

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

全体の成果を研究開発3グループごと、表にまとめて以下に示す。

1.1 (一財) 化学研究評価機構・(独) 産業技術総合研究所

(一財) 化学研究評価機構
 東北大学 東京工業大学
 長岡技術科学大学 九州大学
 (独) 産業技術総合研究所

研究開発項目① 超ハイブリッド材料創製技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
(1)機能合目的的達成手法の提案	以下の数値目標を達成する材料を提案できた。	○
(Ⅰ)電気・電子材料分野		
[1]パワーデバイス周辺材料		
熱伝導率 : ≥ 40 W/mK	//面 40~50 W/mK、⊥面 40~42 W/mK	○
耐熱性 : ≥ 400 °C	400 °C	○
絶縁破壊電圧 : ≥ 50 kV/mm	50 kV/mm	○
成形性 : 易成形性	各社所有技術によるプロセス技術に適合	○
[2] IC パッケージ周辺材料		
<非絶縁タイプ> 接着剤		
熱伝導率 : ≥ 60 W/mK	60 W/mK	○
接着強度 : ≥ 1 Mpa (at 260°C) (熱サイクル 1000 回後)	2 Mpa	○
<絶縁タイプ> 封止材		
熱伝導率 : ≥ 15 W/mK	15 W/mK	○
接着強度 : 1 MPa (at 260°C) (熱サイクル 1000 回後)	7 Mpa	○
体積抵抗率: $\geq 10^{11}$ Ω cm (at 150°C)	10^{11} Ω cm	○
(Ⅱ)光学材料分野		
[1]低屈折率光学材料		
屈折率 : ≤ 1.40	1.36~1.38	○
鉛筆硬度 : $\geq 4H$ (JIS K5600)	4H	○
全光線透過率 : $\geq 90\%$	$\geq 90\%$	○
成形加工性 : MFR ≥ 30 g/10min (JIS K7210)	≥ 30 g/10min	○
[2]高屈折率光学材料		
屈折率 : ≥ 1.7 以上	1.70~1.83	○
鉛筆硬度 : $\geq 3H$ (JIS K5600)	3H	○
光線透過率 : $\geq 90\%$ 以上	$\geq 90\%$	○
成形加工性 : MFR ≥ 10 g/10min (JIS K7210)	≥ 10 g/10min	○
(2)市場評価可能とする成果物の供試	市場評価が可能な条件(形態・数量)を明らかにし、成果物を供試した。市場の評価を受けて、実用化するための課題を客観的に抽出した。	○

達成度 : ○達成、×未達

研究開発項目② 相反機能発現のための基盤技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
<p>研究開発項目①「超ハイブリッド材料創製技術開発」の最終目標を達成する相反機能の発現機構を明らかにし、それに基づき相反機能発現材料のナノ空間・構造制御手法を確立する。</p> <p>(1)有機・無機材料界面の制御技術 電気・熱伝導等を発現させつつ無機ナノ粒子等表面に有機官能基を結合させる機構の解明とそれに関する基盤技術、並びに有機材料と無機材料の界面での相互作用等を制御する機構の解明とそれに基づく界面制御技術を開発する。</p> <p>(2)ナノ空間制御技術 層間化合物・空孔化合物・ dendリマー等をナノ空間形成単位とし、これらを有機マトリックスとハイブリッド化し、サイズ・形状・配列等が制御されたナノ中空構造材料とするなどにより、相反機能を実現するナノ空間制御技術を開発する。</p> <p>(3)ナノ構造制御技術 外場付与・自己組織化等により、無機ナノ粒子等の有機マトリックス中での分散・配向・配列等を制御することにより相反機能を発現させる無機材料を主とした基盤技術を開発する。</p> <p>(4)ナノ空間・構造制御手法最適化技術 ナノ空間・構造が合成過程でどのように形成されているかをin-situに解析し、(1)、(2)、(3)の機構解明の成果の援用も得つつ、また研究開発項目④の総合評価・支援技術と共同し、相反機能を発現する制御手法最適化技術を確立する。</p>	<p>下記成果により達成。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・超臨界法により、熱伝導性粒子および高屈折率ナノ粒子の表面の分子レベルでの有機修飾制御に成功した。(東北大学) ・耐熱性あるいは透明高屈折率高分子に高濃度でナノ粒子を良分散する有機修飾ナノ粒子合成を実現した。(東北大学) ・表面修飾ナノ粒子の溶媒・ポリマー中でのナノ粒子-ポリマー間相互作用評価のための基盤を確立し、有機修飾ナノ粒子を高濃度に低屈折率かつ高硬度を併せ持つポリマー中に分散させる基盤技術を確立した。(東北大学) ・プレポリマーを用いた2段階重合最適化と合成プロセスの汎用化を行った。ウェットアニーリングプロセスによる高屈折率化を新提案した。(東北大学) ・電場応答性分子修飾形態制御ナノ粒子の合成法を確立し、配向制御につなげるための基盤を確立した。(東北大学) ・多波長レイリー散乱測定系の構築により、ハイブリッド材料の損失要因の把握を定量的に行なった。(東北大学) ・ポリイミド系マトリックス材料の化学構造・分子配向・凝集状態制御による屈折率・熱伝導性制御のための基盤技術を開発した。(東京工業大学) ・前駆体法によるポリイミド中での金属/無機ナノ粒子自発析出技術の確立と高/低屈折率材料および熱伝導材料の創製を行った。(東京工業大学) ・ナノ粒子の相平衡・溶解度・粘性を評価することにより、ナノ粒子と媒体との相互作用評価に関する基盤技術を確立した。(東北大学) ・親水・疎水パターン基板上での表面修飾モデル粒子の吸着挙動を明らかにし、表面修飾ナノ粒子と媒体との相互作用に関する基盤技術を確立した。(東北大学) ・マイクロ相分離構造を制御した超ハイブリッドを用いることにより高熱伝導性の目標値を達成した。(東京工業大学) ・マイクロ相分離構造を形成するポリイミド・ブレンド中への ZnO ナノ粒子の選択導入による二重パーコーション構造の創製と高熱伝導性に成功した。(東京工業大学) ・新規アダマンタン含有高分子を合成、基礎物性(高耐熱性)の 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>

	<p>確認し、マトリックス設計に関する基盤技術を開発した。(東京工業大学)</p> <p>・高分子の屈折率異方性に基づく膜厚方向熱伝導率の新たな指標の提案と鎖末端をシリル化した新規反応性高分子マトリックスの創製を行った。(東京工業大学)</p>	
--	--	--

達成度：○達成、×未達

研究開発項目③ 相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
<p>研究開発項目①「超ハイブリッド材料創製技術開発」の最終目標を達成する相反機能を発現する材料を合成するプロセス技術を確立する。</p> <p>(1)官能基導入無機ナノ粒子等合成プロセス技術</p> <p>i) 粒子等表面に有機官能基を大量、高速に導入する技術 高分子中への高濃度、完全分散を目的とし、マイクロ・ナノメートルサイズの粒子等の表面に、有機官能基を、大量、高速、経済性良く導入するための技術を確立する。</p> <p>ii) 有機官能基を導入したナノ粒子等のin-situ合成技術 上記 i)の知見に基づき、目的とするナノ粒子等を合成しつつ、in-situで単一粒子表面に目的の有機官能基を導入する基盤技術を確立する。</p> <p>iii) 有機修飾ナノ粒子等の大量、高速、精密合成技術 上記 i)、ii)の有機無機修飾に関する知見に加え、反応場の相の状態や反応の進行のin-situ測定を行い、また(3)のプロセス最適化技術の知見に基づいて、粒子径分布を精密に制御しつつ、大量、高速に合成するプロセスを開発する。</p> <p>(2)高分子中ナノ粒子等均一分散・配向・配列プロセス技術開発 表面修飾ナノ粒子等を高分子中に均一分散させ、配向・配列を制御するプロセス技術を開発する。精密外場制御、基板相互作用制御等による高分子の相分離・配向構造の動的変化過程、さらにはその結果生じるナノ粒子等と高分子間の相互作用の制御を行うことで、高分子中のナノ粒子等の分散・配向・配列性制御基盤を構築するとともに高分子中ナノ粒子等均一分散・配向・配列</p>	<p>下記成果により達成。</p> <p>・合成・回収プロセスのスケールアップに必要な設計基盤技術を確立した(東北大学)</p> <p>・超高压ナノ秒パルス電源を開発してBN ナノシートの配向を実現した。(長岡技術科学大学)</p> <p>・高濃度スラリー連続供給・回収システム等の流通式装置の基本技術を開発した。(アイテック)</p> <p>・修飾ナノ粒子の連続合成技術を開発し、修飾粒子等を提供した。(アイテック、東北大学)</p> <p>・ナノ粒子分散光硬化樹脂の合成条件を最適化し、ナノ粒子配列を行った。(東北大学)</p> <p>・平板・凝集hBN粒子のポリイミド中での自発配向を制御し、異方的な熱伝導を発現させた。(東京工業大学)</p>	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>

<p>プロセスを開発する。</p> <p>(3)プロセス最適化技術 表面修飾ナノ粒子等の合成プロセス、高分子中のナノ粒子等の配向・配列プロセスをin-situに解析し、研究開発項目④の統合評価・支援技術と共同し、表面修飾ナノ粒子等の合成プロセス、均一分散・配向・配列プロセスの最適化技術を確立する。</p>	<p>・合成プロセスの可視化技術、シミュレーション手法を開発し、最適化を可能とした。(東北大学)</p>	<p>○</p>
---	--	----------

達成度：○達成、×未達

研究開発項目④ 材料設計に資する統合評価・支援技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
<p>(1)材料構造の計測・解析 相反機能材料の表面・界面、バルク・深さ方向の構造及び状態をナノレベルまでの分解能で複合的・多角的に解明できる計測手法を構築する。 計測制御により得られた結果を超ハイブリッド材料の設計に反映させる。</p> <p>(2)計測データの統合解析 (材料機能インフォマティクス) 本開発項目で得られた計測結果に開発部材の機能評価、相反機能発現・相反機能材料創製過程における評価から得られる分解能、雰囲気などが異なる階層的なデータを統合、情報科学的に処理し、機能発現に関わる経験則などの新しい知識体系として取り出すための手法を開発する。</p>	<p>・固体 NMR による粒子表面修飾状態解析のための基本データを整備し、超臨界合成 TiO₂ 粒子の特微的な表面就職状態を明確化するとともに、BN 粒子に適した修飾基の探索結果を提供した。(産総研)</p> <p>・3 次元 TEM により粒子分散状態を立体的に解析する技術を構築し、ZrO₂ 系光学材料で粒子サイズや分散状態と光学特性との関係を明確化した。(九州大学)</p> <p>・陽電子消滅法による 3 次元ナノ空隙分布計測を実現し、ZrO₂ 系光学材料でナノ空隙の制御が屈折率向上の鍵であることを確認した。(産総研)</p> <p>・機器毎に構造の異なる計測データ統合管理を実現するソフトを開発し、知財登録した。(産総研)</p> <p>・材料構造の形態学的特徴を数値化する手法を開発し、BN 粒子の表面修飾が粒子配列を容易にすることで熱伝導率向上に寄与することを確認した。(産総研)</p> <p>・材料構造と機能との関係解析にヘテロ相関解析を適用し、有効性を確認した。(産総研)</p>	<p>○</p> <p>○</p>

達成度：○達成、×未達

1.2 三菱化学(株)・(独) 産業技術総合研究所

三菱化学(株)
 大阪大学・香川大学
 (地独) 大阪市立工業研究所
 関西大学 油化電子(株)
 (独) 産業技術総合研究所

研究開発項目① 超ハイブリッド材料創製技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
(1)機能合目的的達成手法の提案	以下の数値目標を達成する材料を提案できた	○
(Ⅲ)その他工業材料分野		
[1]放熱性材料		
熱伝導率 : ≥ 40 W/mK	43 W/mK	○
成型粘度 : ≤ 100 Pa·s	82 Pa·s	○
耐衝撃性 : ≥ 24 J/m	26 J/m	○
比重 : ≤ 2.5	1.9	○
体積抵抗率 : $\geq 10^{12}$ Ω ·cm	10^{14} Ω ·cm	○
(2)市場評価可能とする成果物の供試	市場評価が可能な条件(形態・数量)を明らかにし、成果物を供試した。市場の評価を受けて、実用化するための課題を客観的に抽出した。	○

達成度：○達成、×未達

研究開発項目② 相反機能発現のための基盤技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
研究開発項目①「超ハイブリッド材料創製技術開発」の最終目標を達成する相反機能の発現機構を明らかにし、それに基づき相反機能発現材料のナノ空間・構造制御手法を確立する。	下記成果により達成。 <ul style="list-style-type: none"> ・TiO₂ 被覆 Ag ナノロッド、BN ナノプレート、Si₃N₄ ナノワイヤ合成のほか、BN を更に高熱伝導化する合成条件を確立した。(大阪大学・香川大学・三菱化学) ・液晶性エポキシ/BN への磁場印加と熱伝導率との関係を把握した。(関西大学・三菱化学) ・表面修飾の粘度、熱伝導率、強度等への効果を確認した。(大阪市立工業研究所・三菱化学) 	○ ○ ○ ○

達成度：○達成、×未達

研究開発項目③ 相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
研究開発項目①「超ハイブリッド材料創製技術開発」の最終目標を達成する相反機能を発現する材料を合成するプロセス技術を確立する。	下記成果により達成。 <ul style="list-style-type: none"> ・等方的高熱伝導材料を得るためのフィラーの凝集崩壊特性を把握した。(三菱化学) ・特殊な金型を用い射出成形の流動場による熱伝導率異方性制御手法を確立した。(油化電子) 	○ ○ ○

達成度：○達成、×未達

研究開発項目④ 材料設計に資する統合評価・支援技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
複合的多元的に解明できる計測法を構築する。階層的なデータを統合処理し、知識体系化して、材料設計に反映させる	<ul style="list-style-type: none"> ・微小領域の熱伝導率評価技術を確立し、熱物性顕微鏡による熱浸透率分布解析を構造相関に応用した。(産総研) ・熱物性顕微鏡像のゆらぎ解析による構造のパラメータ化検討を実施した。(三菱化学) 	○

達成度：○達成、×未達

1.3 東レ・ダウコーニング㈱

東レ・ダウコーニング㈱
東京大学

研究開発項目① 超ハイブリッド材料創製技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
(1)機能合目的達成手法の提案	以下の数値目標を達成する材料を提案できた	○
(I)電気・電子材料分野		
[3]高放熱性材料		
熱抵抗値 : $\leq 0.01 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ (厚み 10-100 μm)	0.01 $^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$	○
硬化前粘度 : $\leq 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	98 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	○
[4]高耐熱材料		
貯蔵弾性率の低下率 : $\leq 10 \%$ (室温と 300 $^\circ\text{C}$ での値の比較)	8 %	○
熱膨張係数 : $\leq 15 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$	$8 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$	○
硬化前粘度 : $\leq 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	37 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	○
(2)市場評価可能とする成果物の供試	市場評価が可能な条件(形態・数量)を明らかにし、成果物を供試した。市場の評価を受けて、実用化するための課題を客観的に抽出した。	○

達成度：○達成、×未達

研究開発項目③ 相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

目 標	研究開発成果	達成度
研究開発項目①「超ハイブリッド材料創製技術開発」の最終目標を達成する相反機能を発現する材料を合成するプロセス技術を確立する。	下記成果により達成。 【高放熱性材料】 ・高温高压水を使用した新規合成法による、表面修飾率が制御されたポリシロキサン修飾ナノ粒子の合成に成功した。(東京大学) ・二段階加熱反応による表面修飾、酸化状態の制御を確認した。(東京大学) ・流通式装置による製造のための要素技術を確立した。(東京大学) 【高耐熱材料】 ・エポキシシロキサンの高い表面修飾効果を確認した。(東京大学) ・シリカナノ粒子を硬質ポリシロキサンに良分散させる技術を提案した。(東京大学)	○ ○ ○

達成度：○達成、×未達

2. 研究開発項目毎の成果

(一財) 化学研究評価機構 東北大学 東京工業大学
長岡技術科学大学 九州大学 (独) 産業技術総合研究所

2.1 概要

2.1.1 事業の目的

1. 単なるハイブリッド化ではなく、従来材料では成しえなかったトレードオフ（相反機能）をナノレベルでの界面・分散・構造制御で解消し、相反機能を合目的的に制御・実現することができる技術、あるいはそれに資する技術を産学官の科学的知見を結集して相反機能発現技術や相反機能創製プロセス技術などの共通基盤技術を開発する。

2. それら開発された技術を用いて、電気・電子材料部材（パワーデバイス、IC パッケージ）、光学部材（高屈折率材料、低屈折率材料）を開発する。

2.1.2 開発する相反機能

開発する相反機能とは、既存材料では同時に発現させるのが困難で、材料特性上その機能が相反する複合機能を指す。すなわち、電気・電子材料（パワーデバイス、IC パッケージ）では、熱伝導性 \leftrightarrow 絶縁性・耐熱性・接着性 \leftrightarrow 易成型性を、光学材料（屈折率材料）では、屈折率 \leftrightarrow 透明性 \leftrightarrow 加工性の関係を指す。

この課題の克服には、従来のハイブリッド材料開発の課題であった、加工性・成型性（工業化）も含めたブレークスルーが必要である。

2.1.3 電気・電子材料の最終目標と開発戦略

[1] 電気電子材料（パワーデバイス周辺材料）

熱伝導率 ≥ 40 W/m K、耐熱性 ≥ 400 °C、絶縁破壊電圧 ≥ 50 kV/mm、易成型性

[2] 電気電子材料（ICパッケージ周辺材料）

非絶縁：熱伝導率 ≥ 60 W/m K、接着強度（熱サイクル1000回後） ≥ 1 MPa (at 260 °C)

絶縁：熱伝導率 ≥ 15 W/m K、体積抵抗率 $\geq 10^{11}$ $\Omega\cdot\text{cm}$ (at 150 °C)、

接着強度（熱サイクル1000回後） ≥ 1 MPa (at 260 °C)

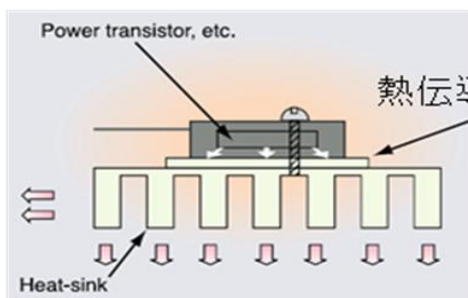


図 2.1-1 パワードバイス周辺材料

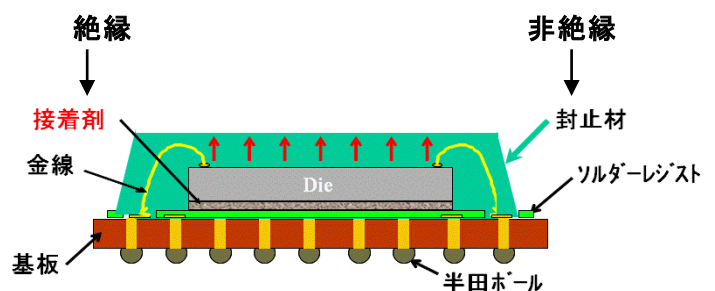


図 2.1-2 ICパッケージ

ここで開発する相反機能とは、具体的には図 2.1-3 のようなもので、従来非常に困難であった、2つの目標（高熱伝導性と絶縁性）を同時に満足させなければならない。

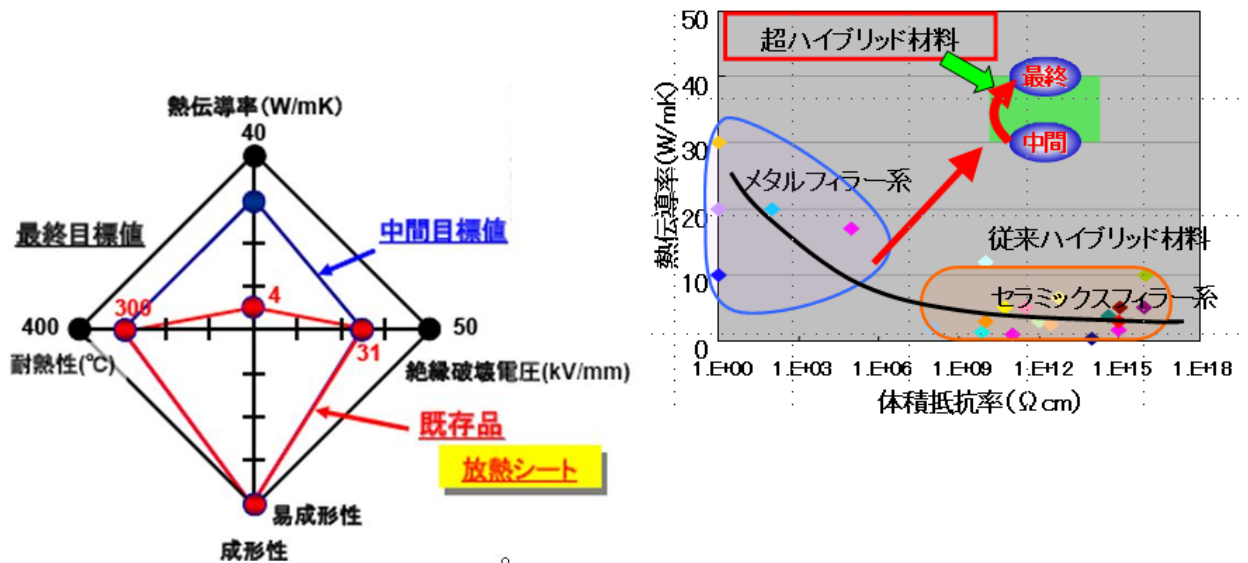


図 2.1-3 電気・電子材料開発目標と相反機能

単に高充填させた従来技術では、目標の高熱伝導性は得られないが、フィラーの表面修飾による樹脂中分散での低粘度化・界面熱抵抗の低減及び自己組織化・配向・配列による熱伝導パスの形成により相反機能を確立する。

