

熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の 硝酸を用いない合成法

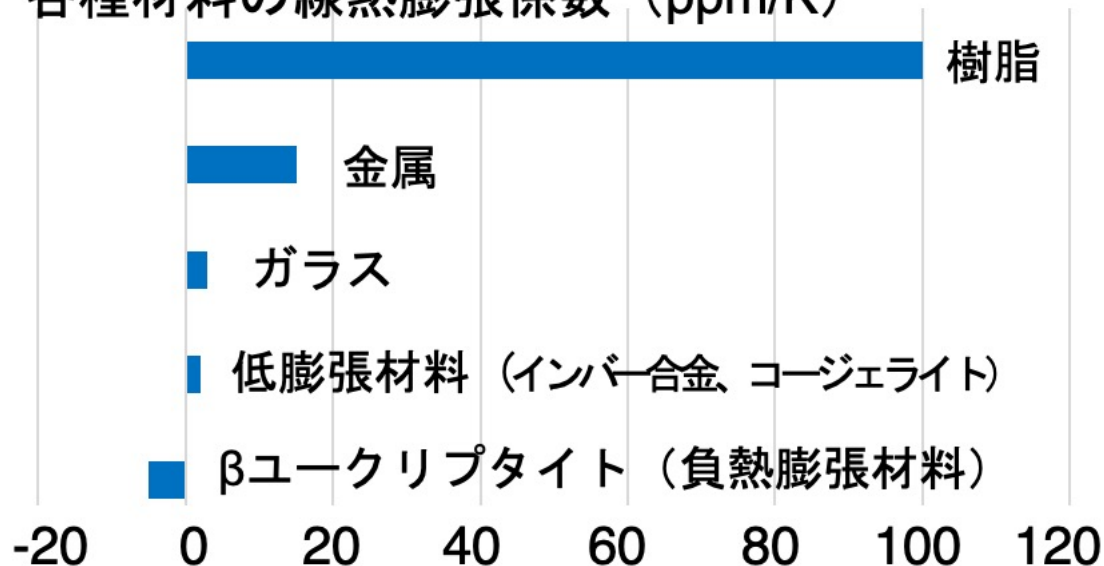
神奈川県立産業技術総合研究所
次世代機能性酸化物材料プロジェクト
プロジェクトリーダー 東 正樹

2020年6月2日

熱膨張と精密加工

- 熱膨張：固体、液体、気体を問わない物質共通の性質
- 鉄の線熱膨張係数： $\alpha_L = 12 \times 10^{-6}/K$ ($10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、ppm/K、ppm/ $^\circ\text{C}$)
 - 10cmの鉄の棒は、温度が 1°C 上がると $1.2\mu\text{m}$ 伸びる
 - 現在のLSIの配線は10nmオーダー、とても精度を保てない
- ナノテクノロジーの発展に伴う熱膨張問題の顕在化

各種材料の線熱膨張係数 (ppm/K)

