

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05652

研究課題名（和文）負の熱膨張メカニズムの構造化学的解明と新規熱膨張制御材料の開発

研究課題名（英文）Structural Chemical Elucidation of Negative Thermal Expansion Mechanism and Development of New Thermal Expansion Materials

研究代表者

村井 啓一郎 (MURAI, Kei-ichiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・准教授

研究者番号：60335784

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、室温から500度までの温度領域で構造相転移を発現せず、かつ負の熱膨張を示すことが知られているリン酸タングステン酸ジルコニウム（Zr₂WP₂O₁₂）に着目し、高温その場観察XRDなどを駆使し、リートベルト解析により、温度変化に伴う原子位置の精密化、温度因子による熱振動振幅の定量化を行うことで体積収縮メカニズムを明らかにした。

さらに、異なるサイズのイオンで置換することにより熱収縮に寄与する空隙を縮小させる、化学結合性の異なるイオンで置換することにより、その空隙中での熱振動を抑制することで熱膨張を自在に制御できる物質の開発に取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年半導体分野などの目覚ましい発展に伴い、さまざまな機能性材料が新規に開発・合成され、多くの半導体デバイスや光学用途に用いられてきた。その多くは正の熱膨張係数を有するが、近年、ナノテクノロジーの発展により、それらの小型化が進み、ICチップなどでの高密度大容量化が可能となり、高精度な位置・体積制御が求められている。

最近ではゼロ熱膨張材料の需要が高まっており、単一のゼロ熱膨張材料の開発が望まれていたが、本研究ではゼロ熱膨張材料の合成に成功し、上記問題に一定の解決策を提示できた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on zirconium tungstate phosphate (Zr₂WP₂O₁₂), which is known to show negative thermal expansion without exhibiting structural phase transitions in the temperature range from room temperature to 500 degree Celsius.

In-situ observation at high temperature using XRD, etc., the volume contraction mechanism was clarified by refining the atomic position with temperature change and quantifying the thermal vibration amplitude by the temperature factor from Rietveld analysis.

Furthermore, (1) by reducing the voids that contribute to heat shrinkage by replacing with ions of different sizes, and (2) by substituting with ions with different chemical binding properties, we worked on the development of a substance that can freely control thermal expansion by suppressing thermal vibration in the void.

研究分野：結晶物理学

キーワード：負の熱膨張材料 ゼロ熱膨張材料 リン酸タングステン酸ジルコニウム

1. 研究開始当初の背景

加熱により体積が収縮する、いわゆる“負の熱膨張”材料は古くから存在が知られている (F. H. Gillery, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) 175 など)。また最近でも新たにいくつか発見されている (K. Nabetani *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 061912 など)。しかしながら構造化学的観点から、その熱収縮メカニズムについて考察している研究は多くはない。またそれら多くの物質では負の熱膨張が発現する温度が非常に狭い範囲に限定され、大半の温度領域では正の熱膨張を示す。しかし負の熱膨張物質が、加熱により、なぜ熱収縮特性を示すのか、その詳しいメカニズムを明らかにし、その知見を得ることは、結晶化学の学術的観点から、あるいは新規材料開発においても必要不可欠である。

一方、近年半導体分野などの目覚ましい発展に伴い、さまざまな機能性材料が新規に開発・合成され、多くの半導体デバイスや光学用途に用いられてきた。その多くは正の熱膨張係数を有するが、近年、ナノテクノロジーの発展により、それらの小型化が進み、IC チップなどでの高密度大容量化が可能となり、高精度な位置・体積制御が求められている。しかし電子部品などの複合材料の精密化が進むほど、個々の材料の熱膨張率の差は、それがたとえマイクロオーダーであっても問題となる。これまでは比較的低い熱膨張係数 (熱膨張係数 $\beta = 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) を有する材料が代用されてきたが、最近ではゼロ熱膨張材料 ($\beta < 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) の需要が高まっている。現在は負の熱膨張物質を、正の熱膨張係数を有する母体材料に組み合わせること (Li *et al.* *Composites Science and Technology* **68** (2008) 3425 など) で作製されてきたコンポジット材料が利用されている (図 1a)。しかしながら複合材料であるが故に、粒子間の熱膨張率の差に起因する材料の剥離や、合成の際の手間やコストの問題を考慮すると、単一のゼロ熱膨張材料 (図 1b) の開発が望まれている。