2.1.4 光学材料の最終目標と開発戦略

[1] 低屈折率材料

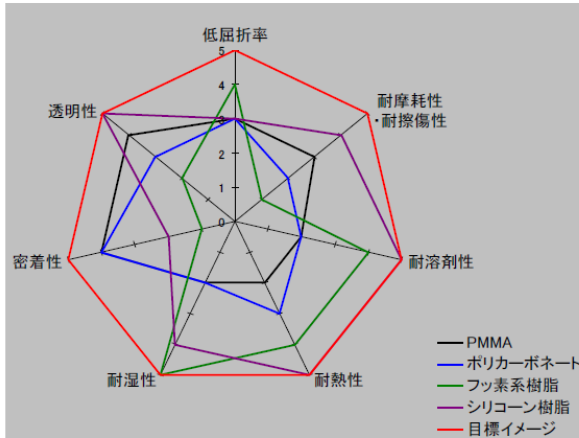
屈折率 ≤ 1.42 、鉛筆硬度 (JIS K5600) $\geq 3H$ 、全光線透過率 $\geq 90\%$
 易成形性 MFR (メルトフローレイト JIS K7210) $\geq 10 \text{ g/10 min}$

[2] 高屈折率材料

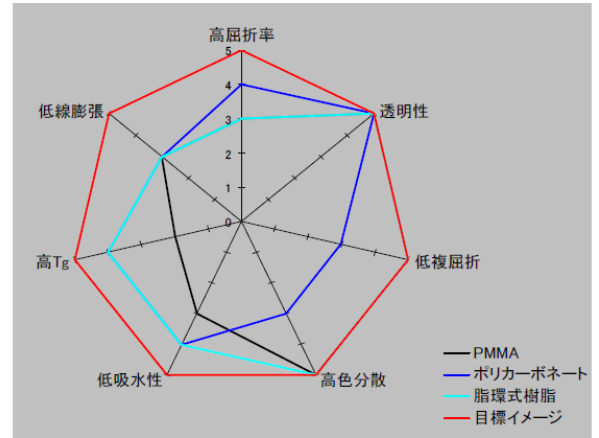
屈折率 ≥ 1.6 、鉛筆硬度 (JIS K5600) $\geq 3H$ 、全光線透過率 $\geq 90\%$ 、
 易成形性 MFR (メルトフローレイト JIS K7210) $\geq 10 \text{ g/10 min}$

光学材料の実用化を踏まえた目標特性値を図 2.1-4 のレーダーチャートに示す。

【薄膜材料：フィルム、コーティング等】



【バルク材料：レンズ、封止材等】



超ハイブリッド技術 ⇒ 既存材料の欠点を克服した、バランス良い材料へ！

図 2.1-4 光学材料 諸特性目標値レーダーチャート

光学材料を開発する上での従来技術の問題点と光学材料（屈折率制御）開発の戦略について、図 2.1-5 にまとめた。

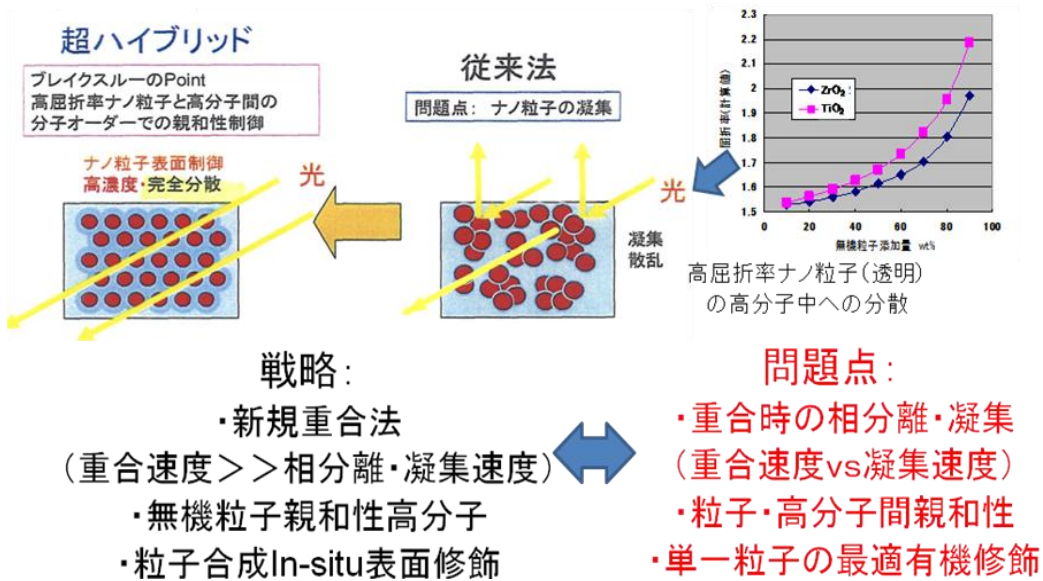


図 2.1-5 光学材料開発戦略

2.1.5 研究開発体制

各研究開発項目と開発体制を 図 2.1-6 に示す。

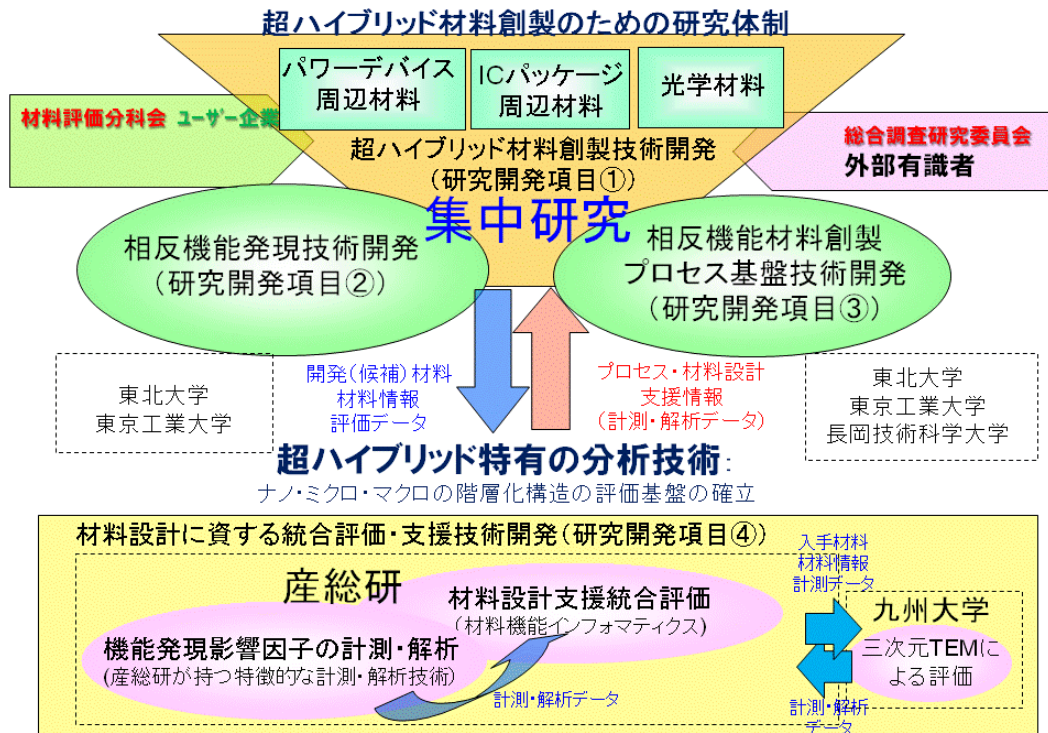


図 2.1-6 各研究開発項目と開発体制

2.1.6 研究開発成果

研究開発毎の成果達成状況を以下に記す。

2.1.6.1 研究開発項目① 超ハイブリッド材料創製技術開発

(1) 電気・電子材料分野 (パワーデバイス周辺材料)

検討項目	最終目標	達成状況	
熱伝導率	≥ 40 W/mK	// 方向 40~50 W/mK	○
		⊥方向 40~42 W/mK	
耐熱性	≥ 400 °C	400 °C	○
絶縁破壊電圧	≥ 50 kV/mm	50 kV/mm	○
成形性	易成形性	適合	○

(2) 電気・電子材料分野 (パッケージ周辺材料 封止材)

検討項目	最終目標	達成状況	
熱伝導率	≥ 15 W/mK	15 W/mK	○
密着強度 (260°C)	≥ 1MPa	7 MPa	○
体積抵抗率 (150°C)	≥ 1011 Ω・cm	1011 Ω・cm	○

(3) 電気・電子材料分野 (パッケージ周辺材料 接着剤)

検討項目	最終目標	達成状況
熱伝導率	≧ 60 W/mK	60 W/mK ○
密着強度(260℃)	≧ 1 MPa	2 MPa ○

(4) 光学材料分野 (低屈折材料)

検討項目	最終目標	達成状況
屈折率	≦ 1.4	1.36~1.38 ○
光線透過率	≧ 90%	90% ○
鉛筆硬度	≧ 4 H	4 H ○
成型加工性 (MFR)	≧ 30 g/10 min	≧ 30 g/10 min ○

(5) 光学材料分野 (高屈折材料)

検討項目	最終目標	達成状況
屈折率	≧ 1.7	≧ 1.7 ○
光線透過率	≧ 90 %	≧ 90 % ○
鉛筆硬度	≧ 3H	3H ○
成型加工性 (MFR)	≧ 10g/10 min	≧ 10 g/10 min ○

2. 1. 6. 2 研究開発項目② 相反機能発現基盤技術開発

検討項目	最終目標	達成状況
有機・無機材料界面の制御技術	電気・熱伝導等を発現させつつ無機ナノ粒子等表面に有機官能基を結合させる機構の解明とそれに関する基盤技術、並びに有機・無機材料界面での相互作用等を制御する機構の解明とそれに基づく界面制御技術を開発する。	・超臨界法により熱伝導性粒子および高屈折率ナノ粒子の表面の分子レベルでの有機修飾制御に成功した。 ・耐熱性あるいは透明高屈折率高分子に高濃度でナノ粒子を良分散する有機修飾ナノ粒子合成を実現した。 ○
ナノ空間制御技術	層間化合物・空孔化合物・デンドリマー等をナノ空間形成単位とし、これらを有機マトリックスとハイブリッド化し、サイズ・形状・配列等が制御されたナノ中空構造材料とするなどにより、相反機能を実現するナノ空間制御技術を開発する。	・表面修飾ナノ粒子の溶媒・ポリマー中でのナノ粒子-ポリマー間相互作用評価のための基盤を確立し、有機修飾ナノ粒子を高濃度に低屈折率かつ高硬度を併せ持つポリマー中に分散させる基盤技術を確立した。 ○

ナノ構造制御技術	外場付与・自己組織化等により、無機ナノ粒子等の有機マトリックス中での分散・配向・配列等を制御することにより相反機能を発現させる無機材料を主とした基盤技術を開発する。	<ul style="list-style-type: none"> ・プレポリマーを用いた2段階重合最適化とプロセスの汎用化を行った。ウェットアニーリングプロセスによる高屈折率化を新提案した。 ・電場応答性分子修飾形態制御ナノ粒子の合成法を確立し、配向制御につなげるための基盤を確立した。 ・多波長レイリー散乱測定系の構築により、ハイブリッド材料の損失要因の把握を定量的に行なった。 ・ポリイミド系マトリックス材料の化学構造・分子配向・凝集状態制御による屈折率・熱伝導性制御のための基盤技術を開発した。 ・前駆体法によるポリイミド中での金属/無機ナノ粒子自発析出技術の確立と高/低屈折率材料および熱伝導材料の創製を行った。 	○
ナノ空間・構造制御手法最適化技術	ナノ空間・構造が合成過程でどのように形成されているかを <i>in-situ</i> に解析し、(1) 有機・無機材料界面の制御技術、(2) ナノ空間制御技術、(3) ナノ構造制御技術の機構解明の成果の援用も得つつ、また研究開発項目④の総合評価・支援技術と共同し、相反機能を発現する制御手法最適化技術を確立する。	<ul style="list-style-type: none"> ・ナノ粒子の相平衡・溶解度・粘性を評価することにより、ナノ粒子と媒体との相互作用評価に関する基盤技術を確立した。 ・親水・疎水パターン基板上での表面修飾モデル粒子の吸着挙動を明らかにし、表面修飾ナノ粒子と媒体との相互作用に関する基盤技術を確立した。 ・マイクロ相分離構造を制御した超ハイブリッドを用いることにより高熱伝導性の目標値を達成した。 ・マイクロ相分離構造を形成するポリイミド・ブレンド中への ZnO ナノ粒子の選択導入による二重パーコレーション構造の創製と高熱伝導化に成功した。 ・新規アダマンタン含有高分子を合成、基礎物性(高耐熱性)を確認し、マトリックス設計に関する基盤技術を開発した。 ・高分子の屈折率異方性に基づく膜厚方向熱伝導率の新たな指標の提案と鎖末端をシリル化した新規反応性高分子マトリックスの創製を行った。 	○

2.1.6.3 研究開発項目③ 相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

検討項目	最終目標	達成状況	
官能基導入無機ナノ粒子等合成プロセス技術	相反機能材料の合成装置をスケールアップするための装置技術を開発し、合成した修飾粒子を研究開発項目①に提供する。さらに、修飾粒子を合成・回収するプロセスの設計基盤を確立する。	合成のスケールアップに必要な装置技術を確認すると共に、修飾粒子の連続合成技術を開発し、粒子を研究開発項目①に提供した。さらに、修飾粒子の回収システム等の基本技術を開発した。	○

高分子中ナノ粒子等均一分散・配向・配列プロセス技術開発	相反機能材料合成に資する修飾粒子を高分子中に分散し、配向・配列させるプロセスの基盤技術を開発する。	ナノ粒子分散光硬化樹脂の合成条件の最適化、平板・凝集 hBN 粒子のポリイミド中での自発配向技術の確立、超高压ナノ秒パルス電源を利用した BN ナノシートの配向を実現した	○
プロセス最適化技術	修飾粒子等の合成プロセスを in-situ に解析するなど、最適化技術を確立する	合成プロセスの可視化技術、シミュレーション手法を開発するなど、最適化を可能とした	○

2.1.6.4 研究開発項目④ 材料設計に資する総合評価・支援技術開発

検討項目	最終目標	達成状況	
計測・解析技術の構築	相反機能材料の表面・界面、バルク・深さ方向の構造及び状態をナノレベルまでの分解能で複合的・多角的に解明できる計測手法を構築する。	<ul style="list-style-type: none"> ・固体 NMR による粒子表面修飾状態解析のための基本データを整備。 ・3次元 TEM により粒子分散状態を立体的に解析。 ・陽電子消滅法による3次元ナノ空隙分布計測を実現 	○
	材料構造に関する計測結果と、開発部材の機能評価、相反機能発現・相反機能材料創製過程における評価から得られる分解能、雰囲気などが異なる階層的なデータを統合、情報科学的に処理し、機能発現に関わる経験則などの新しい知識体系として取り出すための手法を開発する。	<ul style="list-style-type: none"> ・機器毎に構造の異なる計測データ統合管理を実現するソフトウェアを開発。 ・材料構造の特徴を数値化する手法を開発。 ・材料構造と機能との関係解析にヘテロ相関解析を適用し、有効性を確認。 	○

対象材料	計測・解析結果と材料開発への貢献内容	達成度
計測・解析による材料開発支援	目標：計測・解析結果を超ハイブリッド材料の設計に反映させる。	
TiO ₂ ナノ粒子（産総研モデル試料および集中研、東北大開発材料）	通常の化学合成手法で作成した粒子と超臨界合成粒子の表面修飾状態の違いを解析し、超臨界合成粒子の特徴を明確化。	○
BN 粒子（集中研、東北大開発材料）	超臨界合成窒化ホウ素粒子に有効な修飾基を探索、ヘキシルアミンで修飾可能なことを確認。	
ZrO ₂ 系光学材料（集中研開発材料）	粒子サイズや分散状態の異なる資料の3次元観察・評価を行い、光学特性との関係を明確化。 粒子分散量とナノ空隙の発生状況の関係を明らかにし、ナノ空隙の制御が屈折率向上の大きな因子であることを確認。	
BN 系高熱伝導材料（集中研開発材料）	バリオグラムマップ解析により、分散粒子の表面修飾は粒子配列を容易にし、高密度充填による熱伝導率向上が可能であることを実証。	

2.1.7 研究成果の外部発表

研究成果の外部発表件数を以下に記す。

単位：件

各種展示会での成果発表	新聞雑誌	論文	研究発表 (口頭含む)	特許 (海外出願)	受賞
38	53	197	513	21 (0)	29

2.2 ②相反機能発現基盤技術開発

2.2.1 有機・無機材料界面の制御技術

2.2.1.1 超臨界法による粒子界面制御技術開発 (東北大学)

水の臨界温度は 374°C、臨界圧力は 22.1MPa である。臨界点近傍では、分子間力と運動エネルギーが拮抗するため、若干の温度、圧力変化に伴い流体密度が大きく変化する。流体物性は分子間の相互作用で決まるため、水密度すなわち分子間距離が変化すれば、流体物性も大きく変化する。一例として反応平衡や速度の支配因子の一つである誘電率を図 2.2.1.1-1 に示す。室温での水の誘電率は 78 と極めて高い値を示し、これが電解質を安定に溶解させる極性溶媒としての重要な特性の要因である。しかし、温度上昇とともに低下し、臨界点近傍では 2~10 程度と極性有機溶媒と同程度の値となる。

