

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02763

研究課題名(和文)ルテニウム酸化物の巨大負熱膨張を活用した新規熱膨張抑制剤の開発

研究課題名(英文)Development of thermal expansion compensator utilizing giant negative thermal expansion of ruthenium oxides

研究代表者

竹中 康司 (Takenaka, Koshi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60283454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：結晶粒の異方的な熱変形と空隙とからなる材料組織効果により巨大な負熱膨張を発現するCa<sub>2</sub>RuO<sub>4-y</sub>について、機能の向上と機構の解明に取り組んだ。その結果、RuをFeやSnで置換することで、負熱膨張に関する体積変化を維持しつつ、動作温度域を拡大できた。詳細な電子線回折と放射光X線回折の実験により、これまで見落とされていた単斜晶歪にともなう電子軌道の整列と融解が本質的に重要であることを示した。Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4-y</sub>と同様の材料組織効果による負熱膨張材料としてCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系を見出し、スプレードライ法により1 μm程度の粒径でバルクと遜色ない負熱膨張特性を示す微粒子の製造に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

巨大な変位と広い動作温度域を持つ新たな負熱膨張材料の実現により、熱膨張抑制能力を飛躍的に向上できる。少量でも熱膨張を抑制でき、例えば金属の優れた特性 - 高い熱伝導度や加工性(切削性) - を活かしたまま熱膨張を抑制できる。広い動作温度域により、これまでは室温動作の精密機器に限定されていた用途が、宇宙空間のような極低温域を含む過酷な環境で動作する様々な機器にも広がる。本研究ではさらに1 μm程度の粒径でもバルク体と遜色ない大きな負熱膨張を実現した。この負熱膨張微粒子は電子デバイス分野を中心に要求が高まっているマイクロメートルレベルの局所領域の熱膨張制御へ負熱膨張材料を活用することを可能とする。

研究成果の概要(英文)：We have improved the functionality and elucidated the mechanism of negative thermal expansion (NTE) in Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4-y</sub>, which shows a huge NTE due to the material microstructural effects consisting of anisotropic thermal deformation of crystal grains and voids. By substituting Ru with Fe or Sn, the operating-temperature range could be expanded while maintaining the volume change related to NTE. Detailed electron diffraction and synchrotron radiation X-ray diffraction experiments have shown that the alignment and melting of electron orbitals associated with the previously overlooked monoclinic strain is essentially important. We found the Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system as a NTE material with the same microstructural effect as Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4-y</sub>, and succeeded in producing fine particles with a particle size of about 1 μm and exhibiting NTE characteristics comparable to bulk by the spray-drying method.

研究分野：固体物理学

キーワード：新機能性材料 負熱膨張 熱膨張制御 材料組織効果 微粒子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年における産業技術の高度な発達、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。線歪にして10 ppm ( $10^{-5}$ )程度、一般的な感覚ではわずかな変位でも、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深刻な悪影響を与える精密機器などの分野では致命的である。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深刻な障害が生じることがある。例えば加工機械、半導体製造装置、光学機器、計測機器、電子デバイスなど多くの産業分野で、熱膨張制御への強い要請がある。

このため、「温めると縮む」負熱膨張材料が、熱膨張制御技術の核として、近年注目を集めている。研究代表者はこれまでに、マンガン窒化物  $Mn_3AN$  ( $A$ : 金属・半導体元素) の巨大負熱膨張を発見し、その機能開拓と複合化などの利用技術の開発に取り組んできた。その結果、マンガン窒化物により樹脂や金属の熱膨張が3次元等方的に制御できることを実証した。マンガン窒化物は既に商業販売されており、今後、室温動作が想定される精密機器などへの利用が期待される。

