

# 負の熱膨張を示す 新しいペロブスカイト構造酸化物

京都大学 化学研究所

教授 島川 祐一

# 熱膨張

一般に物質では温度が上がるとその体積は大きくなる

液体熱膨張を利用： 水銀温度計  
アルコール温度計、など

固体熱膨張を利用： 熱膨張接点  
バイメタル、など

# 固体の熱膨張：デメリット

ガラスのコップに熱湯を注ぐと割れるのは典型例

## 金属の熱膨張による変形：

冬場と比べ夏場の東京—新大阪間のレールの  
全長は約 256 m長くなる

(20 °Cでの鉄の線熱膨張係数：12 ppm/°C)

# 近年の新しい問題点 (1)

エレクトロニクス(携帯電話、スマホ、カメラ、ビデオ、ポータブルPC)の急速な進歩

小型で高性能な機器

小さな機器で多くの電力が消費される状況:

デバイスの発熱が機器動作へ大きな影響を与えるレベル

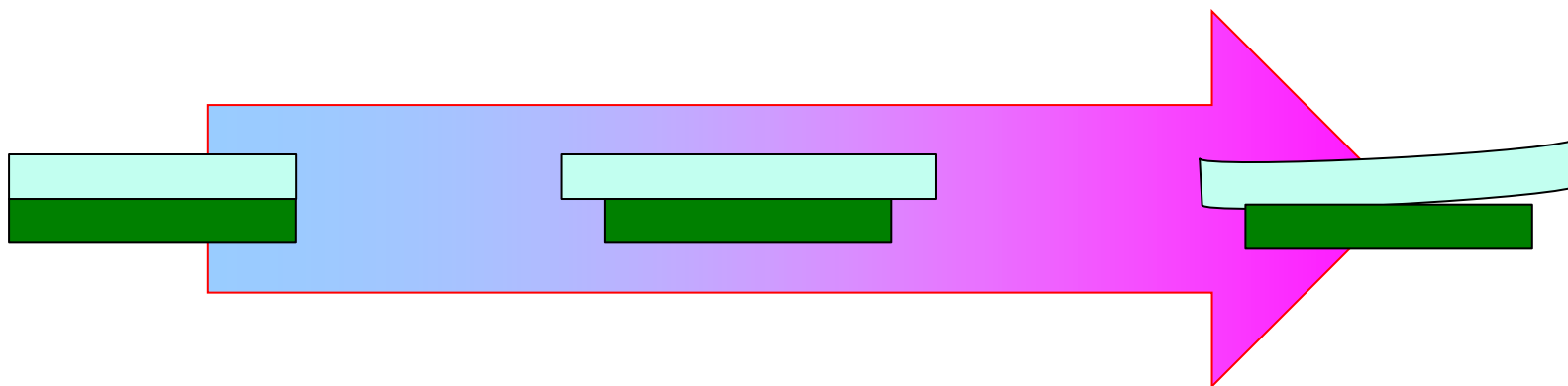
DVD、CD、ハードディスク、  
などピックアップ装置

サブミクロンサイズ的位置精度  
が必要

# 近年の新しい問題点 (2)

複合・スタック部品における温度履歴による剥離や破壊

燃料電池用スタックやエレクトロニクス基板、など  
熱膨張率の異なる部材の複合部品での問題が顕在



# 近年の新しい問題点 (3)

精密加工機器や半導体製造装置など、産業用分野

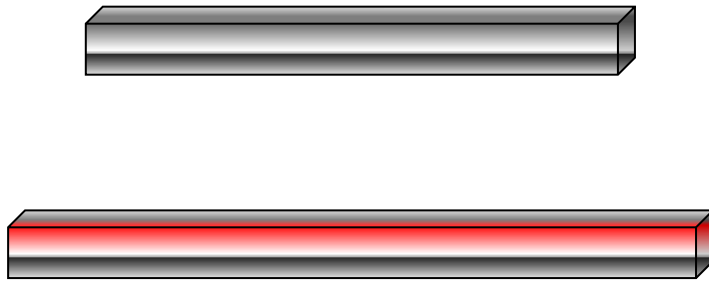
例えば、半導体デバイスの細線幅は数10 nm:

1 °Cの温度上昇で

鉄は約 1.2  $\mu\text{m}$

アルミニウムは約 2.3  $\mu\text{m}$

アルミナセラミックスでも 約 0.7  $\mu\text{m}$ 伸びる



# 問題解決へのアプローチ

ゼロ熱膨張材料、低熱膨張材料の開発が必須

正の熱膨張材料 + 負の熱膨張材料を組み合わせる  
(ナノコンポジット化)

熱膨張特性の制御が可能

負の熱膨張材料: NTE (Negative Thermal Expansion  
材料の研究開発が活発化

しかしながら、

負の熱膨張を示す材料はほとんど知られていない

# 負の熱膨張材料(従来材料)

## 各種材料の熱膨張係数 $\alpha$

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$8.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	
$\text{SiO}_2$ (アモルファス)	3.0	
$\text{SiO}_2$ (faujasite)	- 4.2	
$\text{LiAlSiO}_4$	- 1	
$\text{PbTiO}_3$	- 3.5	
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	- 2.2	
$\text{Lu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	- 6.8	
$\text{ZrW}_2\text{O}_8$	<b>- 8.7</b>	<b>- 0.4%</b>
		<b>(室温 <math>\leftrightarrow</math> 680<math>^\circ\text{C}</math>)</b>



# 負の熱膨張材料(従来材料)

マンガン窒化物

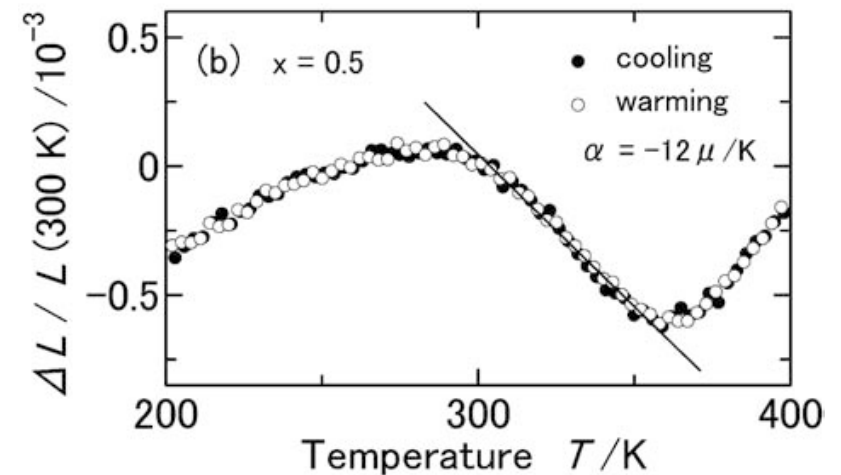
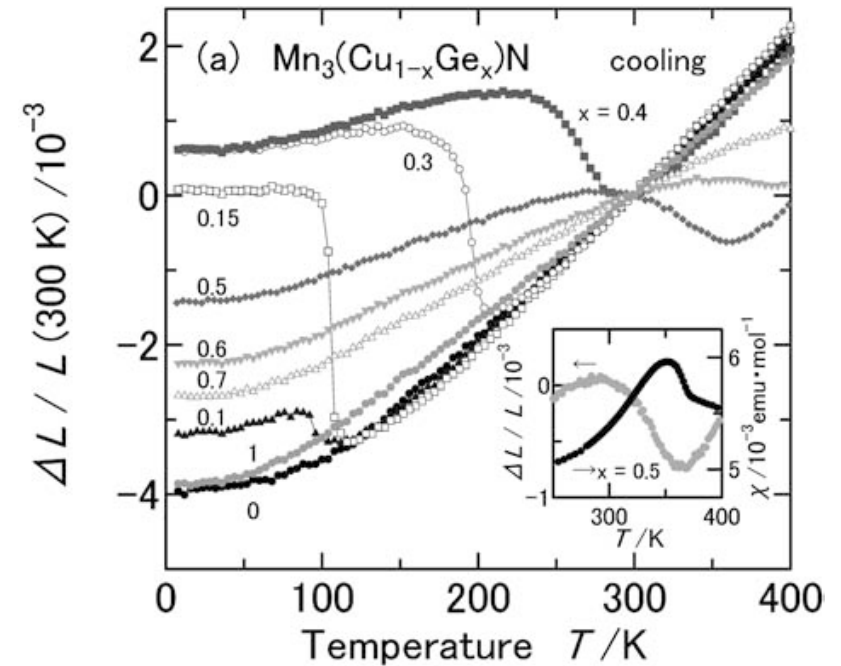
$\text{Mn}_3\text{XN}$