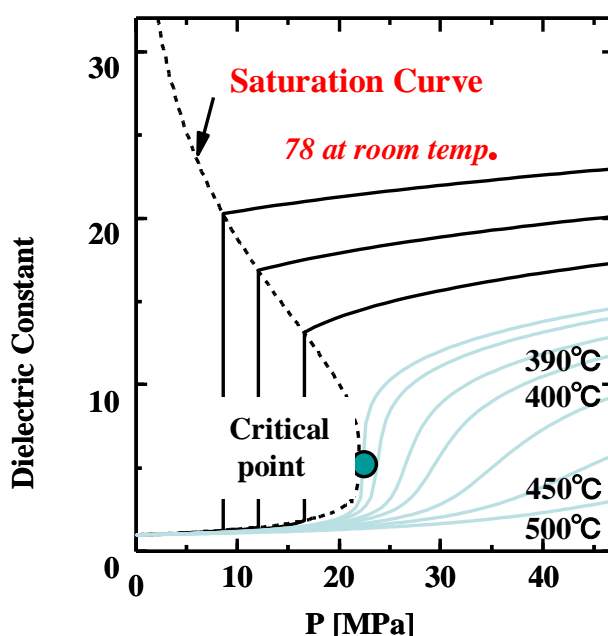


図 2.2.1.1-1 高温高圧水の誘電率

水の臨界点近傍での水—有機物質 2 成分系の相挙動を図 2.2.1.1-2 に示す。図中の曲線は気液の臨界軌跡であり、より高温（曲線の右側）の領域では 2 成分が任意の組成で均一に混合することを示している。室温下で互いに混合しない水と有機溶媒も、高温高圧の状態では均一相を形成しうる。これは、高温場で水の誘電率が極性有機溶媒程度にまで低下し、「水らしさ」が失われるためである。一方、金属の酢酸塩、硝酸塩など金属塩水溶液を加熱すると平衡は水酸化物、酸化物側にシフトする。総括の反応式は、以下のようになり、水熱合成反応は、金属塩の加水分解と水酸化物からの脱水反応と考えることができる。この平衡のシフトを利用して（水）酸化物を合成する手法が水熱合成法である。



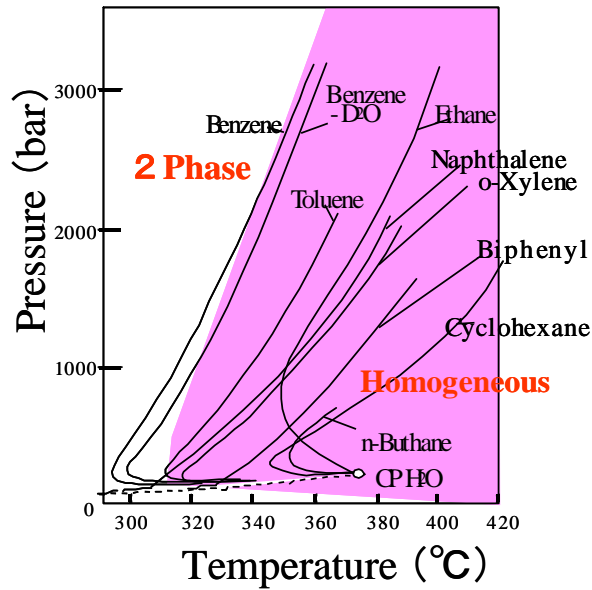


図 2.2.1.1-2 水—有機溶媒の相挙動

水熱合成反応は電荷が失われる方向に進むので、反応溶媒の誘電率が低い方が進行しやすい。すなわち、高温高圧水、特に超臨界場では、水熱合成反応は極めて高速に進行することになる。また、生成物である金属酸化物や金属水酸化物の溶解度は、イオンとして溶解する溶存化学種濃度が低くなるため、超臨界場では急速に低下する。

有機分子の存在下で超臨界水熱反応を進行させると、金属酸化物ナノ粒子が水—有機溶媒の均一相中で生成され、その表面と有機分子が結合を形成しうる環境となる。その結果、ナノ粒子の表面に有機分子が結合した有機無機ハイブリッドナノ粒子の合成が実現できる。生成した有機無機ハイブリッドナノ粒子は図 2.2.1.1-3 左のような構造を有し、ナノ粒子の界面化学特性を制御することが可能となり、図 2.2.1.1-3 右のように様々な有機溶剤中への分散が期待できる。

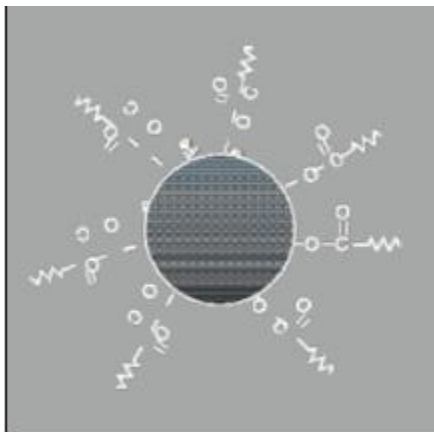


図 2.2.1.1-3 超ハイブリッド粒子の構造(左)と有機溶剤中への均一分散(右)

後述するように、ナノ粒子の表面に結合した有機分子は溶媒との親和性を大きく支配する。そこで本プロジェクトでは、超臨界場において有機分子を酸化物ナノ粒子表面に修飾する反応の機構解明を行った。その結果、有機修飾量が最大となり、表面修飾に最適な pH が存在することが明らかとなった（図 2.2.2.1-4）。この図にナノ粒子のゼータポテンシャル、COOH 基の等電点から計算した COO⁻濃度を重ねて表示すると、ナノ粒子表面が正の電荷を有し、COOH 基が解離して負の電荷を持つ pH において有機修飾が進行することが明らかとなった。これより、合成場における修飾剤のイオン化挙動、ナノ粒子表面の表面電荷を最適化することで、有機修飾量を最大にしてナノ粒子の表面物性を制御することが可能であることを見出した。

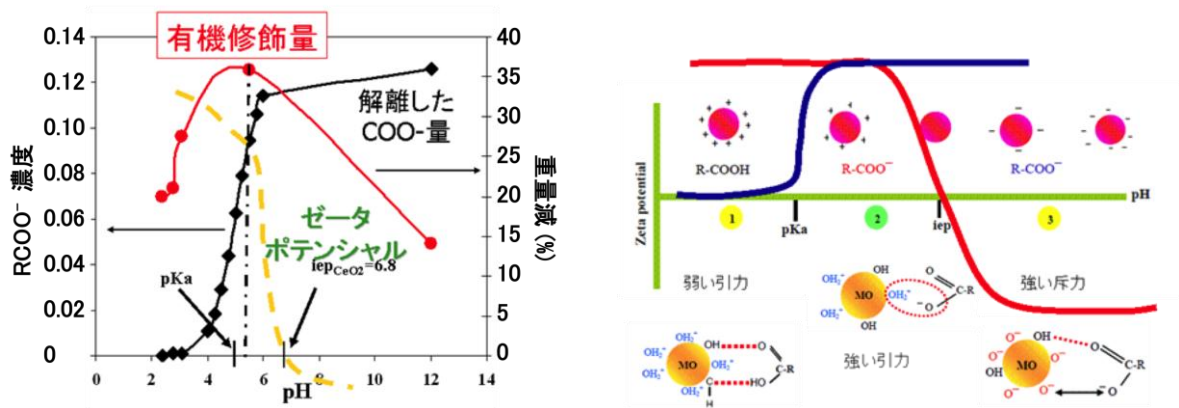


図 2.2.1.1-4 *In-situ* 表面修飾の機構とその最適条件

2.2.1.2 分子レベルでの面特異吸着による界面制御技術開発 (東北大学)

本研究では、ハイブリッド材料の無機成分であるナノ粒子表面に着目し、高分子成分に高い親和性、なかでも無機粒子との面特異的吸着性を有する有機物に着目し、樹脂中でのナノ粒子・微粒子の一次粒子安定分散、耐熱性発現に寄与する共通基盤技術として、超安定有機無機ナノ界面接合技術を開発することとした。

まず、高熱伝導性超ハイブリッド材料創製のための高熱伝導性ナイトライド系粒子の合成として、水熱合成法により窒化ホウ素ナノ粒子を合成した。得られた窒化ホウ素ナノ粒子の TEM 像を図 2.2.1.2-1 に示す。六角盤状粒子が得られることが明らかとなった。さらに、超臨界法を用いることにより、窒化ホウ素ナノ粒子表面の有機アミンによる表面修飾を行った。図 2.2.1.2-1 中央の TEM 像を示すとおり、表面におけるアルキルアミン修飾の状態が高倍率・高分解能 TEM 像から観察される。さらに、右図は表面修飾前後における有機溶媒あるいは水への分散性を示す。このように合目的な表面修飾により、無機ナノ粒子と高分子マトリクスとのハイブリッド化が相反機能を回避・解消しながら、達成可能となる基盤技術を確立した。

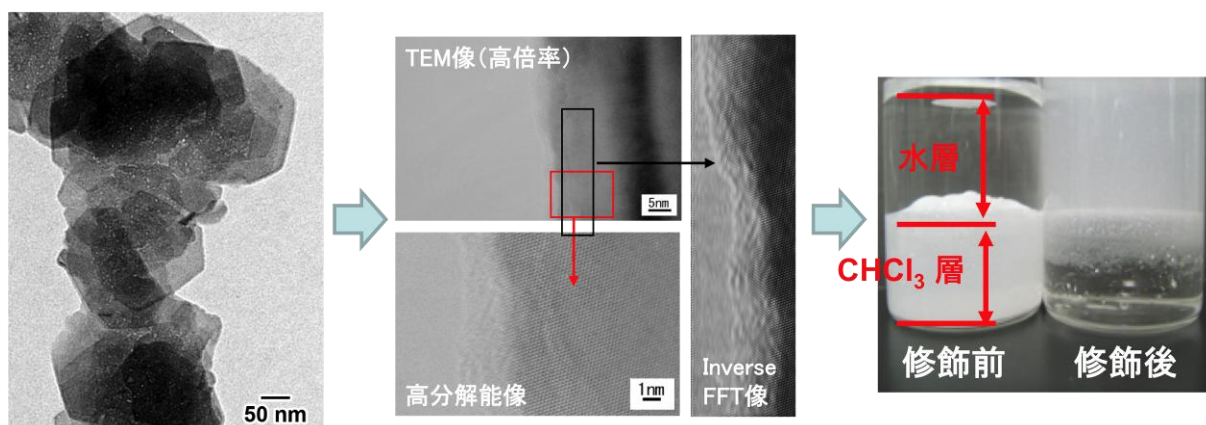


図 2.2.1.2-1 高度水熱合成法で作製された h-BN ナノ粒子の TEM 像とその分散性

また、高屈材料開発のための酸化チタンナノ粒子の単分散化・形態制御基盤技術開発および界面有機修飾基盤技術開発を行った。酸化チタンナノ粒子としては、単分散粒子作成法であるゲルゾル法を用いたアナターゼ型の単分散酸化チタンナノ粒子の合成に取り組んだ。この際、ナノサイズ化に適した種添加法により、高屈折率材料開発のための基材となる単分散酸化チタンナノ粒子合成法開発検討を行った。合成に用いたチタニア種粒子は、以下のように合成した。すなわち、グローブボックス中、過塩素酸水溶液 (0.10M, 10mL) に、あらかじめ小分けしておいた TIPO (3.55g, 12.50mmol) を滴下した。ついで、混合物をグローブボックスから取り出し、全量が 50mL になるように二段蒸留水で希釈した。Ti⁴⁺濃度は 0.250M となる。得られた懸濁液を 2 時間超音波照射した後、100°C で 24 時間 aging することにより種粒子の分散液を得た。さらに得られた分散液 (20mL) を過塩素酸水溶液 (0.20M, 40mL) で希釈した後、30 分間超音波照射することでチタニア種粒子の安定な分散溶液 (Ti⁴⁺: 0.0833M, 60mL) を得た。

続いて、図 2.2.1.2-2 に示す手順によりエチレンジアミンおよび種粒子存在下においてアナターゼ型チタニアナノ粒子の合成を行った。得られたチタニアナノ粒子の TEM 像の一例を図 2.2.1.2-3 に示す。種粒子の添加量を増やすことにより得られるチタニアナノ粒子の粒径を小さくすることが可能であることが明らかとなった。この際、形態制御剤であるエチレンジアミンの添加量は、チタニアナノ粒子の添加量に応じて調節することが必要不可欠であることがわかった。通常、水熱法により得られる酸化チタンナノ粒子は不定形であるのに対し、本手法により得られる酸化チタンナノ粒子は、針状であった。このような形態の精密な制御は、形態制御剤として用いたエチレンジアミンが、酸化チタン成長粒子表面に対し分子レベルで面特異吸着する事により達成された。すなわち、ナノ粒子・微粒子への有機物の面特異的吸着による一次粒子安定分散、耐熱性発現に寄与する共通基盤技術となった。

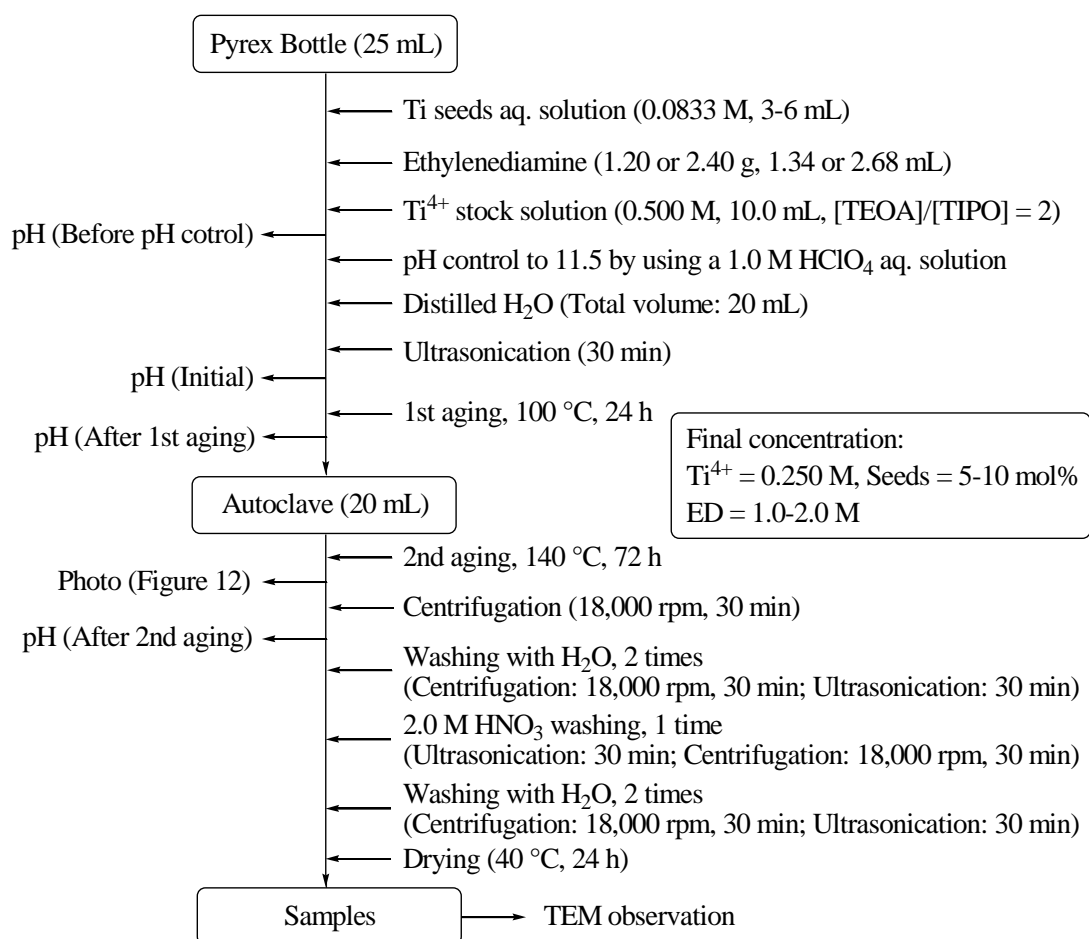


図 2.2.1.2-2 ゲル-ゾル法によるサイズ形態制御チタニアナノ粒子合成手順

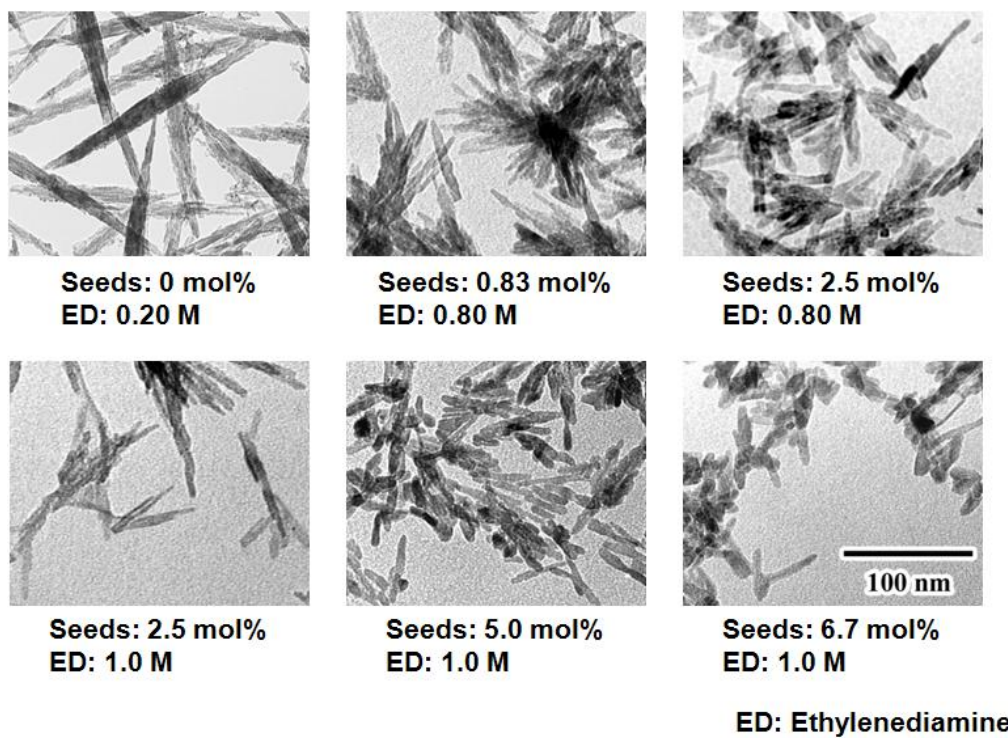


図 2. 2. 1. 2-3 ゲル-ゾル法により合成したチタニアナノ粒子の TEM 写真

2.2.2 ナノ空間制御技術 (東北大学)

反射防止膜の開発に不可欠な低屈折率材料開発では、高鉛筆硬度・低屈折率・易成形性というトレードオフの実現が必須である。特に高硬度化と低屈折率化の両立は、単なる既存技術の延長では、低屈折率化のために空間層を設けるが硬度が足りず達成が困難であり、新たな技術開発が必要不可欠である。高硬度化と低屈折率化を両立させる手段として最も有望視される系としては、単分散中空ナノ粒子の低屈折率ポリマー中での均一分散が挙げられる。空間制御技術のため、単分散性に優れたゼオライト粒子の合成を行った。ゼオライト粒子としては、人工ゼオライトであるシリカライト 1 に注目し、その単分散化および粒径制御の検討を行った。合成の際のシリカ源としてはオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を用い、構造指向剤としてはテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) を用いた。ここで、構造指向剤とは、その周囲にポリケイ酸イオンを引き寄せ前駆体を作製させ、ゼオライトの構造形成に利用するものを指す。合成手順を図 2.2.2-1 に示す。まず、テフロンビーカーに構造指向剤として TPAOH を加えて水で希釈、ついで TEOS を加えた後、室温で 1 時間攪拌した。さらに 1 時間から 24 時間熟成させることでヒドロゲルを得た。得られたヒドロゲルをテフロン製オートクレーブに移し、170℃で 5 日間攪拌しながら経時することでシリカライト粒子を合成した。得られた粒子は焼成後、XRD、FE-SEM 等によりキャラクターゼーションした。