一方で、 $Mn_3AN$  以来発見が相次いでいる巨大負熱膨張材料は、相転移に伴う体積変化  $\Delta V/V$  をある温度幅  $\Delta T$  でじわじわと起こさせることで負熱膨張を実現している「相転移型」であり、その度合い(負の線膨張係数  $\alpha$ )と動作温度幅  $\Delta T$  はトレードオフの関係 ( $3|\alpha|\Delta T \sim \Delta V/V$ ) にある。 $\beta$ -ユークリタイトなど従来型の負熱膨張材料に比べて、巨大な負の  $\alpha$  が特徴であるが、かねてより動作温度幅の狭さ ( $\Delta T < 100$  K) が欠点とされてきた。より広い実用のためには、大きな負の  $\alpha$  がより広い温度域で実現される新規負熱膨張材料の創出が不可欠である。

そのためには、負熱膨張のポテンシャルである体積変化総量  $\Delta V/V$  の大きな材料を見つけ、 $\Delta T$  を広げる必要がある。研究代表者は、 $Mn_3AN$  研究の傍ら、負熱膨張材料の新展開を見据えて様々な新規材料を検討してきた。その結果、層状ルテニウム酸化物  $Ca_2RuO_{4-y}$  を還元し酸素量を減じる ( $y \sim 0.2$ ) ことで、 $\Delta V/V$  が最大で6.7% ( $T = 135-345$  K で  $\alpha = -115$  ppm/K) に達する巨大な負熱膨張が発現することを見出した。6.7%の体積変化総量は、既知材料の最大値3.2%の倍になる。大きな  $\Delta V/V$  は、同じ動作温度幅  $\Delta T$  ならより大きな負の  $\alpha$ 、同じ負の  $\alpha$  ならより広い  $\Delta T$  を実現できる。研究代表者は、Ru を Mn などの遷移金属  $M$  で部分置換した  $Ca_2Ru_{1-x}M_xO_{4-y}$  で動作温度域が拡張されることも明らかにしており、動作温度域は例えば300 °C以下全域に拡張可能と見込まれる。

重要な点は、多結晶焼結体の熱膨張評価で得られるこの負熱膨張が X 線回折で得られる単位胞体積の負熱膨張より大きいことであり(図1) 結晶粒の配向や結合、空隙などの材料組織が大きく影響していることを示す。この材料組織効果は、負熱膨張研究の新しいパラダイムとなり得るもので、物質的に極めて限定されている負熱膨張材料研究の探索領域を大きく拡張すると期待される。

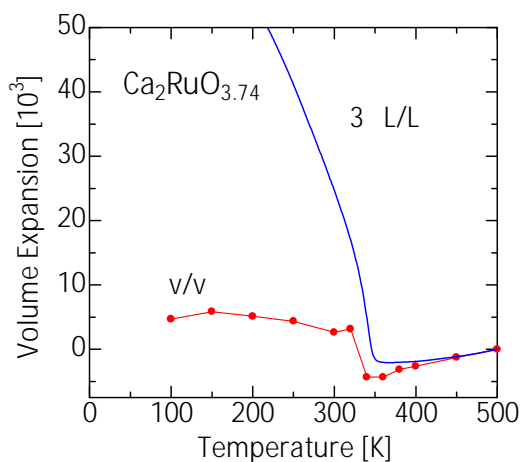


図1  $Ca_2RuO_{3.74}$  の体積膨張[K. Takenaka et al., Nature Commun. 8 (2017) 14102]. バルク焼結体試料の負熱膨張(3 $\Delta L/L$ )は単位胞体積の負熱膨張( $\Delta v/v$ )より大きく、材料組織効果の存在を示す。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $Ca_2RuO_{4-y}$  のポテンシャルを材料機能として引き出すため、1) 化学組成と材料組織の制御による、線膨張係数などの物理特性の最適化、ならびに2) 特異な物理特性を生み出す材料組織の解明、2つの課題を推進する。さらに、将来への布石として、同様の材料組織効果による新しい負熱膨張材料の創出と、それら負熱膨張材料の微粒子化、樹脂材料等との複合化に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

構成元素一部置換や酸素欠損・過剰酸素などの化学組成の制御を徹底して行い、バルク体の熱膨張と X 線回折による構造評価を行った。また、エポキシ樹脂との複合化を行い、複合材料の熱膨張測定から、粉末状での熱膨張抑制能力を評価した。 $Ca_2RuO_{4-y}$  と同様の材料組織効果に