( $\text{X} = \text{Cu-Sn, Zn-Sn}$  など)

最大で  $-30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  を確認

K. Takenaka and H. Takagi,  
Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 261902.

K. Takenaka et al.,  
Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 011927.



# 負の(低)熱膨張材料(市販材料)

AGCセラミックス(株)

ローテック:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  (チタン酸アルミニウム)

$-0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  (室温 $\sim$ 600 $^\circ\text{C}$ )       $-0.5\%$  (体積変化)

$0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  (室温 $\sim$ 1000 $^\circ\text{C}$ )

耐熱衝撃性が高く、冶金用、窯炉用熱交換器、電気絶縁用などの工業用セラミックスとして利用

日本電気硝子(株)

ネオセラム:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$   $\beta$ スポジューメン固溶体

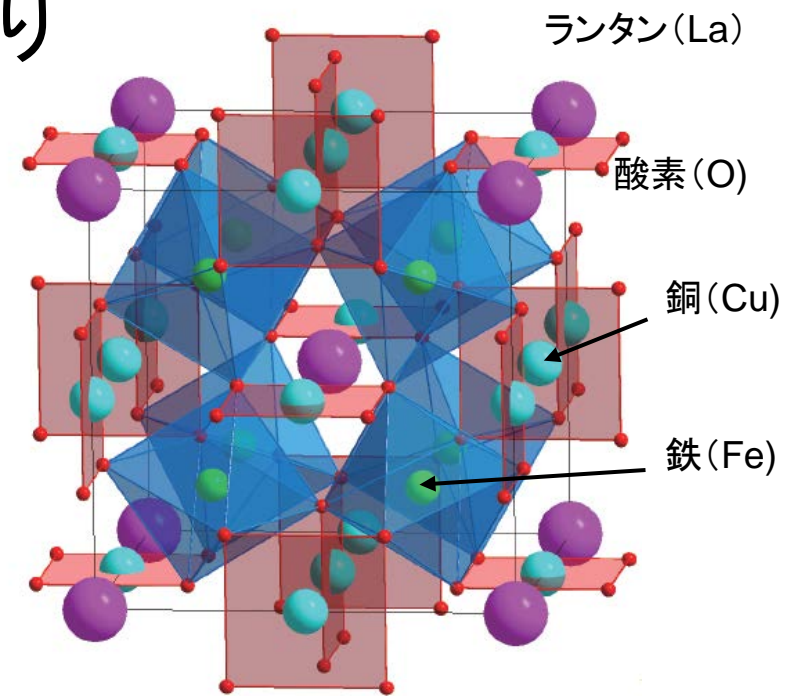
$-0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  (室温 $\sim$ 600 $^\circ\text{C}$ )       $-0.25\%$  (体積変化)

低熱膨張ガラスとして調理機用トッププレートなどに利用

# 新材料: $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物

2種類の金属イオン(CuとFe)が入り  
多くの興味深い特性が発現



Temperature-induced A-B intersite charge transfer in  
an A-site-ordered  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  perovskite

Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka & Y. Shimakawa  
*Nature* 485, 60 (2009)

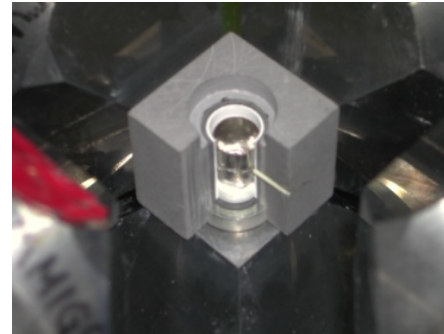
# 合成方法

酸化物原料を用いた固相反応

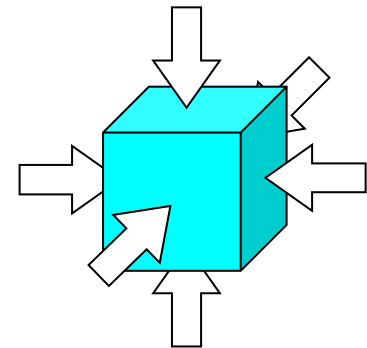
原料: 酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