ここで、TEOS と TPAOH の比率を変えることやエージング時間を変えることによりシリカライト粒子のサイズ制御を試みることにした。

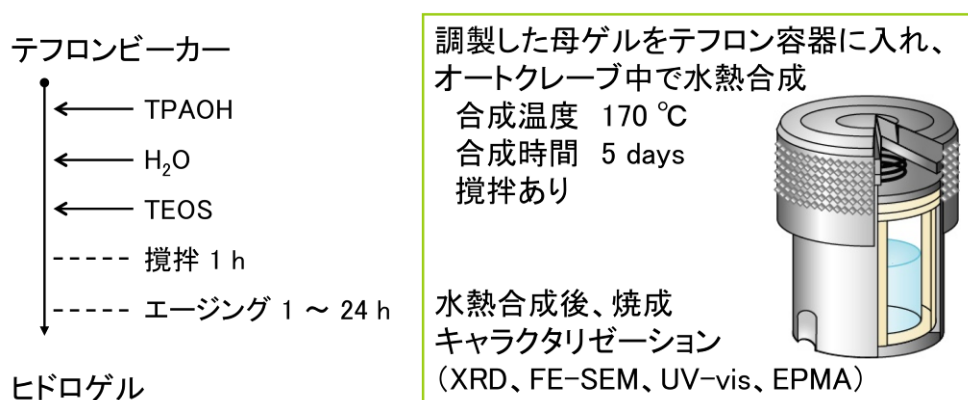


図 2.2.2-1 単分散シリカライト 1 の水熱合成スキーム

TPAOH/Si 比を 0.2 から 0.4 に上げることで得られるシリカライト 1 の粒径が 500nm から 200nm まで低下することが明らかとなったが、比率を 0.5 まで上げると逆に粒径は約 600nm まで大きくなることがわかった。そこで、TPOH/Si 比を 0.4 に固定し、エージング時間およびエージング温度を変化させることで粒径制御を試みた。得られたシリカライト 1 の SEM 写真を図 2.2.2-2 に示す。検討を行った結果、室温での経時時間を長くすることや経時温度を高くすることで単分散性に優れたゼオライト粒子が合成できることがわかり、かつそのサイズを段階的に制御できることがわかった。これ

は、エージングによりゼオライト粒子の核生成が起きているためであると考えられる。人工ゼオライトの粒径を精密かつ段階的に制御する例はこれまでにない成果である。

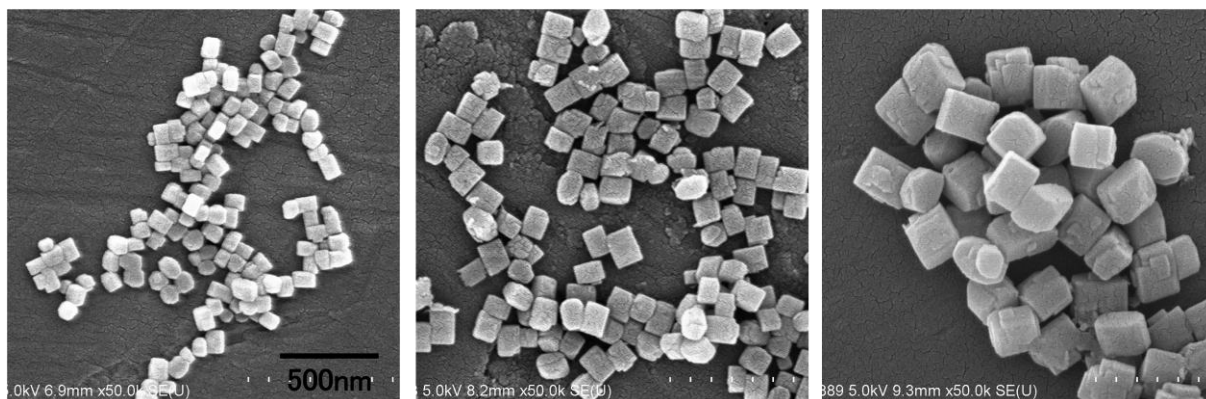


図 2. 2. 2-2 構造指向剤を用いて水熱合成された非晶質シリカナノ粒子

一方、粒径 10-100nm サイズの SiO_2 粒子（非晶質）については、市販粒子を用いた GLYMOU による表面修飾により、目標値を満たす低屈折率材料の開発に成功したため、 SiO_2 粒子（非晶質）の新規合成法開発は行わないこととした。

2.2.3 ナノ構造制御技術

2.2.3.1 ナノ粒子表面の有機修飾の基盤技術開発 (東北大学)

超ハイブリッド材料開発においては、無機ナノ粒子や有機ドメインからなる組織構造を高配向で構築する新たな手法の開発とともにその制御手法の開発が必要不可欠である。ナノ粒子に配向性を付与するためには、その形状に異方性を付与することが重要である。しかしながら、無機ナノ粒子合成段階において無機ナノ粒子に異方的な形状を付与する有機分子、すなわち形態制御剤の設計や合成指針は未だ確立しておらず、その基盤技術開発を行った。さらに、合成した形態制御剤にあらかじめ相反機能発現に必要な機能を付与し、次いで無機ナノ粒子を合成することで、超安定有機無機接合界面を有しつつ、かつ、有機物由来の機能を有する有機無機ハイブリッドナノ粒子の合成技術開発を行った。形態制御官能基を有する有機液晶としては、図 2.2.3.1-1 に、誘電率異方性が負で、アミノ基を有する棒状液晶 LC1 および LC2 を合成した。また、誘電率異方性が正のフッ素系液晶性部位を有するアミン LC3 を合成した。

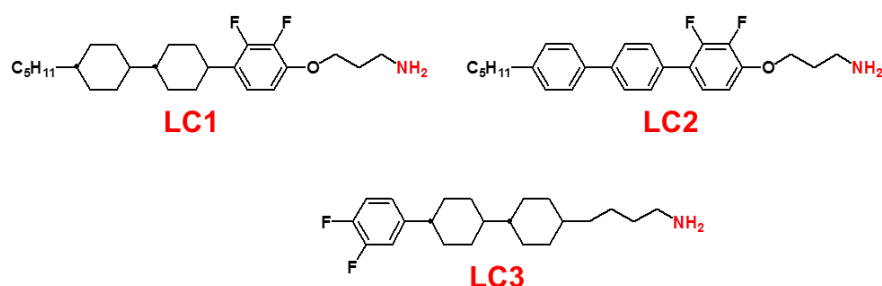
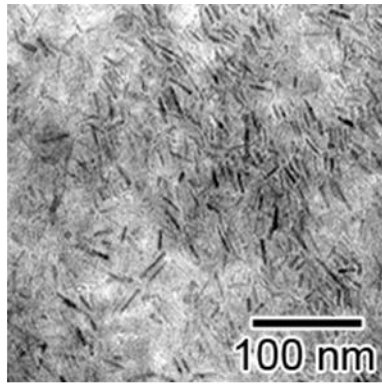
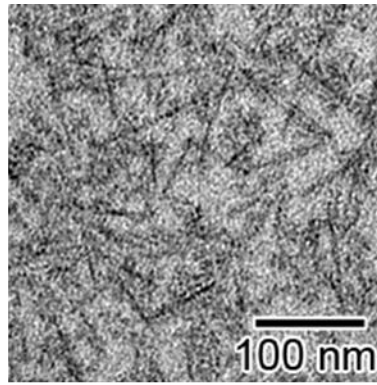


図 2.2.3.1-1 形態制御官能基を有する有機液晶の分子構造

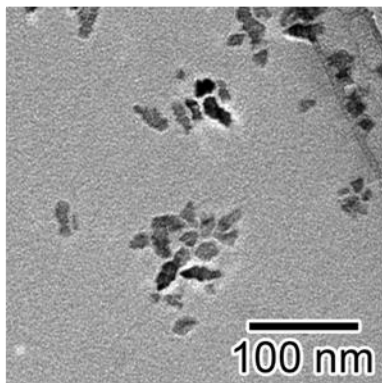
続いて、電場応答性有機液晶性分子により表面修飾された無機ナノ粒子を in-situ 合成する手法の開発を行った。合成は、アミノ基を有する有機液晶性分子 LC1-LC3 存在下、オクタデセンを溶媒として用いて塩化チタンとチタンテトライソプロポキシドを加熱下、一気に添加することで行った。得られた酸化チタンナノ粒子の TEM 像を図 2.2.3.1-2 に示す。加熱温度が 210°C から 220°C の際に粒径 10-50nm のロッド状の酸化チタンが得られた。この反応で得られた酸化チタンナノ粒子はすべてアナターゼ型であった。TEM 像からも分かるように、得られた酸化チタンナノ粒子表面には薄く均一な膜が形成されている。この膜は、酸化チタン表面に吸着した有機液晶分子であると理解でき、これらの結果から、表面有機修飾酸化チタンナノ粒子が in-situ で合成できることがわかった。この際、LC2 のようなターフェニル型の分子を用いた場合、液晶分子の分解が確認され、このことから、シクロヘキサン環を有する有機液晶を用いることが重要であることが分かった。各種分析により、得られたロッド状酸化チタン表面には有機液晶がほぼ飽和吸着していることが明らかとなった。また、得られた表面修飾ロッド状酸化チタンは加熱により液晶状態となり、容易に一軸配向した状態を形成した。すなわち、表面有機修飾無機ナノ粒子の組織構造を高配向で構築する新たな基盤技術開発を行う事ができた。



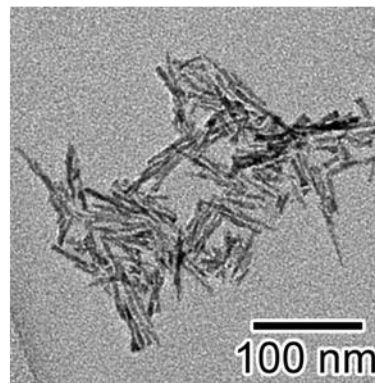
LC1: $\text{TiCl}_4/\text{TIPO} = 1.2$,
210 °C, 3 d



LC1: $\text{TiCl}_4/\text{TIPO} = 1.2$,
220 °C, 3 d



LC2: $\text{TiCl}_4/\text{TIPO} = 1.0$,
300 °C, 0.5 h



LC3: $\text{TiCl}_4/\text{TIPO} = 1.0$,
300 °C, 0.5 h

図 2.2.3.1-2 有機液晶 LC1-LC3 共存下において合成した酸化チタンナノロッド

酸化チタンナノロッドの光学材料への適用可能性を調べる目的で、合成した酸化チタンナノロッドの光学特性評価を行った。図 2.2.3.1-3 に、長軸方向および短軸方向の粒径がそれぞれ $80 \times 15 \text{ nm}$ 、 $300 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ の酸化チタンナノロッドの一軸配向状態における光透過率測定結果を示す。粒径 300 nm のものでは、 800 nm でも光透過率 60% 程度であったのに対して、小粒径の酸化チタンナノロッドを用いた場合では、広い波長領域で透明性を示すことがわかった。ただし、 500 nm 以下の波長領域においては透過率の低下が観察され、特性の改善が必要であることがわかった。また、図 2.2.3.1-4 に、一軸配向した酸化チタンナノロッドの光透過率の波長・温度依存性を示す。この測定では、長軸方向および短軸方向の粒径がそれぞれ $80 \times 15 \text{ nm}$ のナノロッドを用いた。波長 589 nm 、 660 nm では、室温から 160°C の温度範囲において透明性を示したのに対して、 405 nm の光では、温度の上昇とともに透過率の低下が観察された。これは、一軸配向状態の乱れによるものと推察される。

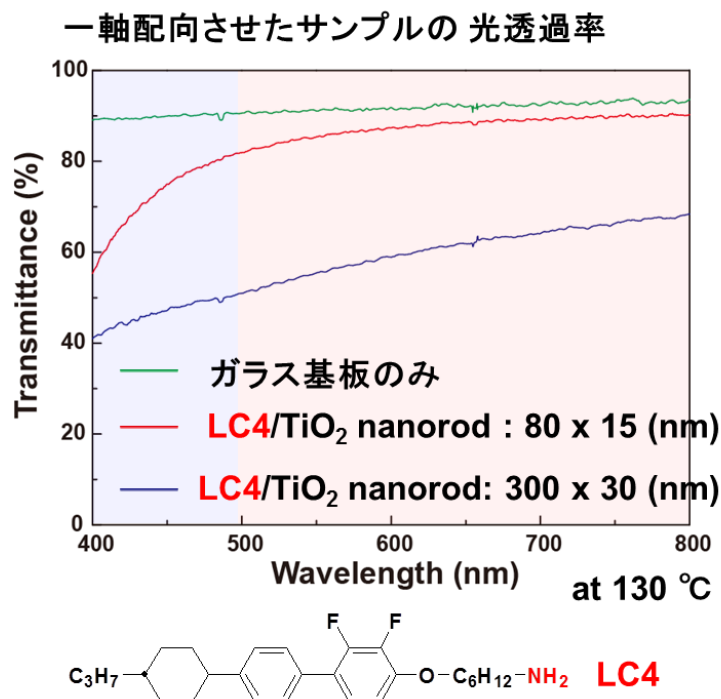


図 2. 2. 3. 1-3 酸化チタンナノロッドの一軸配向状態における光透過率測定結果

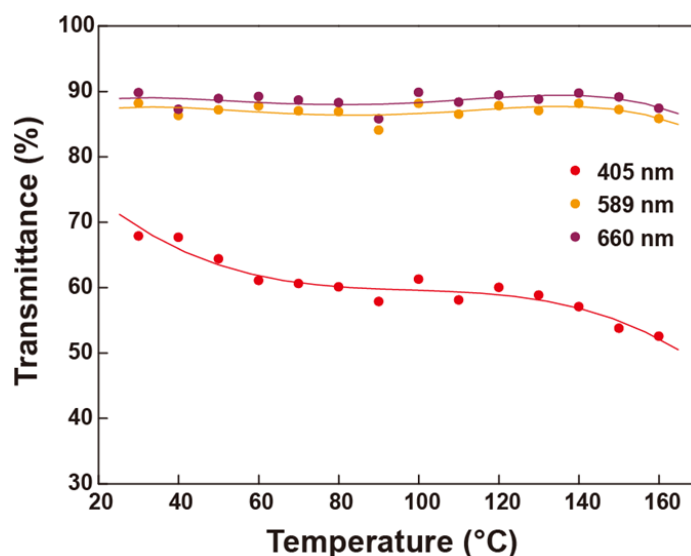


図 2. 2. 3. 1-4 一軸配向した酸化チタンナノロッドの光透過率の波長・温度依存性

さらに、ナノ粒子表面精密有機修飾による規則配列に関する基盤技術開発として、表面にカルボキシル基を有する金ナノ粒子をモデル粒子として用い、粒子表面を嵩高い有機分子であるデンドロンで修飾する事により、ナノ粒子表面を精密有機修飾するための基盤技術開発を行った。そのモデル図を図 2.2.3.1-5 に示す。カルボキシル基とアミノ基との間でアミド結合を形成させることで、化学量論的に金ナノ粒子表面へデンドロン分子を導入する技術を確認した。得られた表面デンドロン修飾ナノ粒子の二

次元配列構造を TEM 観察により調べた結果を図 2.2.3.1-6 に示す。デンドロン修飾前においては、粒子はランダム配列していたのに対し、表面修飾後の粒子では、ナノ粒子が二次元ヘキサゴナルパッキング構造を自発的に形成する事が明らかとなった。これは、デンドロンの自己組織性がナノ粒子へと付与されたことを意味している。この際、ナノ粒子同士の粒子間距離は 14nm 程度であった。このような 10nm を超える距離で精緻に粒子間距離を制御する事はきわめて困難であるのが現状である。本研究で開発した精密表面修飾技術は、将来の革新的なナノ粒子規則配列の基盤技術となる。

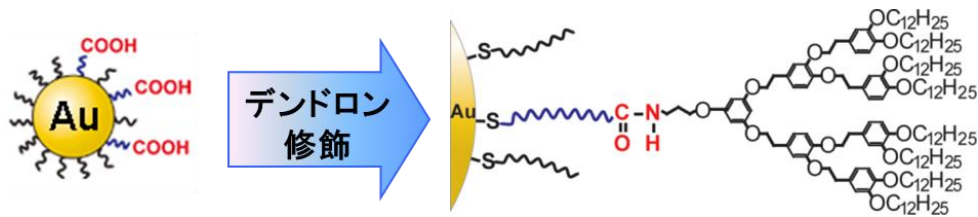


図 2.2.3.1-5 デンドロン分子によるナノ粒子表面の精密有機修飾モデル図

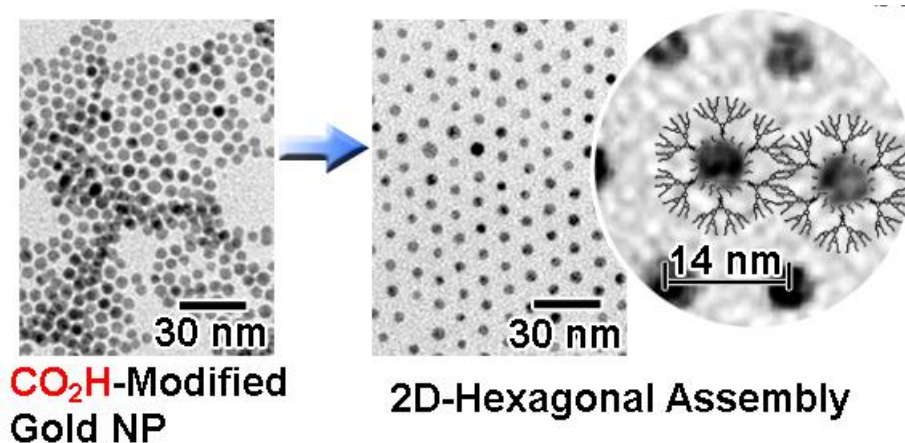


図 2.2.3.1-6 デンドロン精密有機修飾によるナノ粒子規則配列

さらに、得られた表面修飾ナノ粒子の三次元組織構造を、小角 X 線散乱測定により精査した。その結果を、図 2.2.3.1-7 に示す。低温側ではヘキサゴナル超格子構造を形成し、昇温することでシンプルキュービック構造へと相転移する挙動が確認された。この際、流動性を維持していることから、得られた表面修飾ナノ粒子は、サーモトロピック液晶性を有することが明らかとなった。この性質は、表面修飾に用いたデンドロンの性質に基づいており、有機無機ハイブリッド化による相乗機能の発現を具体化する成果となった。

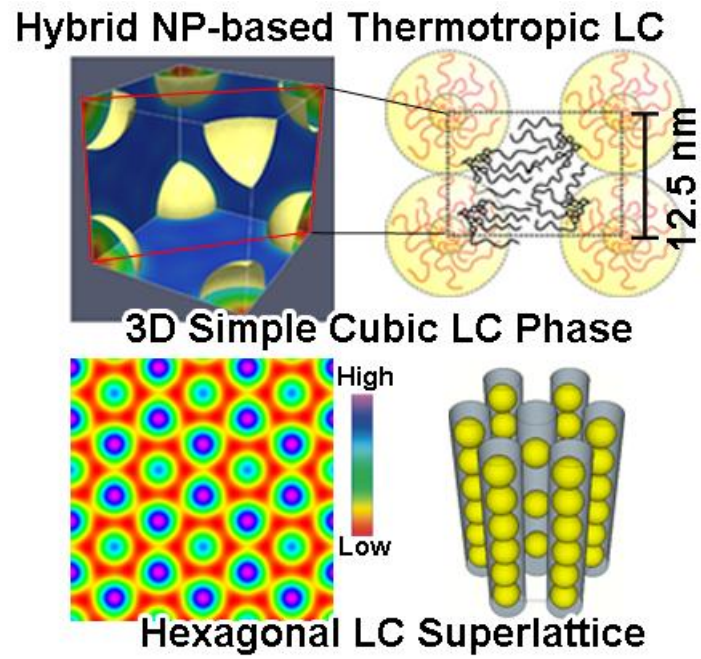


図 2. 2. 3. 1-7 デンドロン修飾ナノ粒子が形成する三次元組織構造

2.2.3.2 前駆体法による無機ナノ粒子分散系薄膜材料の開発 (東京工業大学)

(1) 目標

前駆体法に基づく超ハイブリッド材料創製と屈折率および熱伝導性の制御。

(2) 開発方針

ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液に可溶となる無機ナノ粒子の「前駆体」を用いることによるポリイミド中での「ナノ粒子の自発析出技術」を確立し、ポリイミド中に高熱伝導性を有する酸化マグネシウム (MgO)、高屈折率を有する酸化亜鉛 (ZnO)、低屈折率を有するフッ化マグネシウム (MgF₂) 等のナノ粒子を分散させた新規のナノハイブリッド材料を創製するとともに、物性の制御を行う。