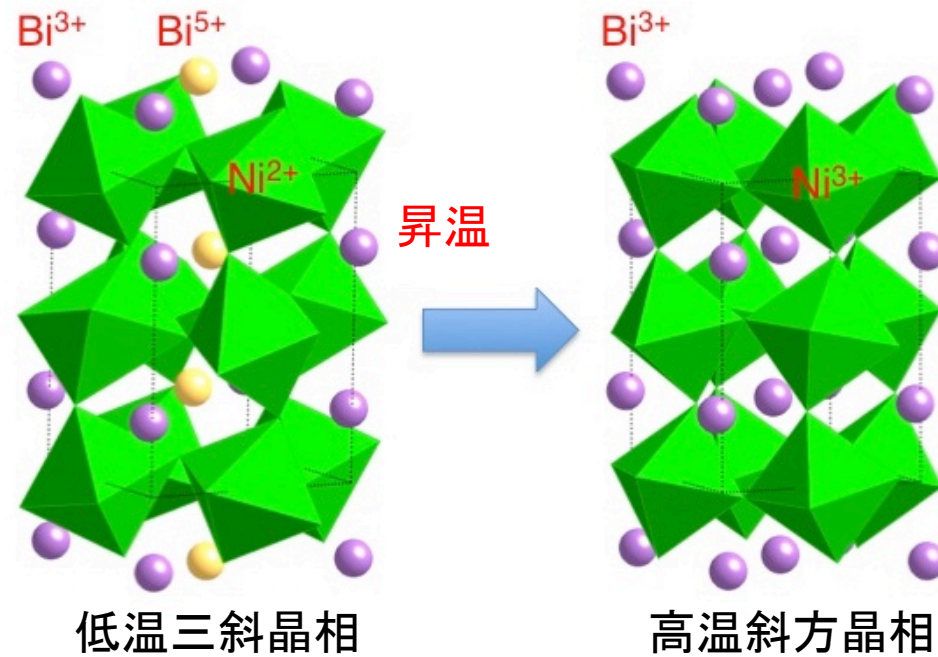
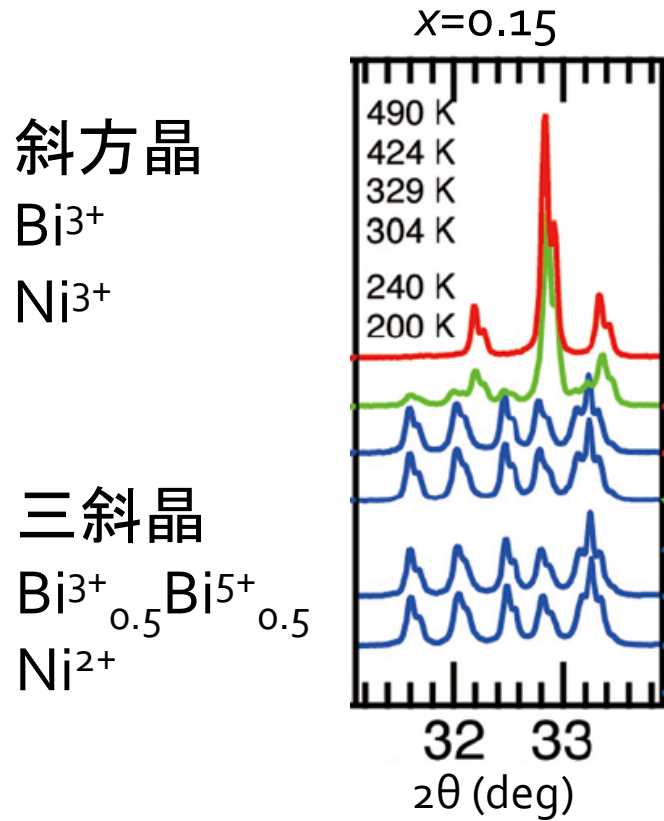


- 位置決めのはずれ
- 異種接合界面の剥離

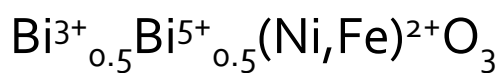
巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

- 既存材料の約5倍、 -187ppm/K の熱膨張係数
- 動作温度範囲を調整可能
- Bi^{5+} と Ni^{2+} の間の電荷移動によりNiの価数が増大、Ni-O結合が収縮して約3%の体積減少
- 18体積%の添加でビスフェノール型エポキシ樹脂の熱膨張を抑制