よる負熱膨張を示す材料の探索を行い、新たな負熱膨張材料として  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  系を見出した。 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  系については、スプレードライ法やゾルゲル法といった、水溶液から出発する方法により微粒子合成を行った。得られた微粒子が  $1 \mu\text{m}$  程度の粒径でバルクと遜色ない負熱膨張特性を示すことを明らかにした。

#### 4. 研究成果

##### 負熱膨張特性の向上

Ru サイトの Fe 置換効果を調べた。電気伝導性や磁性、構造の評価から、Fe 置換にともない、負熱膨張の発現に結びつく金属絶縁体転移が、1 次相転移からクロスオーバー的なものに変化することが、動作温度の上昇や温度に対する負熱膨張線性向上の起源であることを明らかにした (図 2)。

Sn 置換が Fe 置換よりも高温 ( $\sim 700 \text{ K}$ ) まで温度に対して線形の負熱膨張が維持されることを見出した (図 3)。Ru に対して 30% 程度まで Sn を置換しても大きな負熱膨張が維持されている。高価な Ru を安価な Sn で置換できることはコスト低減につながり、この材料の工業利用にとって大きな前進である。

##### 材料組織効果の解明

精密な X 線構造評価から、バルクの負熱膨張を生み出す材料組織効果を定量的に表現できる結晶学的パラメータ「異方性指数」を導入し、結晶構造の観点から、Fe 置換効果を議論した (図 4)。

トポロジー最適化アルゴリズムを用いて、異なる結晶粒の熱歪みと空隙により、バルク焼結体で大きな負の熱膨張が出現し得ることを理論的に示した。さらに熱膨張と体積弾性率両方のパラメータを同時に議論できるパッケージの構築に取り組んだ。さらに、熱膨張と体積弾性率を同時に議論することにも成功した。今後、この種の材料組織効果により負熱膨張が発現する要件を特定することに大きな貢献をすると考える。また、材料組織効果の直接検証を目指して、電子顕微鏡による観察を試みた。

$\text{Ca}_2\text{RuO}_{4-y}$  における負熱膨張増強のメカニズム解明については、詳細な電子線回折と放射光 X 線回折の実験により、これまで見落とされていた単斜晶歪にとまなう電子軌道の整列と融解が本質的に重要であることを示した。これにより、 $\text{RuO}_6$  八面体が  $c$  軸方向に潰れたヤーンテラー歪みを伴う  $d_{xy}$  軌道秩序が  $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4-y}$  の巨大負熱膨張の起源であることを明らかにした。

##### 複合化と熱膨張抑制能力の検証

Sn 置換体とエポキシの複合化により、Fe 置換体の粒径の半分大きさ ( $5\text{-}10 \mu\text{m}$ ) でも十分な熱膨張抑制能力があることを明らかにした。このことは材料組織の出来具合は、作製法だけでなく、化学組成によっても影響されることを示唆しており、今後の組織最適化の取り組みにとって重要な知見である。

微粒子化の試みとして、原料粉のボールミル粉碎と短時間 ( $\sim 2$  時間) 焼成を組み合わせた手法により、メジアン径が  $3 \mu\text{m}$  程度の微粒子作製に成功した。エポキシ樹脂との複合化により、このレベルの微粒子でも熱膨張抑制能力があることを示したが、従来法に比べると能力が劣ることもわかった。

そこで材料組織を維持したまま小さく作ること負熱膨張性微粒子を作製する別の手法として、原料をクエン酸に溶解し、その噴霧体を急速加熱する「スプレードライ法」による合成に取り組んだ。しかし、ルテニウムの溶解度が著しく低く、合成ができなかった。