酸化銅 ( $\text{CuO}$ )

酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )



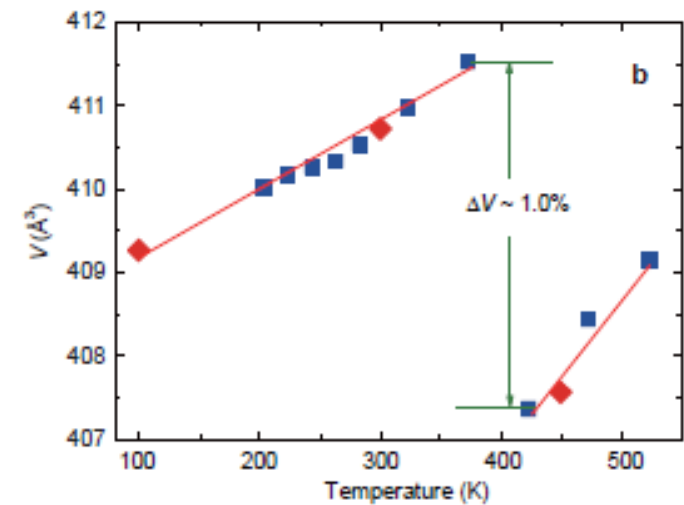
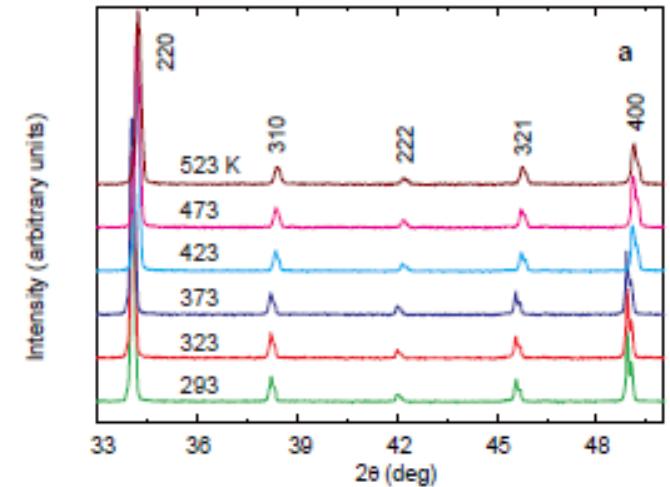
高压合成法 (10 Gpa、1000°C)



# 新材料の特徴 (1)

120 °C (393 K) で体積変化が  
-1%に達する超巨大負の熱膨張

「サイト間電荷移動」  
という従来材料とは異なる  
メカニズムでの負の熱膨張特性

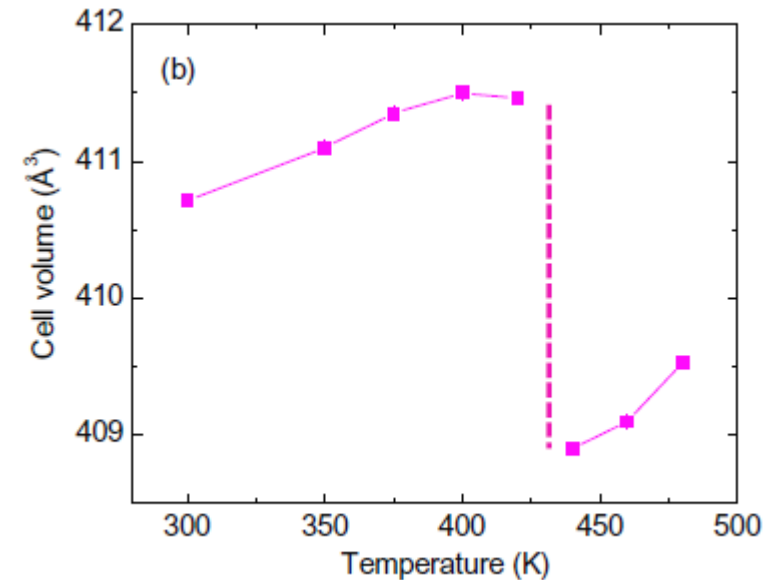


# 新材料の特徴 (2)

ランタン(La)、銅(Cu)、鉄(Fe)といった安価で安全なユビキタス元素からのみできている物質

大きな体積変化のため、様々な正の熱膨張材料と組み合わせることで、コンポジットの熱膨張特性を任意に制御可能

元素の組み合わせを代えることで、負の熱膨張が起きる温度を制御可能



155 °C (428 K)