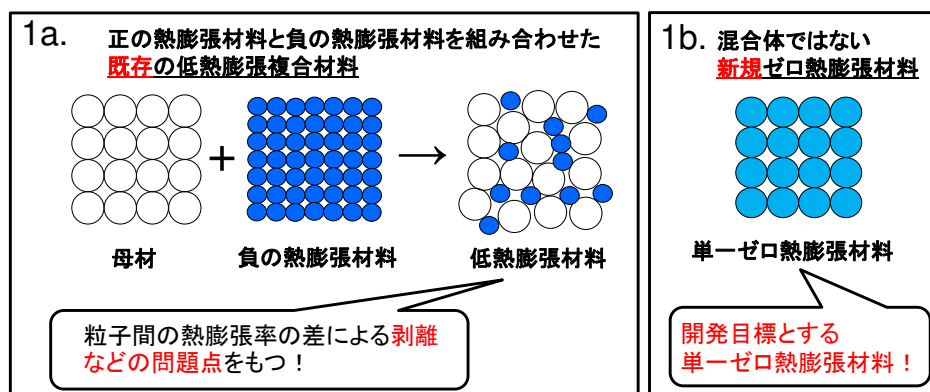


図 1 a 従来のゼロ熱膨張材料作製イメージ b 本研究で合成を目指すゼロ熱膨張材料

Mary ら (*Science*, 272 (1996) 90) は、負の熱膨張を有する酸化物 ZrW_2O_8 について X 線および中性子線回折による構造解析を行い、酸化物イオンが陽イオンとの結合軸と垂直な方向に優先的に熱振動していることに言及している。本研究では、 ZrW_2O_8 と異なり、室温から 500°C の温度領域で構造相転移を発現しないことから基板材料などとして有望で、かつ負の熱膨張を示すことが知られているリン酸タングステン酸ジルコニウム ($\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$) に着目した。これまでの予備研究で、図 2 のように、温度上昇に伴い格子体積が単調に減少していることを確認している。Mary らが指摘した酸化物イオンの熱振動異方性が負の熱膨張を誘発しているとしたら、 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ においても酸化物イオンの熱振動に異方性があるのではないかと考えられる。なぜならば図 3 に示すように $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ の結晶構造中には Mary らが言及した ZrW_2O_8 と同様に、配位多面体の頂点を共有する酸化物イオンが多数存在し、さらに多面体外側には酸化物イオンの熱振動振幅には十分な空隙 (結合軸方向と垂直方向の空間) が存在するからである。そこで結晶化学的観点から結晶構造、特に熱振動に寄与する空隙体積を制御することで、熱膨張率を制御できるのではないかと考えた。