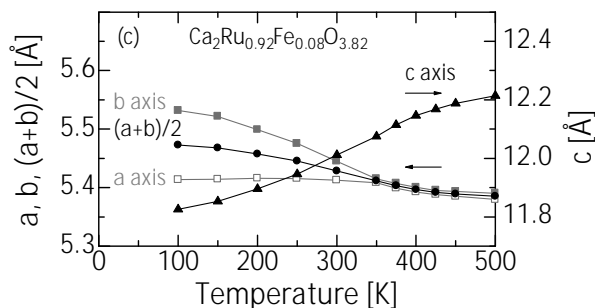


図 2  $\text{Ca}_2\text{Ru}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{3.82}$  の格子定数の温度依存性 [K. Takenaka et al., APEX 10 (2017) 115501]. 相転移に伴う急峻な変化が明瞭でなくなる。

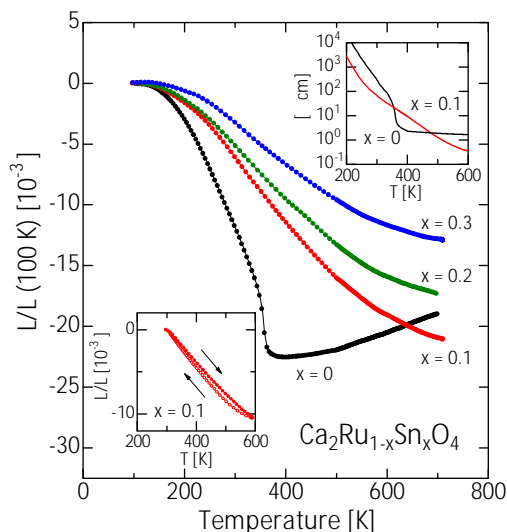


図 3  $\text{Ca}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$  焼結体の線熱膨張 [K. Takenaka et al., Appl. Phys. Lett. 113 (2018) 071902].

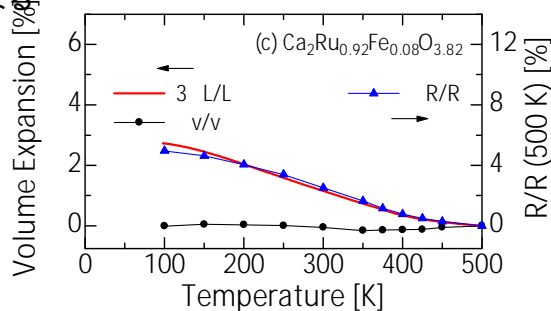


図 4  $\text{Ca}_2\text{Ru}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{3.82}$  の体積膨張と異方性指数  $\Delta R/R$  [K. Takenaka et al., APEX 10 (2017) 115501].  $R=(a+b)/2$  で定義される。

## 材料組織効果による新規材料の創出

同様の材料組織効果により負熱膨張が発現する新規材料として  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  に着眼し、組成の最適化により、100-700 K の広い温度範囲で  $\alpha = -14.4$  ppm/K を示す  $\beta\text{-Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$  を見出した(図5)。精密な X 線構造解析を行い、材料組織効果による負熱膨張発現にとって重要なパラメータの絞り込みを行った。

また、スプレードライ法ならびにゾルゲル法により  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  の微粒子合成に成功した。バルクと遜色ない負熱膨張(線膨張係数  $\alpha \sim -13$  ppm/K)を、 $1\ \mu\text{m}$  の粒径で実現した。また、ゾルゲル法では、固相反応法やスプレードライ法では難しかった希土類元素の置換にも成功した。希土類の特徴的な磁性や電子状態を活かした新機能の出現が期待される。得られた負熱膨張性微粒子をエポキシ樹脂と複合化し、その熱膨張抑制効果を検証した。その結果、エポキシ樹脂より大きなヤング率を反映し、体積比率から予測されるよりも大きな熱膨張抑制効果を確認した(図6)。