で負の熱膨張

# 新材料の特徴 (3)

## 金属的な電気特性

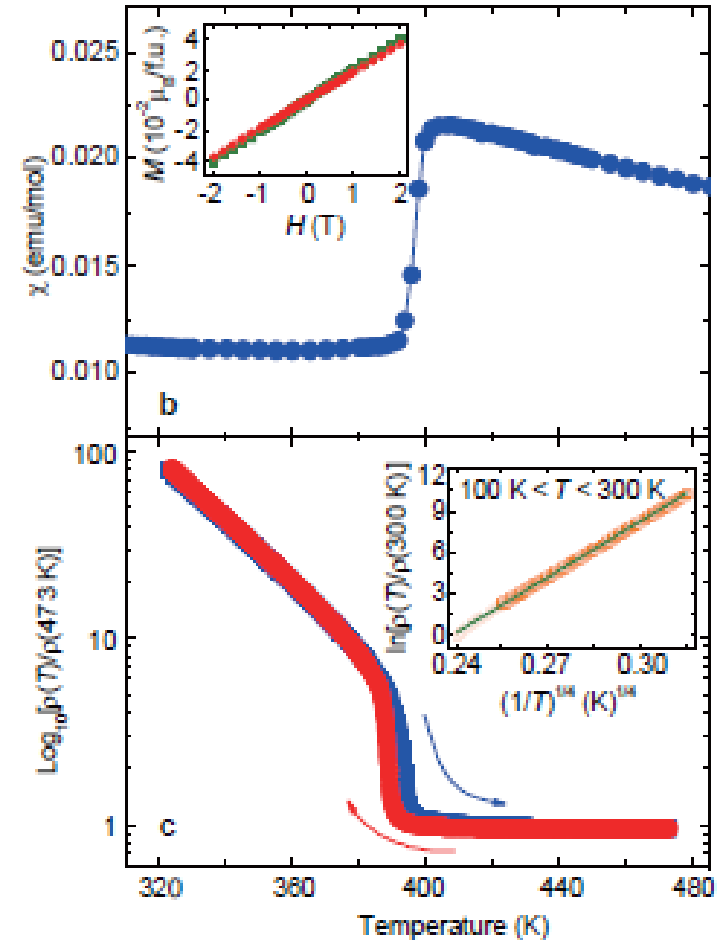
(従来材料はほとんど絶縁体)

電気特性 (金属 - 絶縁体)

磁気特性 (常磁性 - 反強磁性)