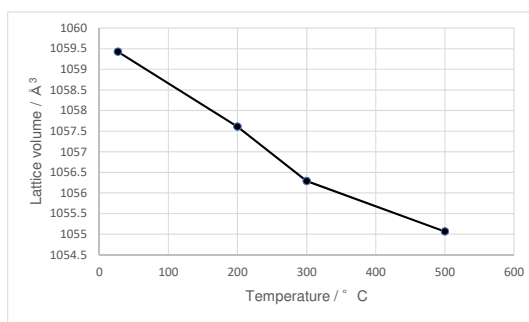


図 2 XRD から求めた $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ の格子体積の温度変化

2. 研究の目的

本研究の目的は大きく2つある。1つは、室温から500°Cまでの広い温度領域において負の熱膨張係数を有するリン酸タングステン酸ジルコニウム ($Zr_2WP_2O_{12}$) を用いて、物質の熱収縮メカニズムを構造化学的観点から明らかにすることである。具体的には、温度上昇 (500°Cまで) に伴う原子の位置変位・熱振動の振幅やその異方性の変化を追跡する。これまで負の熱膨張材料は複数発見されているが、結晶構造の観点から幾何学的に、温度上昇に伴う原子の変位を追跡した例はない。通常、温度上昇に伴い熱振動振幅は増加し、これが熱膨張に起因しているのであるが、熱収縮においては、その熱振動の異方性 (頂点共有している酸化物イオンの熱振動楕円体の形状と向き) が鍵となると考えられるからである。熱振動振幅は結晶中の原子同士の化学結合性、またその幾何学的配置に大きく依存する。そのため原子位置・結合方向の空間的な時間変化を定量化し、格子の熱収縮と結び付けたい。もう1つの目的は、明らかにした熱振動の異方性を制御し、図4のように多面体外側に存在する空隙方向への熱振動を抑制することで熱膨張を自在に制御できる材料の作製に取り組むことである。申請者はこれまで結晶構造解析および原子の熱振動特性に関する研究を行ってきており、これらの手法を負の熱膨張物質に応用することで、物質の熱収縮という物質科学的・材料化学的にも興味深い特性の、そのメカニズムを結晶化学的に明らかにしようとすることに独自性がある。さらにその知見を新たな熱膨張制御材料の開発に生かすという創造性も併せ持った研究といえる。

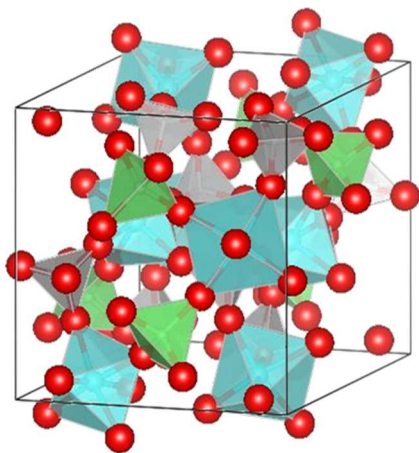


図3 $Zr_2WP_2O_{12}$ の単位格子

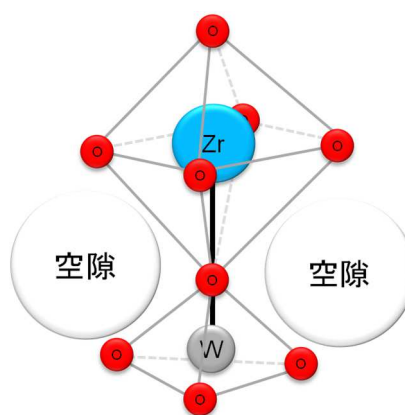


図4 $Zr_2WP_2O_{12}$ 構造中の頂点共有多面体の一部

3. 研究の方法

本研究では第1段階として、その場観察高温 X 線回折法 (in situ HT-XRD) を用いて、室温から500°Cまで10°Cごとに測定し、結晶構造解析を行う。この解析により格子定数変化を追跡し、体積変化率 (熱膨張係数) を見積もる。リートベルト解析には放射光 X 線を用いた回折測定 of データを用い、高温での結晶構造精密化を行い、原子位置・熱振動パラメータを求める。また EXAFS 法による Zr および W の X 線吸収スペクトルを測定し、局所的な Zr-O, W-O 結合間の原子間距離および相対熱振動パラメータを求め、XRD から得られた熱振動パラメータと併用することで熱振動の異方性を定量化する。熱振動パラメータの温度依存性と格子体積変化 (特に稜共有した酸化物イオンが熱振動する空隙体積の変化) との相関を定量化することで、稜共有酸化物イオンの熱振動振幅およびその異方性が負の熱膨張 (格子収縮) に及ぼす影響を精査する。具体的にどの程度の空隙体積をどの程度の熱振動振幅が占有して、どれだけ格子が熱収縮を引き起こすかが明らかとなれば、第2段階として、陽イオン置換を試みる。すなわち、(1) Zr サイ