## 総括

結晶粒の異方的な熱変形と空隙とからなる構造体の材料組織効果は、巨大な負熱膨張を生み出す機構として有力である。とりわけ、相転移を活用した巨大負熱膨張材料の多くが、動作温度域が数十度からせいぜい百度の狭い範囲に限定されるのに対して、数百度にわたる著しく広い動作温度域に大きな特長がある。巨大な変位と広い動作温度域を持つ新たな負熱膨張材料により、熱膨張抑制能力を飛躍的に向上できる。少量添加で有効に熱膨張を抑制可能で、例えば金属の優れた特性 - 高い熱伝導度や加工性(切削性) - を活かしたまま熱膨張を抑制できる。広い動作温度域の確保により、これまでは室温動作の精密機器に限定されていた用途が、宇宙空間のような極低温域を含む過酷な環境で動作する様々な機器にも適用可能となる。

一方で、材料組織による負熱膨張の場合は、粉碎して組織を破壊してしまえば、負熱膨張が失われてしまう。そのため、微粒子化が困難と考えられてきたが、本研究により見出された  $\beta\text{-Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$  では、セラミック微粒子をスプレードライ法やゾルゲル法で作製し、 $1\ \mu\text{m}$  程度の粒径でもバルク体と遜色ない大きな負熱膨張を実現した。この負熱膨張微粒子は、エポキシ樹脂の熱膨張を効果的に抑制することも実証された。電子デバイス分野を中心に要求が高まっているマイクロメートルレベルの局所領域の熱膨張制御へ負熱膨張材料を活用する道を拓く意味で工学的に大きな意義がある。

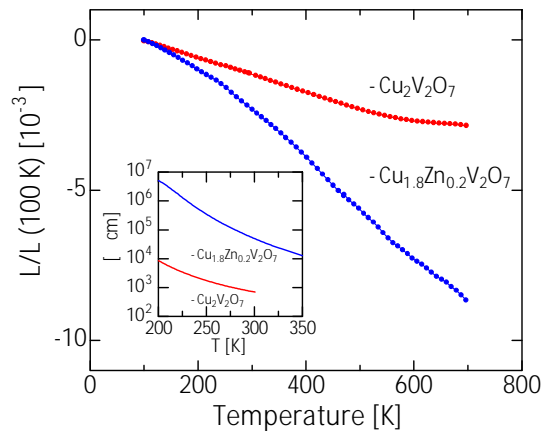


図5  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  および  $\beta\text{-Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$  焼結体の線熱膨張[K. Takenaka et al., Appl. Phys. Lett. 113 (2018) 181902]. 挿入図は電気抵抗率。

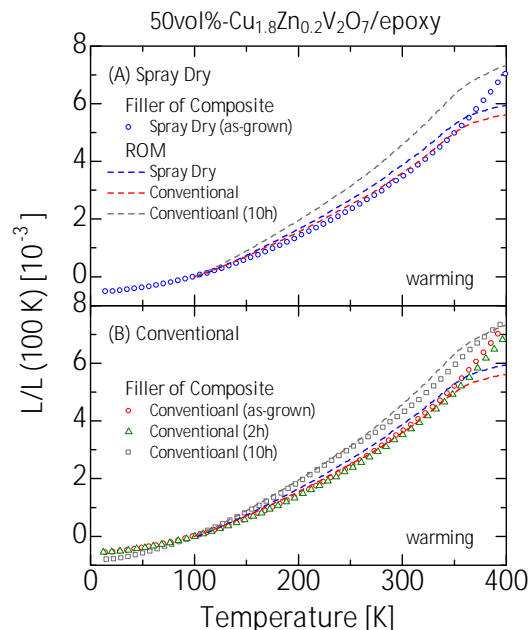


図6 50vol%- $\beta\text{-Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ /エポキシ樹脂の線熱膨張[K. Takenaka et al., J. Am Ceram. Soc. 103 (2020) 2757]. 点線は体積分率で案分した複合則の予測。

