(単斜晶)である。このように、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の一部の元素を他の元素で置換することで、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の組成では高温(977K以上)でなければ安定して存在しない相が、室温で安定して存在できる。

【0027】

図2は、- $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 及び- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ の熱膨張特性を示す図である。縦軸は100Kの体積Vを基準とした体積変化 $\Delta V/V$ である。体積変化は、レーザー熱膨張系(LIX-2:株式会社アルバック製)を用いて算出した線膨張係数を用いて算出している(測定温度範囲100～700K)。表1に、- $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 及び- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ のそれぞれの結晶構造、体膨張係数、負熱膨張の発現範囲T(K)、体積変化総量 $\Delta V/V(\%)$ の各値を記載した。

30

【0028】

【表1】

	結晶構造	β (ppm/K)	ΔT (K)	$\Delta V/V(\%)$
$\alpha-\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	直方晶	-16	500(100～600)	0.80
$\beta-\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$	単斜晶	-43	600(100～700)	2.6

40

【0029】

表1に示すように、- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ は、体膨張係数($=3$)の絶対値が- $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の体膨張係数の絶対値の2.5倍以上である。また、- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ の体積変化総量 $\Delta V/V$ は2.6%であり、- $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の体積変化総量の3倍以上であり、大きな負熱膨張を示す材料であることがわかる。また、- $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ では、600Kを超えたあたりから線膨張係数の絶対値が減少し始めているが、- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ では、700Kに至っても線膨張係数はほぼ一定である。

50

線膨張係数は、

【0030】

次に、置換元素が負熱膨張に与える影響について説明する。図3は、置換元素が異なる一般式(1)Cu_{2-x}R_xV₂O₇(RはZn、Ga、Feから選ばれる少なくとも1種の元素)または一般式(2)Cu₂V_{2-x}Mo_xO₇で表される酸化物焼結体の熱膨張特性を示す図である。表2に、置換元素、置換量x、線膨張係数、測定温度範囲T(K)、体積変化総量V/V(%)の各値を記載した。

【0031】

【表2】

置換元素	x	α (ppm/K)	ΔT (K)	$\Delta V/V(%)$
Zn	0.2	-14.4	600(100~700)	2.6
Ga	0.1	-13.9	400(100~500)	1.6
Fe	0.2	-10.3	400(100~500)	0.93
Mo	0.2	-15.2	400(100~500)	1.8

10

【0032】

表2に示すように、一般式(1)または一般式(2)において、置換元素がGa、Fe、Mo、置換量xが0.1~0.2の場合も、少なくとも100~500Kの温度範囲で-Cu₂V₂O₇よりも大きな負熱膨張が見られた。具体的には、いずれの試料も線膨張係数が-10ppm/K以下であり、CuがRで置換されていない-Cu₂V₂O₇の線膨張係数よりも絶対値の大きな負の線膨張係数を実現できる。したがって、一般式(1)または一般式(2)において、置換元素がGa、Fe、Moの場合、置換量xが0.05以上、好ましくは0.1以上であり、また、置換量xが0.3以下、好ましくは0.2以下である。

20

【0033】

次に、置換元素の置換量xの影響について説明する。図4は、置換元素がZnの場合において、置換量xが異なる各試料の熱膨張特性を示す図である。表3に、置換元素、置換量x、線膨張係数、測定温度範囲T(K)、体積変化総量V/V(%)の各値を記載した。

30

【0034】

【表3】

置換元素	x	α (ppm/K)	ΔT (K)	$\Delta V/V(%)$
Zn	0.15	-10.2	400(100~500)	1.2
Zn	0.2	-14.4	600(100~700)	2.6
Zn	0.3	-14.1	400(100~500)	1.7
Zn	0.5	-9.4	400(100~500)	1.1
Zn	1	-6.8	400(100~500)	0.8

40

【0035】

表3に示すように、Cu_{2-x}Zn_xV₂O₇の置換元素Znの置換量xが0.15~1の場合も、少なくとも100~500Kの温度範囲で-Cu₂V₂O₇よりも大きな負熱膨張が見られた。なお、-Cu_{2-x}Zn_xV₂O₇は、100~700Kの温度範囲において線膨張係数が-10ppm/K以下、好ましくは-14ppm/K以下であるとよい。具体的には、Cu_{2-x}Zn_xV₂O₇の置換元素Znの置換量xは、0.15以上0.5以下の場合が好ましく、0.2以上0.3以下の場合がより好ましい。

【0036】

50

次に、一般式(1) $Cu_2 - x R_x V_2 O_7$ (R は Zn 、 Ga 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種の元素) または一般式(2) $Cu_2 V_2 - x Mo_x O_7$ で表される酸化物焼結体からなる負熱膨張材料と、樹脂や金属等の正の線膨張係数を有する正熱膨張材料と、を含んだ複合材料について説明する。