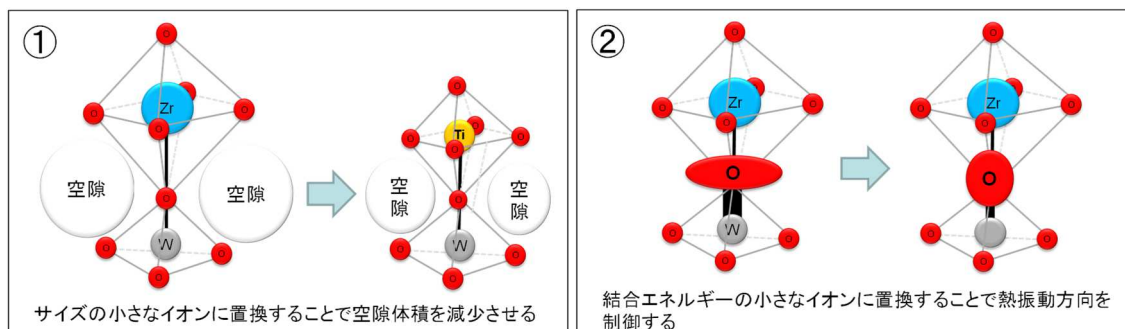


図5 負の熱膨張を抑制する可能性のある2つの制御方法のイメージ図

トに Ti などのイオンサイズの小さい陽イオンをドーピングすることで、構造中の負の熱膨張を誘発する空隙体積そのものを減少させ、熱収縮を制御することを試みる (図 5①)。Zr⁴⁺および Ti⁴⁺イオンのイオン半径はそれぞれ、0.72Å, 0.61Å であり、ベガード則に従い、置換により格子体積を減少させることは可能だが、どの程度格子が縮小し、その結果どの程度熱収縮が抑制されるかを X 線回折法による構造解析で明らかにする。また、(2) W サイトに Mo など、酸化物イオンとの結合エネルギーの小さなイオンをドーピングする (図 5②)。W-O 結合および Mo-O 結合の結合エネルギーはそれぞれ、720 kJ/mol (Tsukagoshi, *et al.* 2014), 122kJ/mol (Nemykin, *et al.* 2004) であることが知られているが、エネルギーの小さい結合は温度上昇に伴い、結合方向の熱振動を増大させると考えられる。したがって、結合方向と垂直な方向への熱振動振幅 (負の熱膨張を誘発する熱振動) は相対的に減少し、結果的に熱収縮が抑制されることが考えられる。陽イオン置換量 (0~数 10mol%を予定) がどの程度、負の熱膨張を抑制するかを数値化することで、目的に合わせた熱膨張係数を有する単一相材料の作製を目指す。

4. 研究成果

本研究では、室温から 500 度までの温度領域で構造相転移を発現せず、かつ負の熱膨張を示すことが知られているリン酸タングステン酸ジルコニウム (Zr₂WP₂O₁₂) に着目し、高温その場観察 XRD などを駆使し、リートベルト解析により、温度変化に伴う原子位置の精密化、温度因子による熱振動振幅の定量化を行うことで体積収縮メカニズムを明らかにするものである。さらに (1) 異なるサイズのイオンで置換することにより熱収縮に寄与する空隙を縮小させる、(2) 化学結合性の異なるイオンで置換することにより、その空隙中での熱振動を抑制することで熱膨張を自在に制御できる物質の開発に取り組んだ。本研究は、結晶中のイオンサイズおよび化学結合の強さという結晶化学的側面から負の熱膨張メカニズムを明らかにするという学術的価値を有し、半導体などマイクロ・ナノオーダーでの制御が求められる電子関連分野の発展にも大きく寄与できるものである。本研究では、Zr₂WP₂O₁₂ の Zr サイトにイオン半径の小さな Ti を、W サイトに酸素との結合エネルギーの小さい Mo を添加することにより、熱膨張の制御を試みた。その結果、Ti ドープにより負の熱膨張に関与する熱振動空隙の縮小が見いだされ、Mo ドープにより負の熱膨張に関与する熱振動自体の縮小が明らかとなり、共ドーピングにより熱振動が制御可能となり、ほぼ熱振動がゼロとなる材料が見いだされた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kei-Ichiro Murai, Toshihiro Moriga, Masaru Takahashi, Tetsuta Koizumi and Norimasa Inoue	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and characterization of negative thermal expansion of the Zr ₂ (WO ₄)(PO ₄) ₂ system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Modern Physics Letters B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1142/S0217984922420210	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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	森賀 俊広 (MORIGA Toshihiro) (90239640)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・教授 (16101)	

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
---------	---------