BiNi_{1-x}Fe_xO₃の電荷移動と体積収縮



三斜晶: Biの電荷不均化



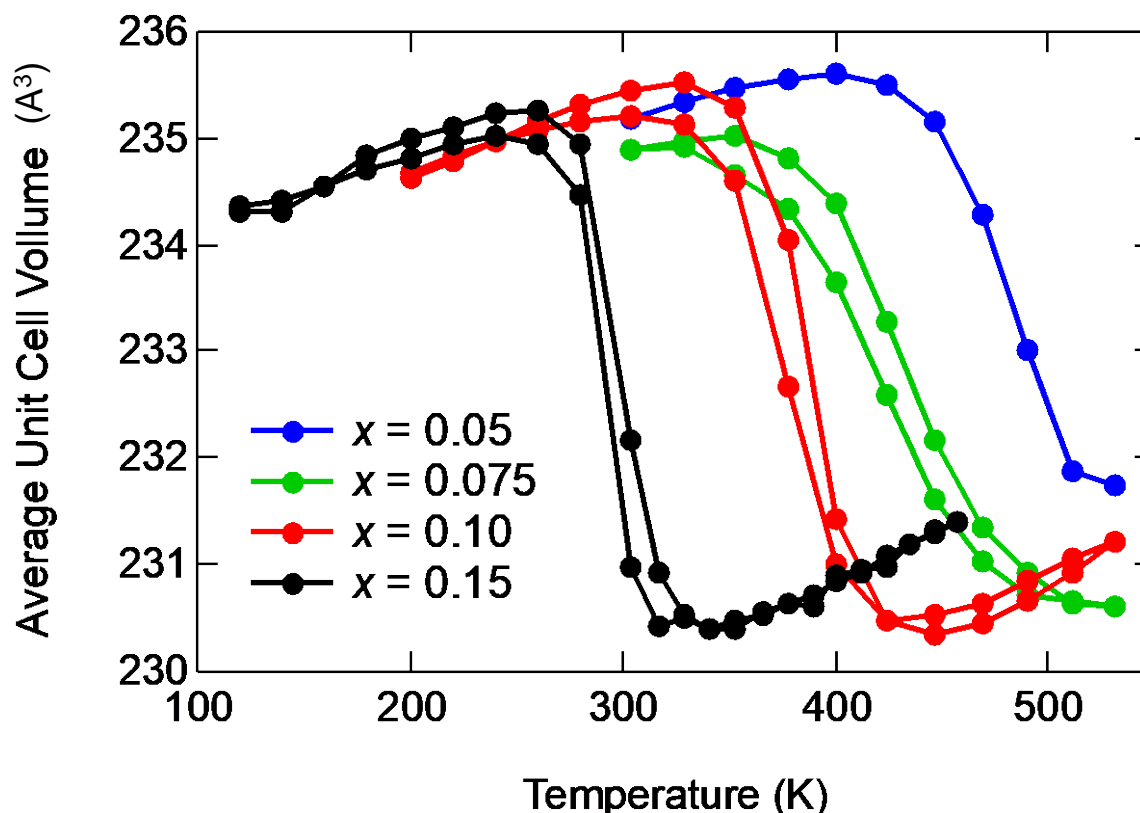
加熱するとBiの電荷不均化状態が融解

Bi⁴⁺は非常に不安定なのでBiとNiの間で電荷移動
Bi³⁺(Ni,Fe)³⁺O₃

Niの価数増大に由来するNi-O結合の収縮

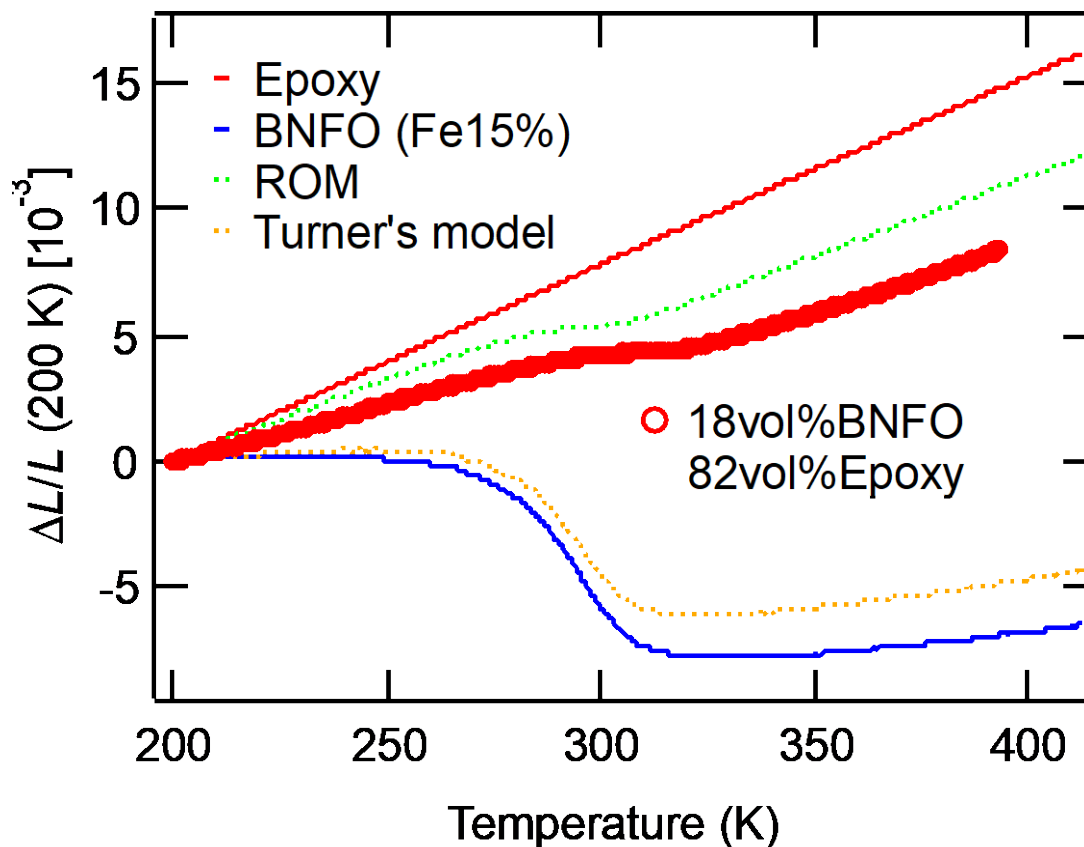
→約3%もの巨大な体積の減少

巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$



- 高温相と低温相が分率を変えながら共存→連続的な体積減少
- $\alpha_L = -187\text{ppm/K}$ **既存材料の5倍!**

ゼロ熱膨張コンポジット



18vol%BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O₃
／エポキシ樹脂複合

ビスフェノール型エポキシ樹脂の熱膨張
($\alpha=80 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)を抑制

特許第6143197号 「負熱膨張性材料」

K.Nabetani et al., Appl. Phys. Lett. (2015)

従来技術とその問題点

優れた負熱膨張特性を示す $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ だが、高圧処理に用いる前駆体の調整に

- ・金属塩を硝酸に溶解、蒸発乾固する事による硝煙の発生
- ・酸化剤として KClO_4 を混入する事による収率の低下と残留 KCl を取り除くための水洗の必要性

が問題になり、生産が滞っていた

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、硝煙の発生を低減することに成功した。
- 高温高圧処理の収率を向上する事にも成功した。
- 本技術の適用により、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の本格的な工業生産が可能となる。

企業への期待

- 樹脂コンポジット材料作製の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、低熱膨張樹脂材料を開発中の企業、精密位置決め分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 負熱膨張性材料の製造方法
- 出願番号 : 特願2019-220914
- 出願人 : 神奈川県立産業技術総合研究所、東京工業大学
- 発明者 : 東正樹、酒井雄樹

- 発明の名称 : 負熱膨張性材料の製造方法
- 出願番号 : 特願2020-032076
- 出願人 : 神奈川県立産業技術総合研究所、東京工業大学
- 発明者 : 東正樹、西久保匠、酒井雄樹、
ポツペルマイヤー ケネス、パウル ライアン

お問い合わせ先

神奈川県立産業技術総合研究所（溝の口支所）
研究開発部 研究支援課 研究支援グループ

TEL 044-819-2034

FAX 044-819-2026

e-mail res@newkast.or.jp