【0037】

図 5 は、本実施の形態に係る複合材料の熱膨張特性を示す図である。図 5 に示す複合材料は、線膨張係数が -14 ppm/K の $-Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ を 50 vol %、線膨張係数が 60 ppm/K のエポキシ樹脂を 50 vol %、混合したものである。図 5 に示すように、本実施の形態に係る複合材料は、エポキシ樹脂単独の場合よりも温度変化に対する熱膨張(体積変化)が大きく抑制されている。エポキシ樹脂の代わりに、エンジニアリングプラスチック、ポリビニルブチラール樹脂、フェノール樹脂等の樹脂材料やアルミニウムのような金属材料を含んでもよい。

10

【0038】

なお、図 5 で ROM (Rule of Mixture) として記載されているラインは、線膨張係数の異なる 2 つの材料を所定の体積分率で混合した場合の理想的な線膨張係数を示すものであり、本実施の形態の複合材料を測定した線膨張係数とほぼ一致する。

【0039】

本実施の形態で説明した $-Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ において、結晶のユニットセルで見た場合の温度上昇に伴う V/V (unit cell) が、酸化物焼結体全体で見た場合の温度上昇に伴う V/V (bulk) よりも非常に小さい。具体的には、 $-Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ の焼結体が 200K から 700K まで昇温した場合、单斜晶(相)の格子定数は a 軸が -1.6% 、 b 軸が 1.1% 、 c 軸が -0.3% 、角度が -0.1% 变化し、 V/V (unit cell) が -0.8% である。したがって、 V/V (unit cell) は、表 1 に示す V/V (bulk) = -2.6% の $1/3$ 程度しかない。

20

【0040】

図 6 は、 V/V (unit cell) と V/V (bulk)との大きな乖離を説明するための模式図である。図 6 に示すように、焼結体(セラミックス)では結晶粒の間に空隙がある。また、結晶の負熱膨張は必ずしも等方的に大きさが変化するわけではなく、 $-Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ の場合、前述のように a 軸と c 軸の方向に縮むが、 b 軸の方向に延びる。そのため、仮に b 軸の方向に空隙がある場合、空隙で結晶の b 軸方向の伸びが吸収されるため、焼結体全体としては負熱膨張が大きくなると考えられる。

30

【0041】

上述のように、本開示の実施の形態に係る負熱膨張材料は、 $100\sim700\text{K}$ 程度までの広い温度範囲で、温度変化に対して線膨張係数がほぼ一定であり、材料機能設計が容易である。また、主に Cu 、 Zn 、 V といった安価な元素で構成されていること、酸化物で合成温度も低く、製造が容易であること、などの工業的メリットがある。

【0042】

以上、本開示を実施の形態をもとに説明した。この実施の形態は例示であり、それらの各構成要素や各処理プロセスの組合せにいろいろな変形例が可能のこと、またこうした変形例も本開示の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

40

【産業上の利用可能性】

【0043】

本開示の一般式(1) $Cu_2 - x R_x V_2 O_7$ (R は Zn 、 Ga 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種の元素) または一般式(2) $Cu_2 V_2 - x Mo_x O_7$ で表される酸化物焼結体は、通常材料が示す熱膨張を相殺して抑制する熱膨張抑制剤として利用することができる。更に、特定の温度範囲においては、正にも負にも膨張しない、ゼロ熱膨張材料を作製できる。

【0044】

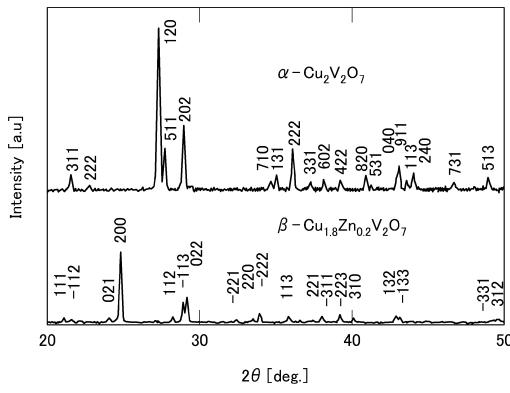
具体的には、温度による形状や寸法の変化を嫌う精密光学部品や機械部品、プロセス機器・工具、ファイバーゲーティングの温度補償材、プリント回路基板、電子部品の封止材