(3) 成果

a. 前駆体法による MgO ナノ粒子分散ポリイミド高熱伝導材料の開発

近年、高集積化と高電力化にともない放熱量が増大している電子デバイスの放熱効率向上のため、半導体封止材等に用いられる高分子薄膜の熱伝導性向上が求められており、高分子材料の高熱伝導化の手法として“高熱伝導性粒子とのハイブリッド化”が試みられている。ハイブリッド化において、ポリマーマトリックスに微粒子を直接混練する“直接分散法”では微粒子の持つ高い表面エネルギーにより微粒子が凝集しやすいという問題点がある。一方、溶媒可溶性微粒子の前駆体をポリマー中で反応（熱分解）させ、*in situ* で微粒子を析出させる“前駆体法 (*In situ* 析出法)”では前駆体の反応条件の制御が必要であるものの、微粒子の凝集が抑えられる利点がある。

前駆体法による典型的な試料作成法を図 2.2.3.2-1 に示す。ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) 溶液に、酸化マグネシウム (MgO) の前駆体である酢酸マグネシウム (MgAc) を溶解し、その混合溶液を Si 基板上にスピコート法により成膜して段階的に 350°C まで加熱すると、ポリアミド酸が脱水・閉環してポリイミドに変化（熱イミド化）するとともに、MgAc が熱分解して MgO となりポリイミド中に直径 50nm の MgO ナノ粒子として自発的に析出・分散する。ここで、MgTFAc は下記の反応式に従って熱分解反応が進行する。

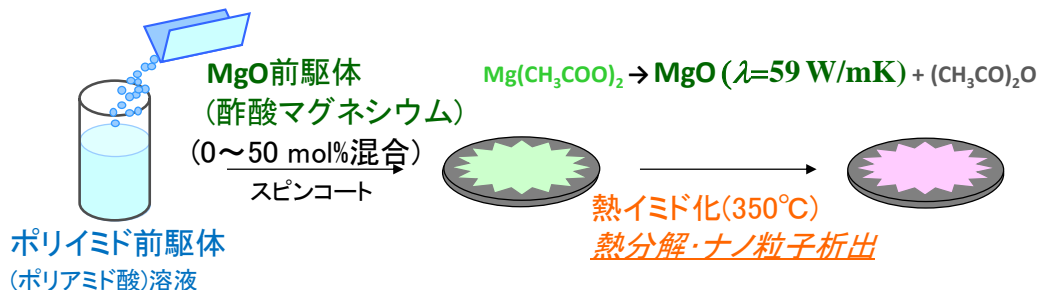
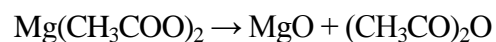


図 2.2.3.2-1 前駆体法による MgO 分散ポリイミドハイブリッド膜の作成方法

図 2.2.3.2-2(左)に示した PI/MgO の断面 SEM 像より粒子の分散状態を確認すると、粒径 30~50nm のナノ粒子が凝集することなく薄膜中に均一に分散していることが確認される。PI/MgO 薄膜の熱伝導率の実測値を図 2.2.3.2-2 (右) に示す。ここでは、薄膜中の MgAc がすべて MgO に変化すると仮定し MgO 含有量を算出している。薄膜中の MgO 含有量の増大につれ、熱拡散率もほぼ線形に増加しており、前駆体法による熱伝導性の制御が可能である。

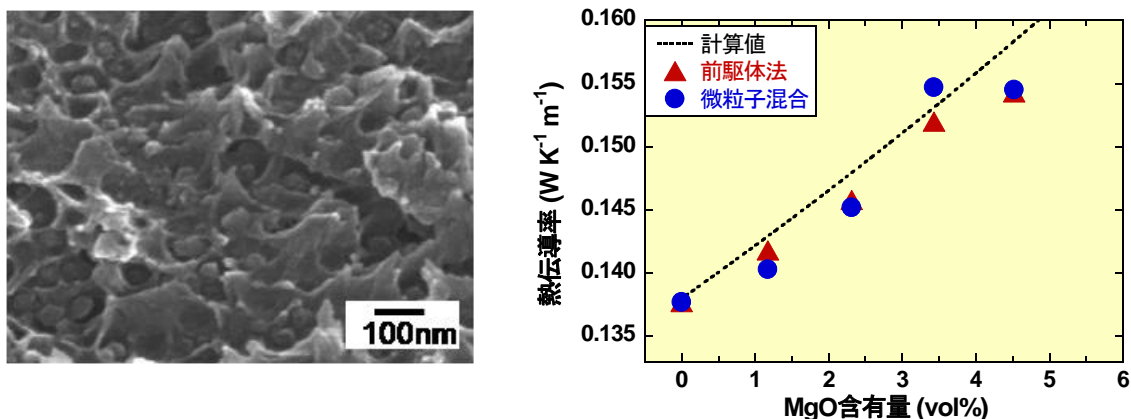


図 2.2.3.2-2 PI 中に析出した MgO ナノ粒子の SEM 写真と熱伝導率の MgO 含量依存性

MgO ナノ粒子が析出したポリイミドハイブリッド薄膜の熱伝導率 (▲) は、MgO の高い熱伝導率を反映して、MgO 含有量に比例して上昇した。その上昇率は、MgO の微粒子を同量、混合した場合 (●) とほぼ同じであったが、図 2.2.3.2-3 に示すように、ナノ粒子径が可視光波長 (400~800nm) の約 1/10 であることを反映して、前駆体法で調製したハイブリッド薄膜は透明性を有している (薄い黄色はポリイミドの色)。一方、微粒子を混合したハイブリッド薄膜は微粒子径が波長と同程度であるため、全く不透明であった。従って、この前駆体法を用いることで、透明性と熱伝導性を合わせ持つナノハイブリッド薄膜の調製が可能となる。

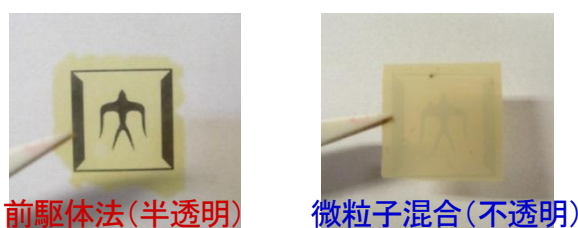


図 2.2.3.2-3 前駆体法と直接混合法で作製した MgO/ポリイミド・ハイブリッド膜の外見

b. 前駆体法による MgF₂ ナノ粒子分散・低屈折率ポリイミドの開発

低屈折率材料はディスプレイの反射防止膜、EL 素子の光取出し効率向上膜等に用いられている。汎用の低屈折率ポリマーは耐熱性が低いため、高温工程では使用が限定されるのに対し、含フッ素 PI (FPI) は高耐熱性に加え、高透明性と低屈折率を示す。“前駆体法 (*In situ* 析出法)” はマトリックス中で前駆体を反応させる条件によってハイブリッド薄膜の性質が変化するため、前駆体の反応条件の制御が必要となるが、光散乱による透明性低下が抑制できる作製法であり、ハイブリッド薄膜を光学材料として用いる場合には特に優れた方法である。そこで、半芳香族 FPI (図 2.2.3.2-4) の透明性を維持させたまま、その屈折率をさらに低下させることを目的として、低屈折率ガラスである MgF₂ (屈折率: 1.38) の *in situ* 析出によるナノハイブリッド化によって低屈折率 PI 薄膜を調製し、その光学特性を解析した。

Metal-oxide	Refractive index	Absorption edge (nm)
TiO ₂ (Rutile)	2.55	414
CeO ₂	2.20	400
ZnO	2.01	368
SnO ₂	2.03	354
MgF ₂	1.38	<200

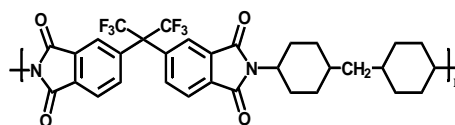


図 2. 2. 3. 2-4 低屈折率/高屈折率無機化合物と高透明性・低屈折率ポリイミド

酢酸マグネシウム・4水和物(Mg(CH₃COO)₂・4H₂O)にトリフルオロ酢酸、イソプロパノール、水を加え、攪拌後に200°Cで真空乾燥させることで、MgF₂の前駆体であるMg(CF₃COO)₂(MgTFAc)を調製した。FPIの前駆体であるポリアミド酸シリルエステル(PASE)とMgTFAcをDMAc溶液中で混合し、スピコート後、PASEの熱イミド化と同時にMgF₂のナノ粒子をPIフィルム中、*in situ*で析出させた。ハイブリッド薄膜中のMgのモル比はFPIの単位構造に対して50~150mol%とし、最終イミド化温度をそれぞれ200、250、300°Cとして薄膜を作製した。MgTFAcはポリイミド中、下記の反応式に従って熱分解反応が進行する。

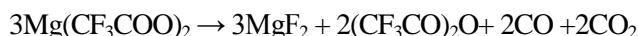


図 2.2.3.2-7 (左) にPIハイブリッド薄膜のUV-vis スペクトルを示す。300°Cで加熱した試料ではわずかに長波長側に裾を引いているが、全てのハイブリッド薄膜はほぼ無色透明であり、薄膜作製に用いた前駆体法によって粒子の凝集を効果的に抑制できている。図 2.2.3.2-5 (右) に薄膜の屈折率のハイブリッド濃度に対する変化を示す。MgTFAcの添加量増加に対して、ハイブリッド薄膜の屈折率が線形に低下し、それらの屈折率は Lorentz-Lorenz 式から算出した値とほぼ一致した。

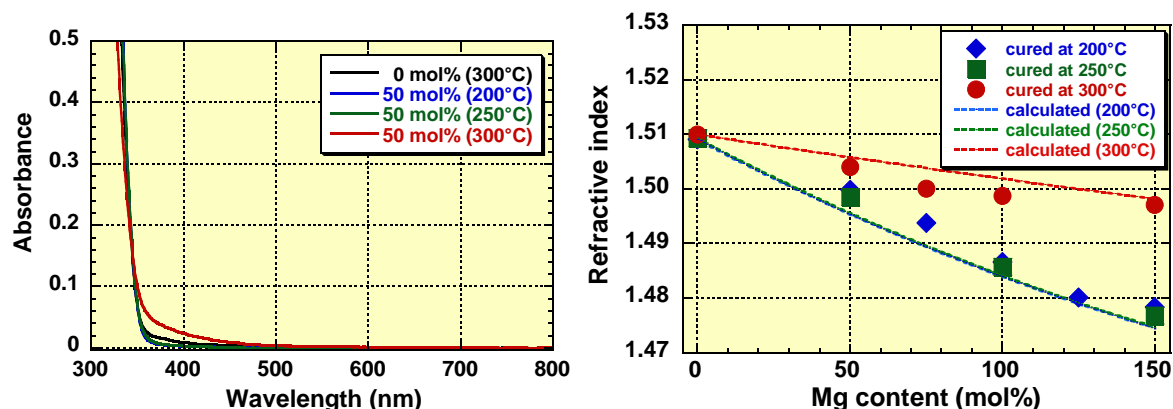


図 2. 2. 3. 2-5 MgF₂ ナノ粒子分散ポリイミドの屈折率変化(Mg 導入量依存性)

c. 前駆体法による ZnO ナノ粒子分散・高屈折率ポリイミドの開発

イメージセンサ等の光学素子材料には、高透明・高屈折率に加え、高耐熱性と低波長分散性が求められる。ポリイミド(PI)は耐熱性に優れ、嵩高い置換基や脂環構造を導入することで透明性が向上できることが知られている。そこで、2種のPI(構造式を図 2.2.3.2-6 に示す)の透明性を維持したまま屈折率を上昇させることを目的として、前駆体法を用いてPI/ZnOハイブリッド薄膜を作製し、その光学特性を解析した。

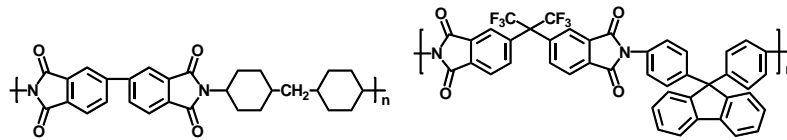
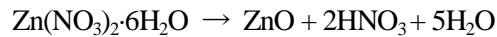


図 2. 2. 3. 2-6 高透明性・高屈折率ポリイミド (BPDA-DCHM, 6FDA-BAFL)

ZnO の前駆体として、硝酸亜鉛六水和物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Pre-Zn と表記) を用いた。ハイブリッド薄膜の前駆体溶液は BPDA-DCHM の場合、Pre-Zn を窒素雰囲気下 110°C で 5h 熱処理した後、ポリアミド酸溶液に溶解、また 6FDA-BAFL の場合は、PAA を製膜後、 N_2 下 350°C で 90 分間イミド化させた薄膜を DMAc に溶解後、Pre-Zn を溶解させて調製した。これらの溶液を、Si 基板にスピコートし、 N_2 下で 90 分間熱処理してハイブリッド薄膜を作製した。最終イミド化温度は 6FDA-BAFL は 300°C 、BPDA-DCHM は 350°C とし、薄膜中の Zn のモル比は PI の単位構造に対して 0~150mol% とした。なお、Pre-Zn は下記の反応式に従って熱分解反応が進行する。



Pre-Zn の 900°C での残留重量は 27.7% であり、Pre-Zn の重量を 100% とすると熱分解により得られる ZnO の重量は 27.4% と算出され、この値が測定値と近いことから、Pre-Zn は ZnO へ熱分解反応したと考えられる。また、ポリイミド中での Pre-Zn の ZnO への熱分解反応は、Far-IR スペクトルで確認した。

Lorentz-Lorenz 式を用いてそれぞれの物質の屈折率と体積分率からハイブリッド薄膜の屈折率を算出し、測定値と比較を行った結果を図 2.2.3.2-7 (左) に示す。図中の直線は算出した屈折率であり、この計算値が測定値と良く一致した。また、図 2.2.3.2-7 (右) に示すように、6FDA-BAFL に ZnO を析出させたハイブリッド薄膜は 50mol% の ZnO 導入によっても光透過性が損なわれておらず、この前駆体法が薄膜の透明性を保ったまま、屈折率を制御できる優れた方法であることが明らかとなった。

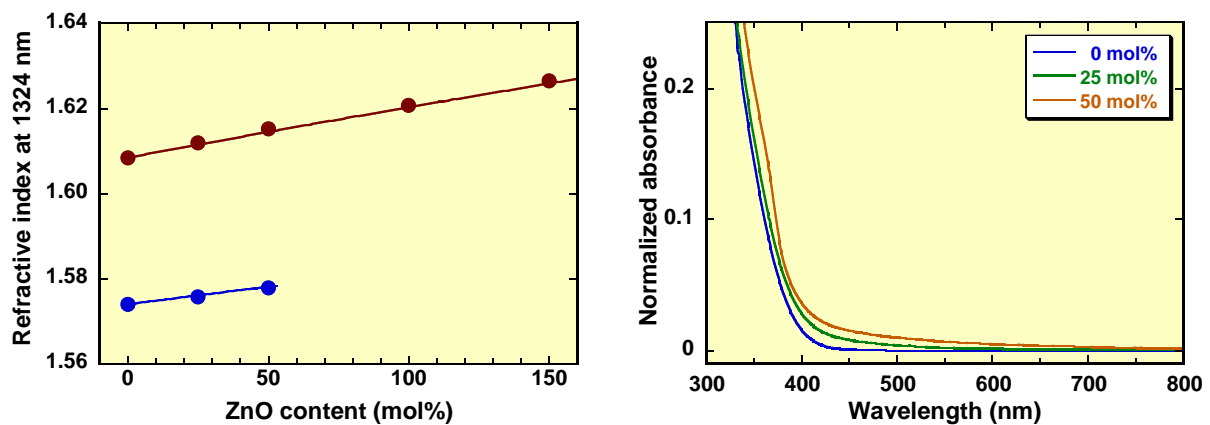


図 2. 2. 3. 2-7 ZnO ナノ粒子分散ポリイミドの屈折率変化と透明性 (6FDA-DCHM)

2.2.4 ナノ空間・構造制御手法最適化技術

2.2.4.1 表面修飾ナノ粒子と媒体との相互作用の評価法開発 (東北大学)

本プロジェクトでは、酸化物ナノ粒子表面への有機分子修飾により有機溶媒中への分散を実現しているが、さらに有機修飾ナノ粒子の溶解度を測定することで、溶解度、分散安定性を支配する要因の解明を行った。まず、有機分子修飾酸化セリウムナノ粒子を合成し、様々な濃度で有機溶媒中に分散し、曇点の評価から溶解度を評価した(図2.2.4.1-1)。

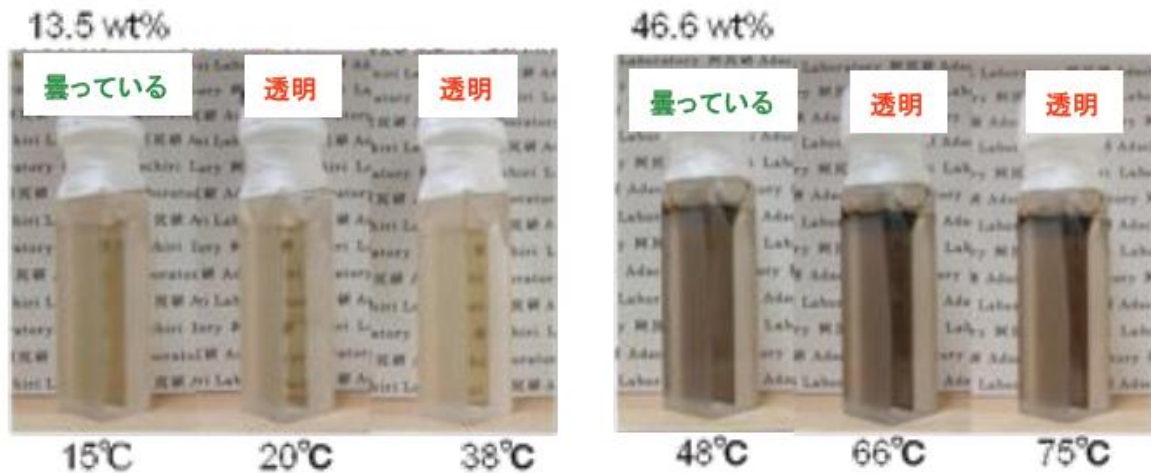


図 2.2.4.1-1 曇点の評価による有機修飾ナノ粒子の溶解度評価

得られた結果を基に溶解度を評価することで、図 2.2.4.1-2 に示す溶解度曲線が得られる。これは、既存の液-液系の溶解度曲線に類似しており、有機分子修飾ナノ粒子を分子や連続相として取り扱うことができることを示唆している。

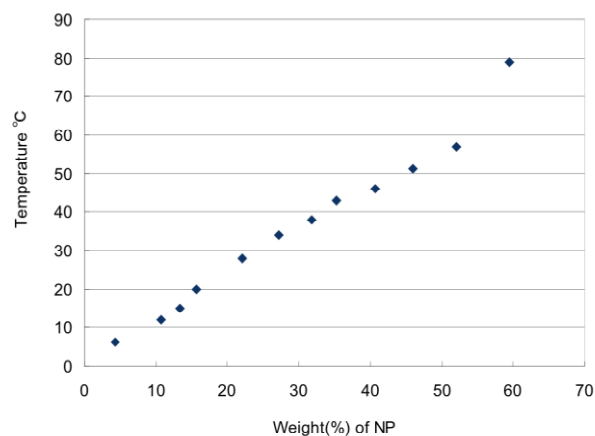


図 2.2.4.1-2 溶媒中の有機修飾ナノ粒子の溶解度

そこで、有機修飾ナノ粒子について、圧力-体積-温度の関係を測定し、このデータから有機修飾ナノ粒子の臨界定数を求めた。この値と、既に知られている溶媒の臨界定数を用い、混合則を仮定することで表面修飾ナノ粒子-溶媒の溶解度を予測した。