電子デバイス分野を中心に要求が高まっているマイクロメートルレベルの局所領域の熱膨張制御へ負熱膨張材料を活用する道を拓く意味で工学的に大きな意義がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 K. Takenaka, K. Otsuka, Y. Okamoto, Y. Kume, and M. Kobashi	4. 巻 62
2. 論文標題 Fabrication of Metal Matrix Composite Containing Manganese Nitride Showing Giant Negative Thermal Expansion by Compressive Torsion Processing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 590-595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 V. Warne-Lang, M. Sato, M. Ozeki, Y. Kadowaki, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka	4. 巻 46
2. 論文標題 Annealing effects on negative thermal expansion properties of ball-milled -Cu <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> fine particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 27655-27659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2020.07.261	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 竹中康司	4. 巻 67
2. 論文標題 負熱膨張性微粒子による電子デバイスのサーマル・マネジメント	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 粉体および粉末冶金	6. 最初と最後の頁 499-504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.67.499	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Sato, V. Warne-Lang, Y. Kadowaki, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Sol-gel synthesis of doped Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> fine particles showing giant negative thermal expansion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 075207-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0010631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Ozeki, V. Warne-Lang, H. Tsukasaki, Y. Sakai, N. Katayama, Y. Okamoto, M. Azuma, S. Mori, and K. Takenaka	4. 巻 13
2. 論文標題 Annealing effect on local structure and negative thermal expansion of anitperovskite manganese nitride fine particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 075501-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ab92f0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹中康司, 佐藤みく, 西川智洋, 大村卓也, 山田展也, 横山泰範, 片山尚幸, 岡本佳比古	4. 巻 84
2. 論文標題 スプレードライ法による $-Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_{207}$ セラミック微粒子の負熱膨張特性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 161-166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2019053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takenaka, M. Sato, M. Mitamura, Y. Yokoyama, N. Katayama, and Y. Okamoto	4. 巻 103
2. 論文標題 Spray-dry synthesis of $-Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_{207}$ ceramic fine particles showing giant negative thermal expansion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2757-2763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.16931	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Yokoyama, H. Hasegawa, Y. Mizuno, D. Asai, Y. Okamoto, H. S. Suzuki, K. Takehana, Y. Imanaka, and K. Takenaka	4. 巻 100
2. 論文標題 Effects of Y substitution on the electronic structure and charge dynamics of SmS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245143-1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.245143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Asai, Y. Mizuno, H. Hasegawa, Y. Yokoyama, Y. Okamoto, N. Katayama, H. S. Suzuki, Y. Imanaka, and K. Takenaka	4. 巻 114
2. 論文標題 Valence fluctuations and giant isotropic negative thermal expansion in Sm <sub>1-x</sub> R <sub>x</sub> S (R=Y, La, Ce, Pr, Nd)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 141902-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5090546	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Katayama, K. Otsuka, M. Mitamura, Y. Yokoyama, Y. Okamoto, and K. Takenaka	4. 巻 113
2. 論文標題 Microstructural effects on negative thermal expansion extending over a wide temperature range in $\delta$ -Cu <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 181902-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5055304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takenaka, N. Inoue, Y. Mizuno, Y. Okamoto, N. Katayama, Y. Sakai, T. Nishikubo, and M. Azuma	4. 巻 113
2. 論文標題 Extended operating temperature window of giant negative thermal expansion in Sn-doped Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 071902-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5046463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takenaka	4. 巻 6
2. 論文標題 Progress of research in negative thermal expansion materials: Paradigm shift in the control of thermal expansion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 267-1~13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2018.00267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 A. Takezawa, K. Takenaka, and X. P. Zhang	4. 巻 11
2. 論文標題 Inverse analysis of giant macroscopic negative thermal expansion of Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> ? y ceramics based on elasticity and structural topology optimization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 055801-1~4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.11.055801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 竹中康司	4. 巻 36(2)春