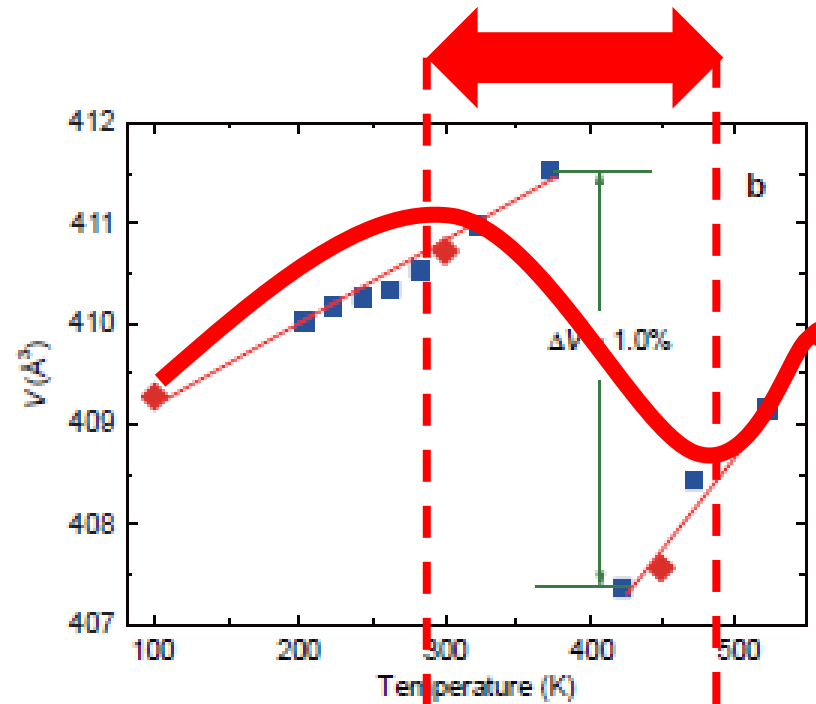
が熱膨張が変化する温度で大きく  
変化

外部から電流や磁場を加えることで、  
負の熱膨張が起こる温度を制御す  
ることが可能



# 新材料の特徴 (4)

急激な体積変化は材料の工夫で調整が可能



スイッチやセンサーなど、急激な体積変化を活かした  
応用展開も可能

(加熱による接点解除)



# 類似物質

同じAサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物には

超巨大誘電率を示す

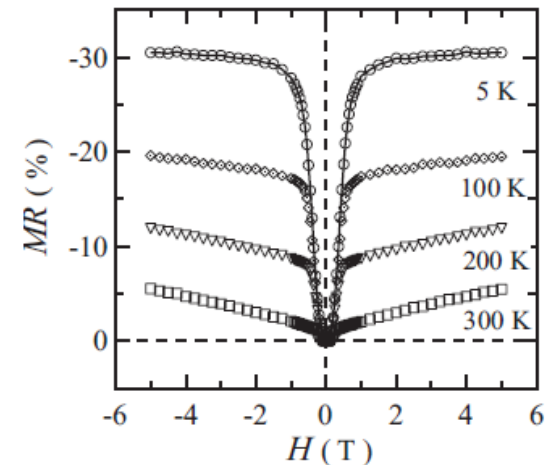
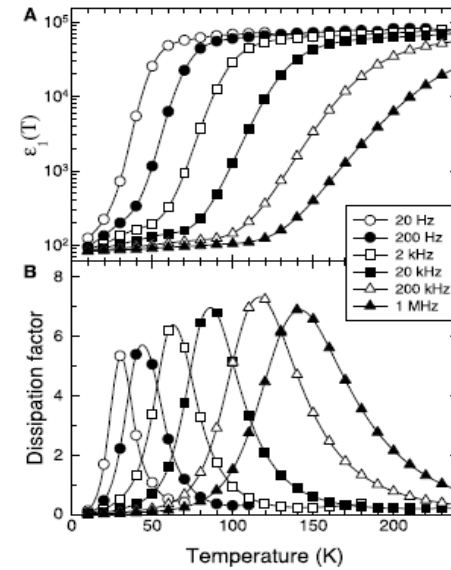


巨大磁気抵抗効果を示す



などがある

材料を混ぜることで、複合特性を示す材料を作り出すことも可能



# 新規用途の開発と課題

単なる「負の熱膨張」や「低熱膨張」ではない、  
新奇的な用途開発を期待

特に、エレクトロニクス以外の分野での応用展開  
を期待

材料合成は固相反応のバルク材料に限らず、  
薄膜や微粒子などの形態での合成を今後検討

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : Aサイト秩序型  
ペロブスカイト酸化物
- 出願番号 : 特願2009-050505
- 出願人 : 京都大学
- 発明者 : 龍 有文、島川 祐一、  
林 直顕、齊藤 高志、  
東 正樹、村中 重利

# 特許請求

## 請求項



(式中、A' 及びAはペロブスカイト型酸化物のAサイトを占める元素であって、A' はLa、Bi、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、Sr、Ba、Pb、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を示し、AはCu、Mn、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示し、Bはペロブスカイト型酸化物のBサイトを占める元素であって、Fe、Ti、V、Cr、Cu、Mn、Co、Ni、Ge、Sn、Zr及びRuからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示す。)

広く材料特許、製造特許を請求

# お問い合わせ先

京都大学

化学研究所、教授：島川 祐一

TEL 0774 - 38 - 3110

FAX 0774 - 38 - 3118

e-mail [shimak@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:shimak@scl.kyoto-u.ac.jp)

関西TLO 星安 紗希

TEL 075 - 753 - 9150

FAX 075 - 753 - 9169

e-mail [hoshiyasu@kansai-tlo.co.jp](mailto:hoshiyasu@kansai-tlo.co.jp)