50

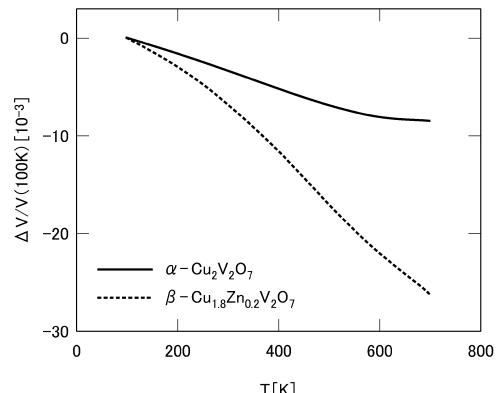
、熱スイッチ、冷凍機部品、人工衛星部品などに利用することができる。特に、正の熱膨張率の大きな樹脂のマトリックス相に負熱膨張材料が分散された複合材料とすることで、樹脂材料においても熱膨張を抑制、制御することが可能となるため、様々な用途での利用が可能となる。

【図面】

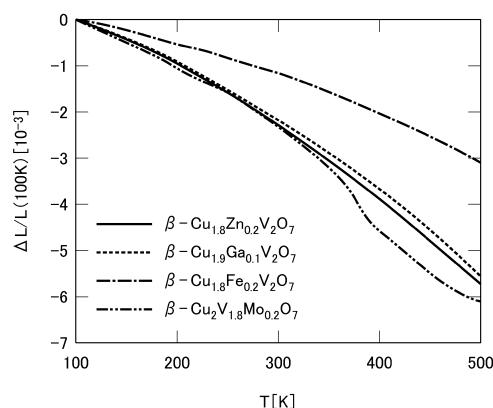
【図 1】



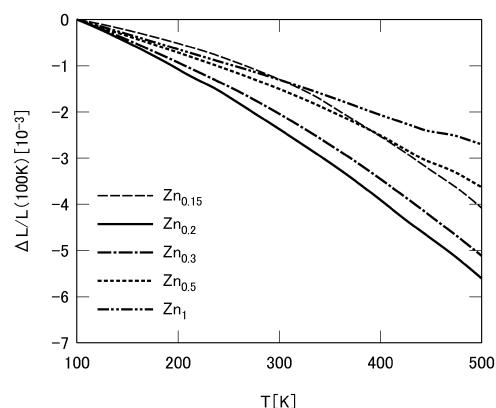
【図 2】



【図 3】



【図 4】



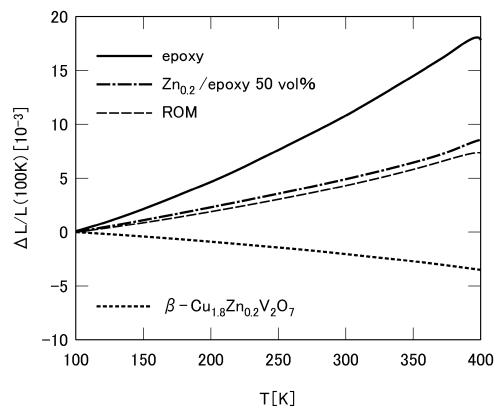
20

30

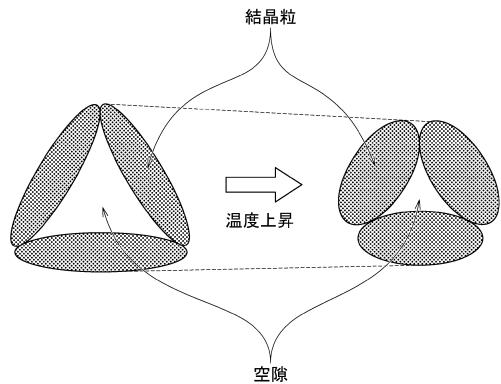
40

50

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

Related Materials (ISNTE-II) で発表
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献
- 中国特許出願公開第110229001(CN,A)
中国特許出願公開第106145942(CN,A)
Cu₂V₂O₇の構造パラメータと負熱膨張, 日本物理学会2017年秋季大会概要集, 2017年
Tailored thermal expansion and electrical properties of -Cu₂V₂O₇/Al, Ceramics International, 2016年
(ZnxCu₂-x)V₂O₇の熱電特性と相変態, 粉体および粉末冶金, 2007年
Phase Relation in the Zn₂V₂O₇-Cu₂V₂O₇ System from Room Temperature to Melting, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2008年
Structural characterization and magnetic properties of divanadates ZnMV₂O₇ (M=Co,Ni and Cu), Journal of Alloys and Compounds, 2005年
Structural Characterization of the -Cu₂V₂O₇-Zn₂V₂O₇ Solid Solution, Journal of Solid State Chemistry, 1999年
Journal of Solid State Chemistry, 2001年, 156, pp.339-348, DOI:10.1006/jssc.2000.004
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C 0 4 B
C 0 1 G
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
J S T C h i n a (J D r e a m I I I)