2. 論文標題 層状ルテニウム酸化物セラミックスの巨大負熱膨張	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Fine Ceramics Report	6. 最初と最後の頁 51-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takenaka, T. Shinoda, N. Inoue, Y. Okamoto, N. Katayama, Y. Sakai, T. Nishikubo, and M. Azuma	4. 巻 10
2. 論文標題 Giant negative thermal expansion in Fe-doped layered ruthenate ceramics	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 115501-1~4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.10.115501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹中康司	4. 巻 52
2. 論文標題 巨大負熱膨張材料：熱膨張制御のパラダイムシフト	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 584-589
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 K. Takenaka
2. 発表標題 Fine particles showing giant negative thermal expansion
3. 学会等名 3rd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-III) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 負熱膨張性微粒子による電子デバイスのサーマル・マネジメント
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会令和元年度秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 負熱膨張性微粒子による電子デバイスのサーマル・マネジメント
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第238回研究会「セラミックス材料の新規合成法 - 薄膜化と微粒子化 - 」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 巨大負熱膨張材料による熱膨張制御
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期 (第163回) 講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 巨大負熱膨張材料による熱膨張制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Takenaka
2. 発表標題 Negative thermal expansion induced by microstructural effects in anisotropic thermal expansion materials
3. 学会等名 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Takezawa, X. P. Zhang, and K. Takenaka
2. 発表標題 Study on Macroscopic Thermal Expansion of Ceramics of Anisotropic Thermal Expansion Crystals by Topology Optimization
3. 学会等名 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Kurushima, M. Azuma, K. Takenaka, and S. Mori
2. 発表標題 Microstructures in negative thermal expansion related materials
3. 学会等名 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Inoue, Y. Okamoto, N. Katayama, K. Takenaka et al.
2. 発表標題 Giant Negative Thermal Expansion in Fe-doped Layered-Ruthenate Ceramics
3. 学会等名 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Mitamura, Y. Okamoto, N. Katayama, K. Takenaka et al.
2. 発表標題 Fine-Grained Ruthenium Oxide Ceramics with Negative ThermalExpansion
3. 学会等名 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 尾関将樹, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司, 酒井雄樹, 東正樹, 塚崎裕文, 森茂生
2. 発表標題 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物微粒子の局所構造と熱膨張特性に対するアニール効果
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾関将樹, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司, 酒井雄樹, 東正樹, 塚崎裕文, 森茂生
2. 発表標題 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物微粒子の負熱膨張と局所構造の相関
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤みく, 三田村昌哉, 大塚健太郎, 片山尚幸, 岡本佳比古, 竹中康司
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> における異方的な結晶格子の熱変形と負熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾関将樹, 岡本佳比古, 竹中康司, 酒井雄樹, 東正樹, 塚崎裕文, 森茂生
2. 発表標題 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物微粒子の磁性、構造と負熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅井大悟, 水野陽介, 長谷川遥加, 横山泰範, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司, 鈴木博之, 今中康貴
2. 発表標題 Sm <sub>1-x</sub> R <sub>x</sub> S (R : Y, Ce, Nd) の負熱膨張特性
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上徳大, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司 他
2. 発表標題 Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> の負熱膨張に対する元素置換効果
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三田村昌哉, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司 他
2. 発表標題 Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 焼結体の微粒子化
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三田村昌哉, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司 他
2. 発表標題 Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 焼結体の微粒子化II
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 竹中康司	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 543
3. 書名 エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用	

1. 著者名 竹中康司	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 205
3. 書名 熱膨張制御材料の開発と応用	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 負熱膨張材料および複合材料	発明者 竹中康司, 岡本佳比古, 横山泰範, 片山尚幸	権利者 名古屋大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-110035	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 負熱膨張材料の製造方法	発明者 竹中康司, 岡本佳比古, 片山尚幸 他3名	権利者 名古屋大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-211619	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 複合材料	発明者 竹中康司, 岡本佳比古, 篠田翼, 井上徳大, 東正樹	権利者 名古屋大学
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2017/046208	出願年 2017年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	竹澤 晃弘 (Takezawa Akihiro)  (10452608)	早稲田大学・理工学術院・准教授  (32689)	
研究分担者	片山 尚幸 (Katayama Naoyuki)  (50623758)	名古屋大学・工学研究科・准教授  (13901)	
研究分担者	岡本 佳比古 (Okamoto Yoshihiko)  (90435636)	名古屋大学・工学研究科・准教授  (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------