結果を図 2.2.4.1-3 に示す。

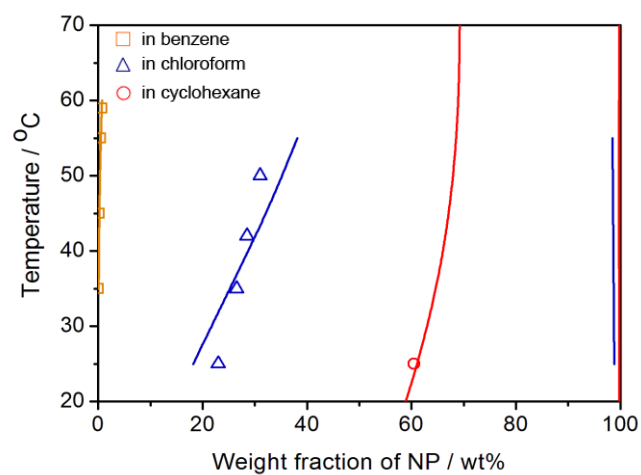


図 2.2.4.1-3 pVT 測定より求めた臨界定数をもとに予測した溶解度曲線

2.2.4.2 パターン基板と表面修飾モデル粒子との相互作用解析による分散因子検証 (東北大学)

(1) 研究背景と目標

超ハイブリッド材料創製における表面修飾無機系ナノ粒子の高分子マトリクス中での分散性（合目的な配向・配列制御からランダム分散まで）を支配する物理化学的因子を明らかにすることは、材料全体の設計、物性および機能評価の両面から極めて重要な研究課題である。

本研究開発項目としては、パターン基板上での表面修飾モデル粒子の配向・配列制御法を確立するとともに、その界面相互作用の解析を基にした高分子マトリクス中における分散状態の支配因子を明らかにする。

(2) 検討結果

レーザー共焦点顕微鏡(オリンパス:FU300-IX71YU2)のレーザー入射光の多波長化(LD:405nm、Ar⁺:488nm、He-Ne:543nm、He-Ne:633nm)に対応した改良を加え、蛍光性ポリスチレン(PS)モデル微粒子のパターン基板上での配列過程の可視化を行った。パターン基板の一例を図2.2.4.2-1および図2.2.4.2-2示す。図2.2.4.2-1はSOR露光および異方性エッチングで作製したレリーフシリコン基板で、逆ピラミッド型ピットパターン(六方および四方パターン)が形成されている。一方、図2.2.4.2-2はOctadecyltrimethoxysilane(ODS)単分子膜を被覆したシリコン基板をエキシマランプで露光した親水(水滴接触角>100°)・疎水(水滴接触角~0°)パターン基板である(京大院工:杉村博之教授からご提供)。基板上への表面修飾モデル微粒子の吸着・配列挙動から界面相互作用を定性的且つ簡便に推定することとした。

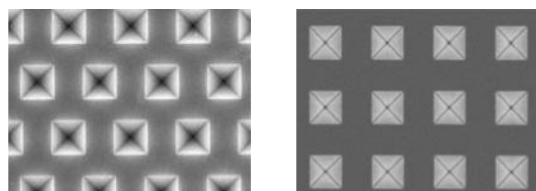


図 2.2.4.2-1 シリコンパターン基板

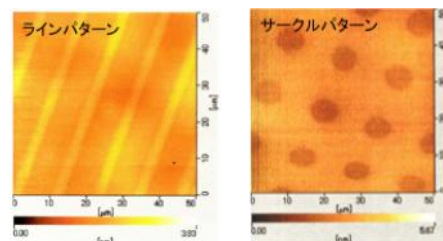


図 2.2.4.2-2 親水・疎水パターン基板

再現性の高い配列手法として、キャスト法、浸漬法、ディップ法などを検討したが、最終的に「テーパードセル法」が最適であるとの判断に至った。この方法では、メニスカスの後退にともなう横毛管力により PS モデル微粒子の配列構造列を形成する(図2.2.4.2-3)。図2.2.4.2-3(D)は蛍光性 PS モデル微粒子による配列構造形成のその場観察結果である。PS 微粒子はソープフリー乳化重合で、シリカ微粒子はストーバー法で合成され、サイズ・形状が高度に制御されたものをモデル微粒子として採用した。作製条件の最適化により、PS およびシリカ微粒子のサイズは任意に、形状は真球状でサイズが揃った単分散微粒子として制御されている。サイズ・形状は SEM 観察で、サイズ分布(単分散性)は DLS により評価した。高分子マトリクスとの相互作用評価に用いた実際の PS およびシリカ微粒子では、市販のサンプルも含めて、粒径サイズが 500nm~1 μ m 程度の試料をモデル微粒子として採用した。

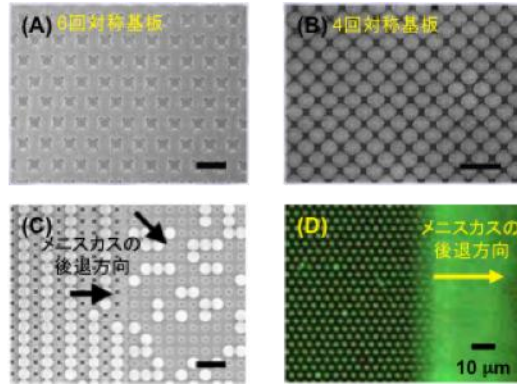


図 2.2.4.2-3 PS モデル微粒子の配列構造

モデル微粒子と高分子マトリクスとの相互作用は、サイズ・形状の他に、表面電位が大きな因子となる。ここでは、モデル微粒子における表面構造 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$) による表面電位を計測した (表 2.2.4.2-1)。

表 2.2.4.2-1 特性官能基と表面電位との関係

特性官能基	表面電位 (mV)	モデル粒子サイズ
$-\text{OH}$	-100mV ($\text{pH} \geq 7$)	$1\mu\text{m}$
$-\text{COOH}$	$-80\text{mV} \sim -90\text{mV}$ ($\text{pH} \geq 7$)	$1\mu\text{m}$
$-\text{SO}_3\text{H}$	-100mV ($\text{pH} \geq 7$)	$1\mu\text{m}$
$-\text{NH}_2$	$+40\text{mV}$ ($\text{pH} \sim 4.5$)	$1\mu\text{m}$
$-\text{NH}_2$	$-40\text{mV} \sim -60\text{mV}$ ($\text{pH} \geq 7$)	$1\mu\text{m}$

最初にモデル微粒子の配向・配列条件におよぼす基板表面性状の効果を検討するために、シリコン基板をオゾン処理した後、濃硫酸に浸漬させた親水性シリコン基板と、HF 処理した疎水性基板を用いた。浸漬領域を適切化することで、基板表面に親水・疎水パターンニングを形成することが可能である。図 2.2.4.2-4 に親水・疎水性パターン基板上に分散・展開した PS($-\text{OH}$)モデル微粒子の SEM 像を示す。親水領域では明らかにモデル微粒子の集積構造が形成されているが、疎水領域では撥水性のために、モデル微粒子は疎に存在する。

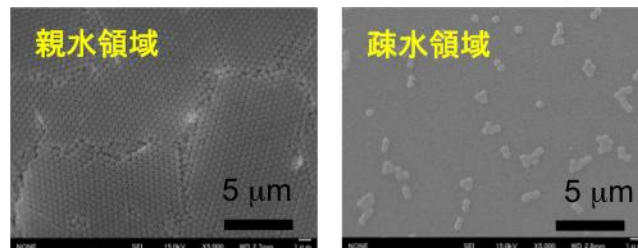


図 2.2.4.2-4 親水・疎水性パターン基板上における PS($-\text{OH}$)モデル微粒子集積構造の SEM 像

図 2.2.4.2-2 に示したパターン基板 (サークルパターン径: $5\mu\text{m}$ 、ラインパターン幅: $10\mu\text{m}$) 上に蛍光性 PS モデル微粒子を分散・展開した (図 2.2.4.2-5)。

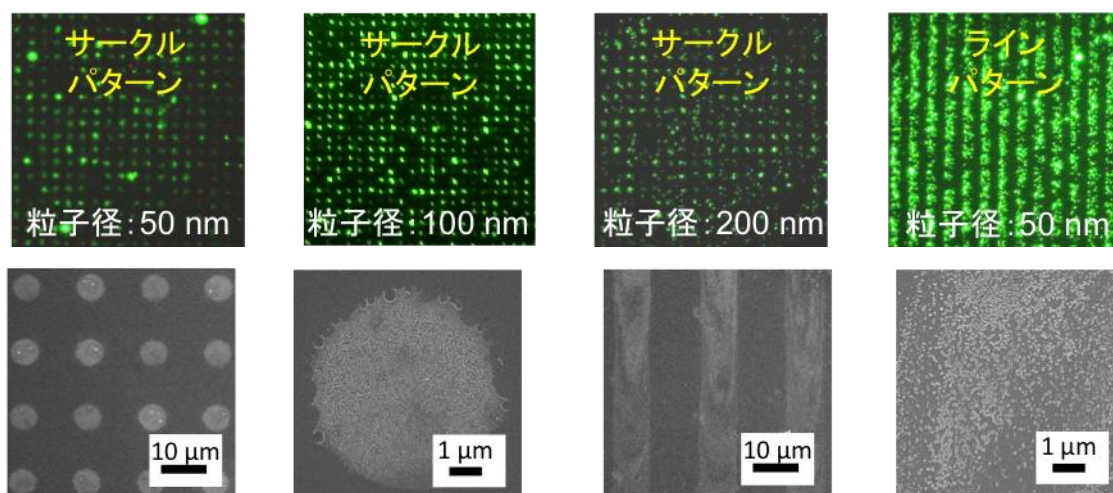


図 2.2.4.2-5 親水・疎水性ラインおよびサークルパターン基板上における蛍光性 PS(-OH)モデル微粒子集積構造の蛍光顕微鏡像と SEM 拡大像

さらに、図 2.2.4.2-6 は、高分子薄膜基板（PS、PMMA（ポリメタクリル酸メチル）、SU-8（エポキシ樹脂））に分散・展開したシリカ(-OH)モデル微粒子（1 μ m）の SEM 像である。エポキシ樹脂は光学部材用高分子マトリクスとして多用される。吸着量は高分子薄膜表面の親水性（SU-8>PMMA>PS）の順で増えた。このことは、高分子マトリクス中におけるシリカモデル微粒子の分散性および相互作用の指標となり得ることが示唆された。

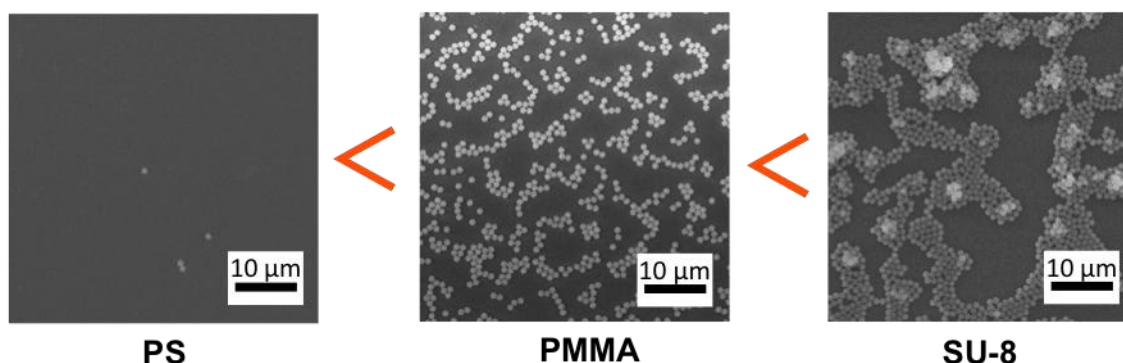


図 2.2.4.2-6 高分子薄膜基板上に分散・展開したシリカモデル微粒子の SEM 像

ここでは、図 2.2.4.2-6 の結果を表面電位ではなく、溶解度パラメータとの相関性から再考察を行った。高分子薄膜の溶解度パラメータは、Hoftyzer&Van Krevelen 法により、シリカ(-OH)モデル微粒子の溶解度パラメータを Fedors 法により求めた。

PS : $\delta=17.9$ ($\delta_d=17.9, \delta_p=1.1, \delta_h=0.0$)

PMMA : $\delta=19.7$ ($\delta_d=16.6, \delta_p=5.7, \delta_h=9.0$)

SU-8 : $\delta=18.4$ ($\delta_d=17.5, \delta_p=1.3, \delta_h=5.8$)

シリカ(-OH)モデル微粒子 : $\delta=51.0$

大まかな傾向として、高分子薄膜基板と OH 末端シリカ微粒子の溶解度パラメータの差が大きい程、相溶性の低下（高分子樹脂中への分散性の低下に対応）が見られた。すなわち、溶解度パラメータは、高分子マトリクス中におけるシリカ微粒子の分散性および相互作用の指標となり得ることが示唆された。

図 2.2.4.2-7 は MS 樹脂を含む高分子薄膜基板の上に分散・展開したシリカ(-OH)モデル微粒子の SEM 像である。シリカ(-OH)モデル微粒子の吸着量は、SU-8>PMMA>MS>PS の順で増加した。再度、溶解度パラメータが高分子マトリクス中でのシリカ微粒子の分散性および相互作用の指標となり得ることが示唆される。

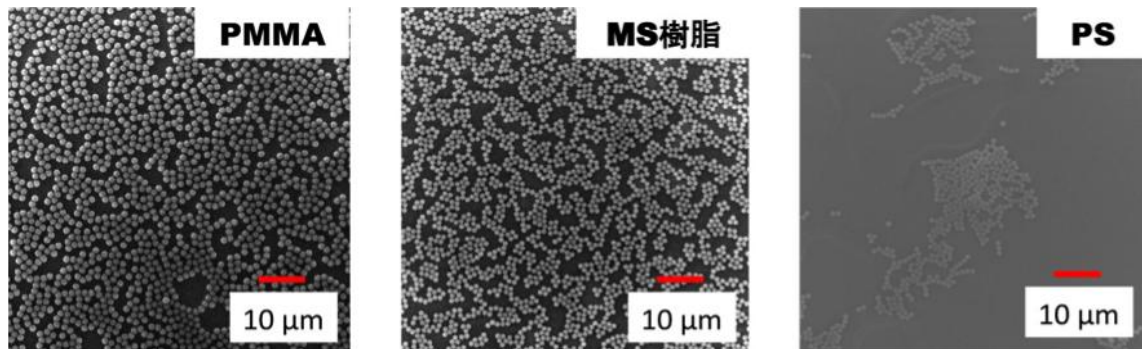


図 2.2.4.2-7 高分子薄膜基板の上に分散・展開したシリカモデル微粒子の SEM 像

(3) 研究成果

- a. 高分子薄膜基板を高分子マトリクスのモデルとし、表面修飾機能性無機ナノ粒子の特性官能基を表面に有するモデル微粒子を基板の上に分散・展開し、その吸着挙動から、定性的相対序列の相溶性を判断することが可能である。
- b. 一連の高分子マトリクス（高分子薄膜基板）の相溶性を判定する際に、対象とする高分子から構成されるパターン基板とすることは、判定時間と精度向上に有効である。
- c. 相溶性が高ければ、高濃度あるいは高充填且つランダムな機能性無機ナノ粒子と高分子マトリクスとのハイブリッド化が可能となる。一方、相溶性が低い場合も、機能性無機ナノ粒子の偏析凝集構造を高分子マトリクス中に形成させるときには重要な指標となり得る。判定指標となる経験式を提案した。
- d. 相溶性の判定的パラメータとして、表面電位あるいは溶解度パラメータが有効である。

2.2.4.3 ミクロ相分離による材料開発および in-situ 光学測定法の開発 (東京工業大学)

(1) 目標

ミクロ相分離構造を制御した超ハイブリッドによる高熱伝導性の達成。

(2) 開発方針

ミクロ相分離を示すポリイミド (PI) ブレンドの一相に ZnO ナノ粒子を選択的に導入し、“垂直型ダブルパーコレーション構造”を形成させることによって、PI 薄膜の膜厚方向の熱拡散率を向上させる手法の開発を行うとともに、本手法がフィラーの少量添加により熱伝導率を効率的に向上させる新たな材料設計指針として有効であることを示す。

(3) 成果

a. ミクロ相分離ポリイミドブレンド/Ag ナノ粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化

熔融混合等の方法により μm サイズの無機粒子(おもに金属酸化物)をポリマー中に分散させた有機/無機ハイブリッド材料では、Maxwell や Bruggemen らの熱伝導評価式で予測されるように、熱伝導臨界パーコレーション濃度以上で生じる粒子同士の連なりによる“熱伝導経路(パス)”形成のためには多量の粒子充填が必要であり、膜(フィルム)の柔軟性及び接着性に問題が生じやすい。また、nmサイズの粒子を高分子中に均一分散させた系では、粒子の比表面積の増大による高分子との界面熱抵抗の増加、及び高分子と粒子との相互作用増大による粒子充填量の制限のため、十分な熱伝導性が得られにくい。

そこで、膜厚方向への熱伝導性向上を目的として、親和性の異なる2種のPIから成る非相溶系PIブレンド中で、2.2.3.2節で解説した *in situ* 析出法により銀ナノ粒子を一方の相に偏析させることを試みた。銀ナノ粒子偏在相と銀ナノ粒子排除相(非偏在相)の両相がともに膜厚方向に連なる相分離構造を形成することができれば、銀ナノ粒子の偏在相が面外方向への熱伝導パスの機能を果たすことが期待される。

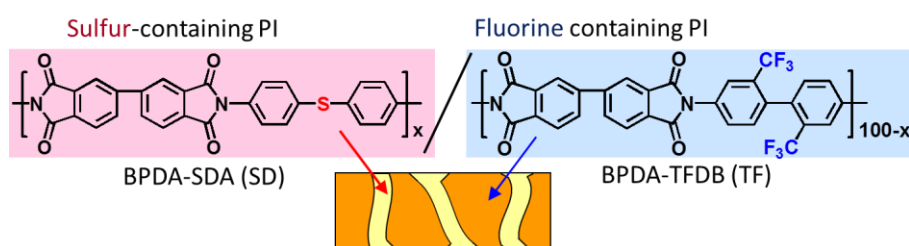


図 2.2.4.3-1 ミクロ相分離を起こす2種のポリイミドの構造と垂直ダブルパーコレーション構造

図 2.2.4.3-1 に示した含硫黄 PI (BPDA-SDA、SD) と含フッ素 PI (BPDA-TFDB、TF) の前駆体であるポリアミド酸の混合(ブレンド)溶液に硝酸銀(AgNO₃)を溶解し、製膜・加熱イミド化することで15~35 μm 厚のハイブリッド膜を得た。SD:TF:硝酸銀=70:30:20(モル比)で調製した銀含有PIブレンド膜(硝酸銀含有量:0.6vol%)において、表面に明確な相分離構造が観測された(図 2.2.4.3-2)。

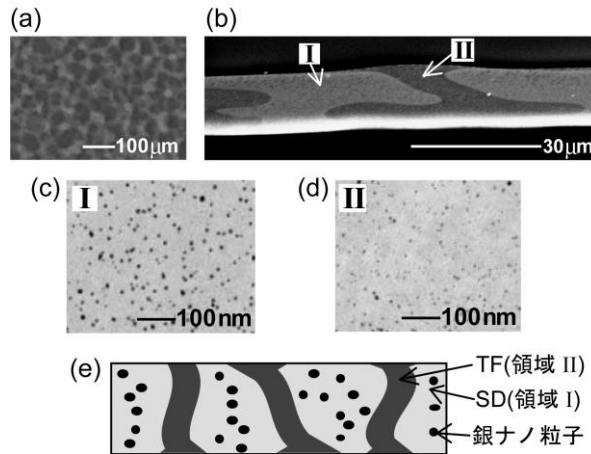


図 2.2.4.3-2 ポリイミドブレンド/銀ナノ粒子ハイブリッド膜の相分離構造評価(SD:TF:硝酸銀=70:30:20). (a) 光学顕微鏡による膜表面像(50x). (b) 断面 SEM 像. (c) 領域 I および (d) 領域 II の断面 TEM 像. (e) 垂直型ダブルパーコレーション(VDP)構造の模式図.

図 2.2.4.3-2 に示す PI ブレンド膜の断面 SEM 像から、約 30 μm オーダで 2 相が膜厚方向に連続的に連なる"垂直型ダブルパーコレーション (VDP)"相分離構造が形成されていることが明らかとなった。図中の領域 I が SD 相、領域 II が TF 相である。さらに各相における断面 TEM 像 (図(c), (d)) 及び X 線分析結果から、SD 相に直径約 10nm の銀ナノ粒子が選択的に析出していることが確認された。得られた VDP 構造の模式図を図(e)に示す。銀ナノ粒子は製膜中の加熱過程における硝酸銀中の銀イオン (Ag^+) の熱還元から生成し、 Ag^+ と親和性の高い硫黄を有する SD 相が銀の偏在相となり、TF 相が銀の排除相となったと考えられる。また、作製した銀含有ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率 (D_{\perp}) を測定した結果、VDP 相分離構造を有する PI ブレンド膜は、単一の PI (SD または TF) に同量の硝酸銀を添加した単一 PI 膜に比して大きな D_{\perp} 値を示した。硝酸銀含有量を 0.5vol% に固定し、SD と TF の組成比を変化させた場合のブレンド PI 膜の D_{\perp} の変化を図 2.2.4.3-3 に示す。VDP 相分離構造を有する(C) SD:TF=50:50 (モル比) は、海島型の相分離構造を有する(A) 30:70、(B) 60:40 に比べ大きな D_{\perp} 値 ($19.4 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$) を示した。この結果は、VDP 相分離構造において銀ナノ粒子が選択的に析出した SD 相が膜厚方向への"熱伝導経路 (パス)"として効果的に機能することで、少量の無機微粒子添加により D_{\perp} を効率的に向上させる新たな材料設計指針として有効であることを示している。

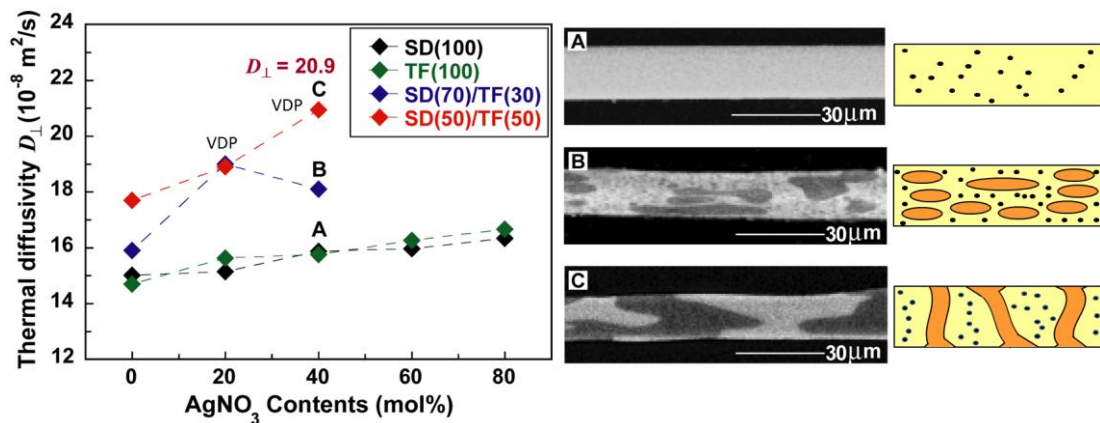


図 2.2.4.3-3 ポリイミドブレンド/銀ナノ粒子ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率と相分離構造の関係。(左) PI ブレンドの組成比と熱拡散率の関係。(中) 各組成比におけるハイブリッド膜の断面 SEM 像。(右) 断面 SEM 像に相当する模式図.

b. ポリイミドブレンド/ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の高熱伝導化

前節で示した VDP 構造を有する PI ブレンド膜のさらなる高熱伝導化のため、同じ PI ブレンド系 (SD/TF) に、銀ナノ粒子にかえて高結晶性の酸化亜鉛 (ZnO) ナノ微粒子を熱伝導性フィラーとして用いた。銀は高い電気伝導性を有するため、層間絶縁膜など電気絶縁性が必要な用途の場合には銀の添加量が限られる点で不利である。さらに、ハイブリッド材料の熱伝導性においては、粒径の大きな粒子を用いた方が高分子とフィラーとの界面の比率が減ることから有利である。そこでわれわれは、酢酸亜鉛二水和物 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の還流により約 300~500nm の直径を有する六角錐型の ZnO ナノ構造体 (ZnO-NP、図 2.2.4.3-4) を合成し、図 2.2.4.3-5 に示す手順により、PI ブレンドの組成比をモル比で SD:TF=50:50 に固定して ZnO-NP を最大 27vol%まで添加した ZnO-NP 含有 PI ブレンド膜を作製した。

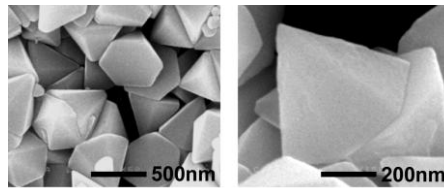


図 2.2.4.3-4 合成した高熱伝導性・酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒子

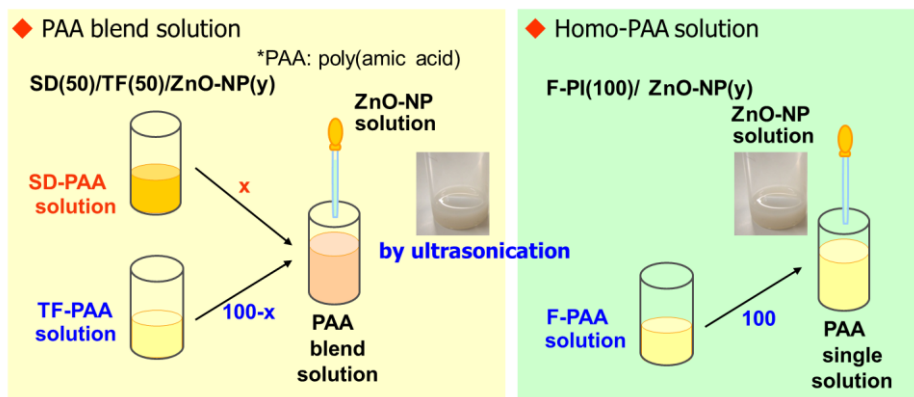


図 2.2.4.3-5 ポリイミドブレンドと単一ポリイミドへの ZnO ナノ粒子の分散

図 2.2.4.3-6 に示した ZnO 含有量 10vol% の PI ブレンド膜の断面 SEM 像 (白色部が ZnO) および光学顕微鏡による斜視像から明確な VDP 相分離構造の形成が確認された。また、ZnO 偏在相の断面 SEM 像および成分分析の結果から、ZnO-NP が含フッ素 PI である TF 相に偏在していることが明らかとなった。得られた VDP 構造の模式図を図 2.2.4.3-6 の下部に示す。この構造は、前節の Ag ナノ粒子の場合とは偏在相が異なっている (図 2.2.4.3-3) ことから、無機粒子と高分子との親和性によって偏在相が決まると考えられる。

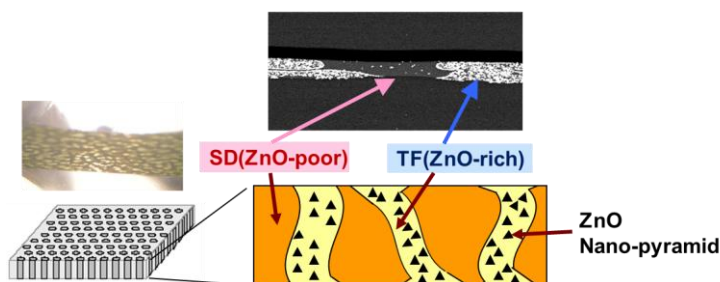


図 2.2.4.3-6 ポリイミドブレンドと単一ポリイミドへの ZnO ナノ粒子の分散

図 2.2.4.3-7 に単一 PI 系 (Homo-0、200、400) 及び PI ブレンド系 (Blend-0、200、400) のハイブリッド膜の断面 SEM 像 (反射電子像) を示す。図中の中央部が膜の断面であり、明るく見える部分が ZnO-NP である。単一 PI 系 (HOMO-PI) では、ZnO-NP が膜内に均一分散しているのに対し、PI ブレンド系では、ZnO-NP 偏析相と非偏析相に相分離していることが確認された。また、顕微 ATR-FT-IR 分光器を用いて ZnO-NP 偏在相と非偏在相の IR スペクトルを測定したところ、ZnO-NP 偏在相において TF の $\text{CF}_3/\text{C-CF}_3$ の分子鎖伸縮運動に帰属される $1050\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収帯がより強く観測されたことから、ZnO-NP が TF 相に偏在していることが示された。

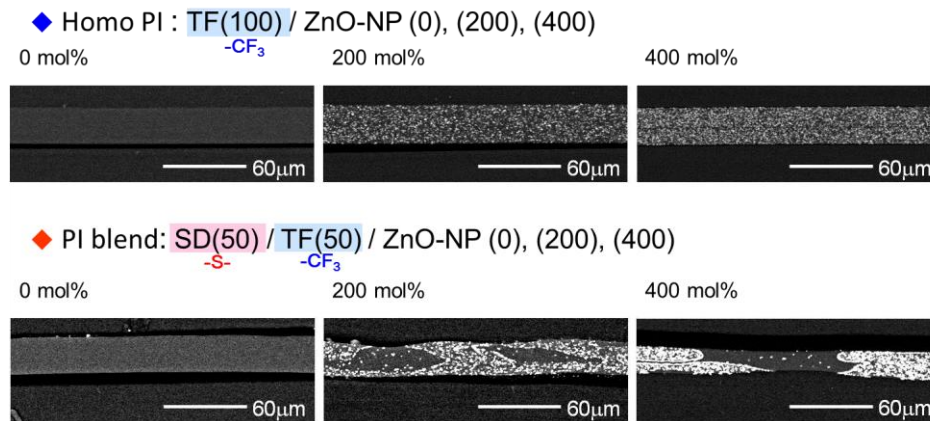


図 2.2.4.3-7 ポリイミドブレンドと単一ポリイミドへの ZnO ナノ粒子の分散

絶縁性固体において、熱伝導率 λ と熱拡散率 D には以下の関係が成り立つ。

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot C_p \cdot D \quad (2.2.4.3-1)$$

ここで、 ρ は密度 (g/m^3)、 C_p は定圧比熱 (J/g) である。したがって、ハイブリッド膜の ρ と C_p が分かれば、 D_{\perp} の実測値から膜厚方向の熱伝導率を算出することができる。そこで本章では、PI 単体 (SD、TF、SD/TF ブレンド (モル比 50:50)) の密度、比熱の実測値、及び ZnO の比熱の実測値と密度の文献値を用い、下記の加算則を用いて、各 ZnO 含有量におけるハイブリッド膜の密度と比熱を算出した。

$$\rho_e = \rho_d \phi + \rho_m (1 - \phi) \quad (2.2.4.3-2)$$

$$C_{pe} = C_{pd} \phi + C_{pm} (1 - \phi) \quad (2.2.4.3-3)$$

ここで、 ρ_e 及び C_{pe} はハイブリッド膜の密度及び比熱、 ρ_d 及び C_{pd} は ZnO の密度及び比熱、 ρ_m 及び C_{pm} は PI の密度及び比熱、 ϕ は ZnO の含有率 (vol%) である。

膜厚方向の熱拡散率 (D_{\perp})、密度、比熱の実測値から算出した VDP 構造を形成した ZnO 含有 PI ブレンド膜の熱伝導率の測定結果 (◆) を Bruggeman の熱伝導評価式に基づいて完全なシリンダー型相分離構造を形成した TF 相中に ZnO-NP が全て偏析したと仮定して算出した計算値 (実線) とともに図 2.2.4.3-8 に示す。比較のため TF のみを用いて作製した単一 PI の熱伝導率 (◆) も計算値 (破線) とともに示す。ZnO-NP が均一分散した単一 PI 膜に比べ、適切な調製条件下で得られた VDP 相分離構造を有する PI ブレンド膜は、膜厚方向の熱伝導率が大幅に上昇し、ZnO 含有量 27vol% において $1.54\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導率を得た。この値は ZnO を含有しない PI 膜の約 5.1 倍である。また、

PI ブレンドおよび単一 PI 膜の実測値は Bruggeman の評価式に基づく計算値と非常に良い一致を示した。このことは、VDP 構造を有する PI ブレンド膜では SD 相が ZnO-NP の排除相として働き、ZnO-NP が高度に濃縮された TF 相が膜厚方向への熱伝導パスとして有効に機能することを示している。さらに、得られたハイブリッド膜が十分な耐熱性（500℃以上の熱分解温度）と柔軟性を有していることから、現在、実用化されている放熱材料に匹敵する高熱伝導性を有する新規 PI ハイブリッド膜の開発に成功した。

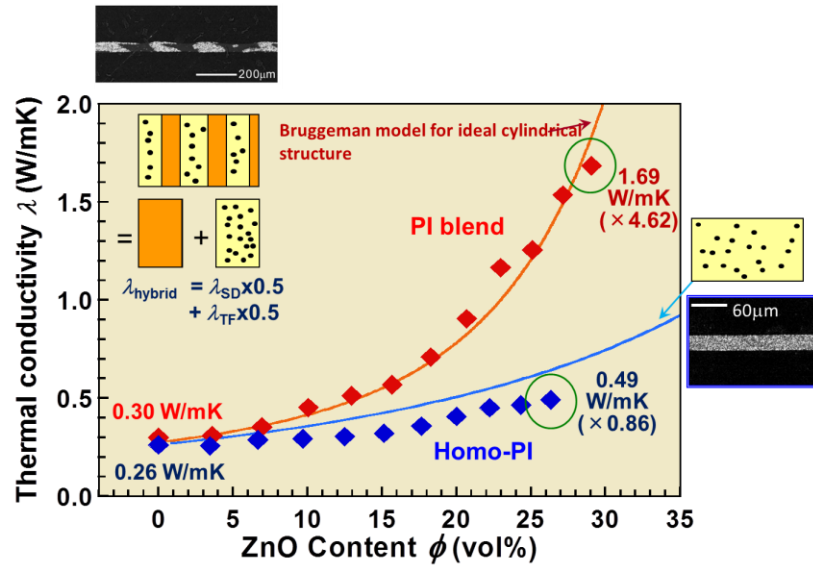


図 2. 2. 4. 3-8 PI ブレンド(◆)と単一ポリイミド(◆)への ZnO ナノ粒子の導入量と熱伝導率の関係. 実線は Bruggeman モデルによる計算値.

2.2.4.4 超ハイブリッド材料の分散安定性向上のための高分子マトリックスの材料設計と合成技術開発 (東京工業大学)

(1) 目標

本検討では、安定に分散した超ハイブリッド材料を調製する上で必要な新規高分子マトリックス材料を開発することを目標とした。具体的には、200°C程度の高い温度でも安定した使用が可能な新規高分子マトリックスの開発と、各種無機材料との混合後も分散性を保つことのできる高分子の一次構造設計を指向した基盤技術開発を目標とした。

(2) 開発方針

本研究では、上記目標を達成するために、以下の項目に従って、新規高分子マトリックス材料の開発とその特性解析を行った。無機材料成分としては特殊な電子状態を持ち高い熱伝導度が期待されるが、表面修飾が非常に難しいとされる窒化ホウ素(BN)を研究対象に選択した。

- 1) 新規アダマンタン含有モノマー類のリビングアニオン重合
- 2) 末端アルコキシシリル化ポリマーの合成
- 3) 末端アルコキシシリル化ポリマーとBNとの反応
- 4) BNの表面解析

1)では、化学的、熱的に安定なアダマンタン骨格を有する新規スチレン誘導体を合成し、そのリビングアニオン重合を行った。導入したアダマンタン環に基づく高いガラス転移温度が期待される。2)では、高反応性のアルコキシシリル基を鎖末端に有するポリマーを、アニオンリビングポリマーの末端基修飾反応により合成した。アルコキシシリル基は酸の存在下でシラノールに加水分解され、続いてシラノールの縮合反応によってシロキサン結合を形成し、ガラスや金属酸化物などの各種無機化合物とも反応が可能な官能基である。3)では、2)で得られた末端アルコキシシリル化ポリマーとBNとを酸性条件下で反応させることにより、反応性に乏しいBNに対して、Polymer Wrappingとも呼べる新規概念による表面修飾を試みた。4)では、拡散反射IR、TGA、SEMを用いたBNの表面解析により、末端アルコキシシリル化ポリマーを用いた無機粒子表面修飾基盤技術の有効性を検証した。

(3) 成果

a. 新規アダマンタン含有モノマー類のリビングアニオン重合

剛直で嵩高いアダマンタン環を有する一連の新規スチレン誘導体を合成し、そのアニオン重合を行った(図 2.2.4.4-1)。アダマンタン環とスチレン骨格が直結された**1**、 α -メチルスチレン誘導体の**2**、アダマンタン環とスチレン骨格の間にエーテル結合を有する**3**、エステル結合を有する**4**、平面性のC=N結合を有する**5**、剛直なC α C結合を有する**6**の分子設計を行い、重合挙動と生成ポリマーの熱物性における置換基効果を検討した。

1-6のアニオン重合はテトラヒドロフラン(THF)中、-78°Cにおいて、高真空下、ブレークシール法によって行った。*sec*-ブチルリチウム(*s*-BuLi)やカリウムナフタレン(K-Naph)、ジフェニルメチルカリウム(Ph₂CHK)をアニオン開始剤に用いて重合を行ったところ、モノマーと開始剤の比から計算される設計値通りの分子量と狭い分子量分布を有するポリマーが定量的に得られた。それぞれのモノマーについてのポスト重合やブロック共重合の結果より、安定な活性末端アニオンが生成していることを確認した。また、DSC測定の結果、ポリ**(1)**、ポリ**(2)**、ポリ**(3)**、ポリ**(4)**、ポリ**(5)**、ポリ**(6)**のガラス転移温度は、234、274、

184、227、254、262°Cに観察され、ポリスチレン($T_g=100^\circ\text{C}$)に比べて非常に T_g が高いことを見出した。以上の結果より、アダマンタン環の導入効果に加えて、主鎖に α -メチル基を導入するか、スチレン骨格とアダマンタン環の間に剛直性または平面性を持つ多重結合を導入すると、 T_g を著しく上昇させることができることを明らかにした。これらのポリマーは、高温でも使用可能な新規マトリックス材料としての可能性が期待される。

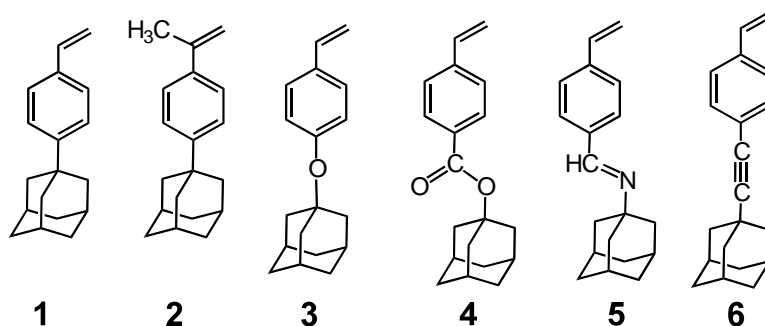


図 2.2.4.4-1 アダマンタン環を有するモノマー類

b. 末端アルコキシシリル化ポリマーの合成

次に、高分子鎖末端にアルコキシシリル基を導入するために、アニオンリビングポリスチレンと 3-(トリアルコキシシリル)プロピルクロリド(7-9)との反応を行った(図 2.2.4.4-2)。まず、アニオンリビングポリスチレンを THF 中、 -78°C において *s*-BuLi または K-Naph を用いて合成し、その重合系に 7-9(アニオン種に対して 2-3 倍量)の THF 溶液を添加することにより末端基導入を試みた。 -78°C では反応の進行は示唆されなかったが、 0°C では重合溶液の赤色が迅速に消色した。反応停止後に得られたポリマーの収率は定量的で、設計通りの分子量と狭い分子量分布を有することがわかった(表 2.2.4.4-1)。さらに $^1\text{H NMR}$ または MALDI-TOF-MS の解析により、82%以上の導入率でトリアルコキシシリル基が導入できていることが示唆された。特にケイ素原子近傍の立体障害を大きくしたトリイソプロポキシシリル体 9 では、アニオン開始剤の対カチオンにかかわらず導入率は 97-98%に達し、ほぼ定量的に片末端または両末端にトリアルコキシシリル基を有するポリスチレンの合成に成功した。アニオンリビングポリスチレンのような強い求核剤は、陽性なケイ素原子にも攻撃を起こすことが懸念されたが、ほぼ選択的に塩化アルキル部位に求核置換反応を起こすことが確かめられた。

続いて、末端アルコキシシリル化ポリマーの反応性を確認するために、触媒量の *p*-トルエンスルホン酸存在下、THF 中でポリマーを室温において反応させたところ、両末端官能基化ポリマーでは不溶化が 1 分以内に起こった。片末端官能基化ポリマーでは 20 時間後も不溶分は見られず、反応後の GPC 曲線は、出発原料ポリマーから高分子量側に移動している。反応後の分子量は約 3 倍となり、平均して 3 本鎖を有する星形高分子の生成が推定される。また、出発原料ポリマーの流出位置にほとんどピークが見られないことから、末端基導入率がほぼ定量的であることが支持される。以上の結果から、酸性条件下における末端トリアルコキシシリル基の高い反応性と、ポリマー間縮合反応の進行が確かめられた。

表 2.2.4.4-1 ポリスチレンの末端アルコキシシリル化反応^{a)}

terminator	initiator	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n	Functionality ^{c)}
		calcd.	obsd. ^{b)}		
7, Si(OMe) ₃	<i>s</i> -BuLi	2.4	2.1	1.06	89
7, Si(OMe) ₃	K-Naph	5.1	5.2	1.06	82
8, Si(OEt) ₃	<i>s</i> -BuLi	3.6	3.5	1.10	86
8, Si(OEt) ₃	K-Naph	5.1	5.8	1.14	89
9, Si(OPr ⁱ) ₃	<i>s</i> -BuLi	3.4	3.5	1.03	98
9, Si(OPr ⁱ) ₃	K-Naph	5.7	5.9	1.10	97

a) Yield~100%. Terminator/initiator = 2~3. Coupling reactions were carried out at -78 °C in THF. b) Estimated by RALLS-GPC. c) Estimated by ¹H NMR.

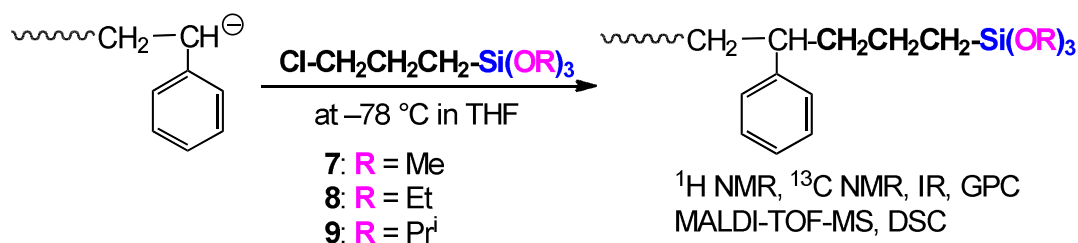


図 2.2.4.4-2 末端アルコキシシリル化反応

c. 末端アルコキシシリル化ポリマーと BN との反応

前項で得られた鎖末端にトリアルコキシシリル基を有するポリマーと BN との反応を行った。BN は電気化学工業より提供された GP グレード (平面性が高く端面の少ない試料) を使用した。100mg の BN と 20mg のポリマーを混合し、触媒量の *p*-トルエンスルホン酸と THF (1mL) を混合して、室温において 20 時間反応を行った (図 2.2.4.4-3)。その後、THF で徹底的に BN の洗浄を行い、反応に関与しなかったポリマーを除去した。いくつかの実験では、THF 洗浄の効果とポリマーの架橋・不溶化の確認のため、THF による洗浄前に BN 試料のサンプリングを行った。反応後の BN は粉末状で、特に反応前と大きな違いは外観上では観察されなかった。

予備実験として、同じ BN 試料の表面処理による反応性の検証を行った。BN を大過剰の安息香酸クロリドと反応させても、拡散反射 IR スペクトルに有機物の吸収は観察されず、全く反応は起こらなかった。フェニルイソシアナートと BN を反応させた場合も、同様に反応の進行は確認できなかった。これらの結果は、BN 粒子表面には、反応性の高い求電子試薬類と反応できるような OH、NH₂、NH などの求核性官能基が存在していないことを示唆している。これに対して、二官能性の *p*-フェニレンジイソシアナートと BN との反応では、反応後の拡散反射 IR スペクトルに有機物 (基準物質であるジフェニル尿素に類似) に由来する吸収が確認された。これはイソシアナート基が部分的に加水分解されてアミノ基 (求核試薬) となり、これが未反応の *p*-フェニレンジイソシアナートと重付加反応を起こして、ポリ尿素が生成したと推定している。実際に反応系からは溶解性に乏しいポリ尿素と考えられる有機物が大量に副生しており、BN 表面で反応が起こったとは考えにくい。以上の知見からも、BN 粒子表面は反応性に乏しいことが強く示唆された。

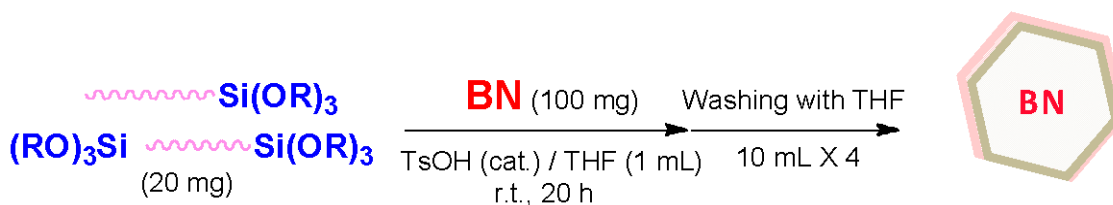


図 2.2.4.4-3 末端アルコキシシリル化ポリマーを用いた BN の化学修飾

d. BN の表面解析

前項で表面修飾を行った BN の解析を行った。まず、拡散反射 IR を用いて BN の全体像を測定した。図 2.2.4.4 に両末端トリエトキシシリル化ポリスチレンを用いて表面修飾を試みた BN のスペクトルを示した。未修飾の BN サンプル(青線)では吸収が見られなかった領域に、反応後の試料では新たな吸収が観察されている。特に 700cm^{-1} 付近と $2700\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の変化が顕著であり、後者は有機化合物(今回ではポリスチレン試料)の C-H 結合(脂肪族と芳香族含む)に由来する吸収だと推定される。さらに重要な情報は、THF 洗浄前(緑線)と THF 洗浄後(赤線)ではスペクトルの形状はほぼ一致し、未修飾 BN では観察されなかった新たな吸収もほとんど相対強度が変化していなかった。これは 3-3 の反応条件において大部分の両末端官能基化ポリスチレンが分子間で架橋、不溶化を起し、THF 溶媒による洗浄では BN 試料から除去できなくなっていることを意味している。

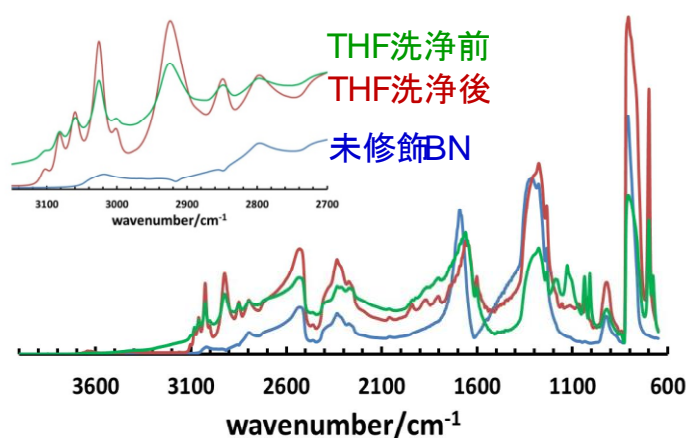


図 2.2.4.4-4 表面処理前後の BN 試料の拡散反射 IR スペクトル

次に、TGA を用いて表面修飾 BN 試料の熱安定性、熱分解挙動を測定した。図 2.2.4.4-5 に片末端(緑線)および両末端トリエトキシシリル化ポリスチレン(青線)を用いて表面修飾を行った BN 試料の TGA 曲線を示した。比較のため、両末端官能基化ポリマーを *p*-トルエンスルホン酸を加えずに BN と反応させたサンプル(赤線)では、重量減少は全く観察されず、THF 洗浄によってポリマーは全て除去されたと考えられる。別の観点では、BN にはアルコキシシリル基の加水分解やカップリング反応を引き起こす能力はないことが示唆された。一方、*p*-トルエンスルホン酸存在下で反応させた BN 試料では、明白な重量減少が確認された。片末端官能基化ポリマーでは重量減少は 4%程度であったが、両末端官能基化ポリマーでは重量減少は 19%に達し、最初に混合したポリマー試料(17wt%) がほぼ定量的に残存していたことを

支持している。重量減少開始温度に関しても、両末端官能基化ポリマーでは 400°C 付近となり、末端基の反応による熱安定性向上が示唆された。

最後に、表面修飾 BN 試料の SEM 観察を行った(図 2.2.4.4-6)。表面処理前後で平板状 BN 単体における形態変化は特に見られなかった。興味深いことに、両末端トリアルコキシシリル化ポリマーとの反応後には BN が多く集まった凝集体(比較的ポイドの少ない積層構造)が大部分の視野で確認された。これに対して、ポリマーのみの凝集体と考えられる不規則な構造体の像は観察されなかった。これらの観察事実から、ポリマーは BN 表面に多く存在して(表面被覆)、BN 単体同士間を接着させるバインダーの役割を果たしていると推定している。

以上の BN 表面の解析結果より、今回開発した新規鎖末端トリアルコキシシリル化ポリマー修飾剤が、BN 試料の表面修飾に有効であることが示唆された。Polymer Wrapping と呼べる新規概念による本表面修飾法が、様々なポリマーによる BN 試料の表面被覆を可能にする。本研究により、新たな有機・無機コンポジット材料の開発に向けた新規無機粒子表面修飾基盤技術の有効性が検証できた。

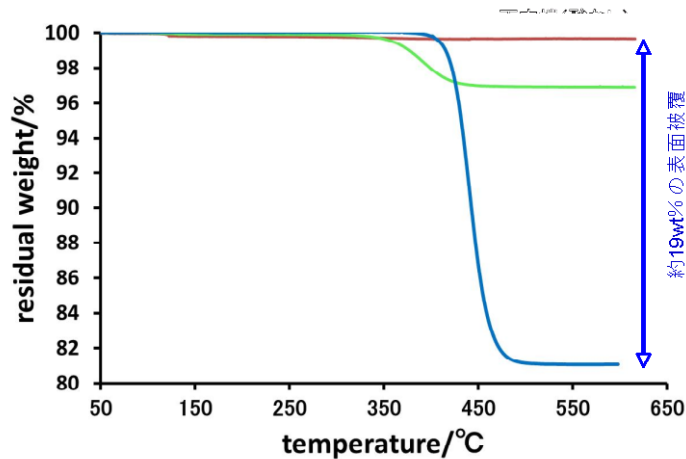


図 2.2.4.4-5 表面処理 BN 試料の TGA 曲線

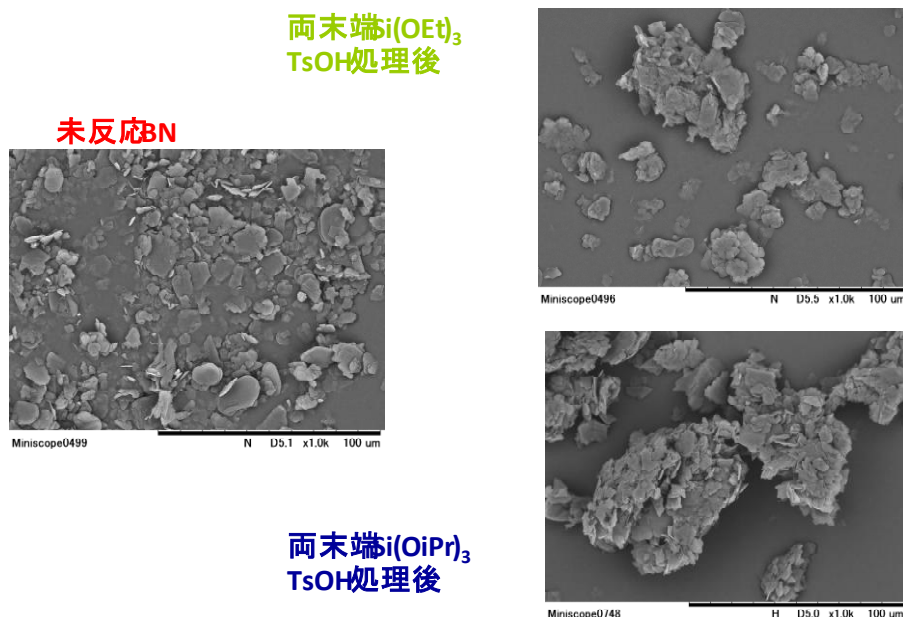


図 2.2.4.4-6 走査電子顕微鏡観察

2.3 ③相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

2.3.1 官能基導入ナノ粒子合成プロセス技術

2.3.1.1 超臨界法によるナノ粒子合成基盤技術開発 (東北大学)

超臨界法によるナノ粒子合成基盤技術開発では、流通式反応装置を用いたハイブリッドナノ粒子の超臨界水熱合成を目指した。回分式反応装置で得た知見を元に、10g/h程度の規模での流通式装置合成を目指すと共に、ここで得られたナノ粒子を研究開発項目①に提供することを目的とした。

回分式装置では反応器外部から伝熱により原料溶液を加熱、ナノ粒子を合成するのに対して、流通式装置では原料溶液と加熱した水を混合することにより原料溶液を加熱する。その結果、流通式装置では、原料溶液を瞬間的に加熱することができ、粒子径が小さく、均一なナノ粒子の合成に成功した。この技術開発において、反応流路の閉塞、管内壁の腐食などの課題が発生し、これを解決したが、この知見が後で述べるスケールアップ技術の開発につながっている。

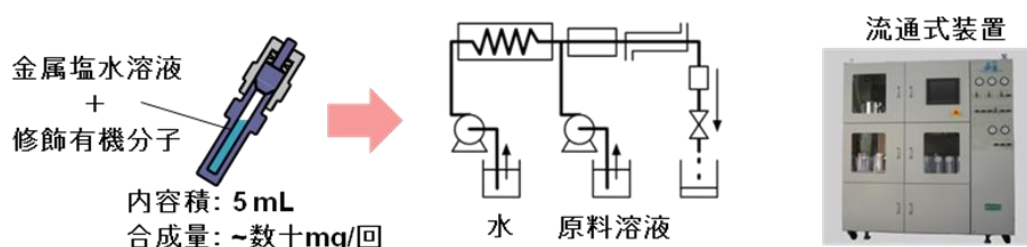


図 2.3.1.1-1 流通式反応装置でのハイブリッドナノ粒子合成

開発した装置を用いて、有機修飾 ZrO_2 ナノ粒子、無修飾 ZrO_2 ナノ粒子、 $BaTiO_3$ ナノ粒子、 HfO_2 ナノ粒子の合成を行った。それぞれ平均粒子径は 6、8、8、11nm 程度であり、極めて小さいナノ粒子の連続合成に成功した。合成速度は、いずれも 1g/h 以上を実現しており、連続大量合成を可能としている (図 2.3.1.1-2)。

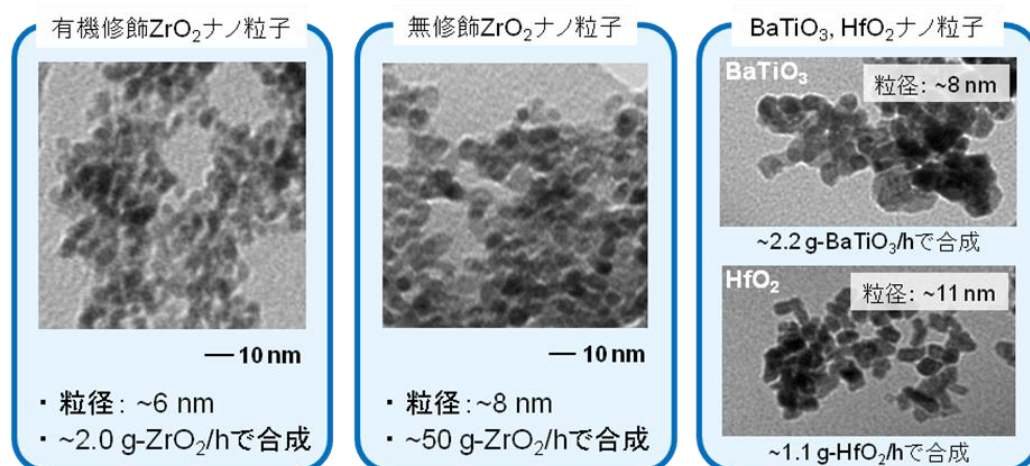


図 2.3.1.1-2 各種金属酸化物ナノ粒子の連続合成の実現

本研究では、これに加えてナノ粒子を合成後の分離・精製プロセスの開発にも取り組み、基盤プロセスの確立に取り組んだ。本プロジェクトでは、BNや Al_2O_3 のようなマイクロメートルサイズの粒子、 ZrO_2 、 BaTiO_3 、 HfO_2 のようなナノメートルサイズの粒子を対象としている。さらに、 ZrO_2 については有機修飾、無修飾粒子を合成している。これらの粒子は性状が異なるため、それぞれに対する分離・精製プロセスを開発した（図 2.3.1.1-3）。

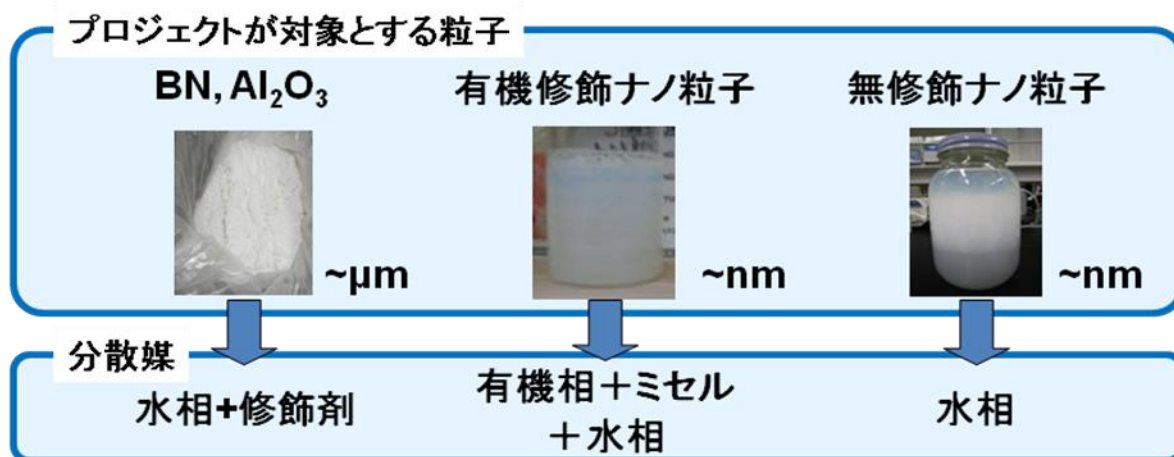


図 2.3.1.1-3 本プロジェクトが扱う粒子の性状

具体的には、BN および Al_2O_3 のマイクロメートルサイズの粒子については、自然沈降およびフィルタープレスという、既に確立されている手法を用いて分離、精製を行うことが可能であることを確認した。一方、ナノ粒子については自然沈降による分離が困難なこと、有機修飾ナノ粒子については生成物に有機溶媒と水が含まれることから、これらの分離も含め新たなプロセスの開発を行った。

有機溶媒と水とを分離する手法として、表 2.3.1.1-1 に示す手法をまず挙げ、ここから技術的に可能性が高そうな膜分離、pH 調整、塩析、遠心分離を対象として、有機溶媒—水分離を試みた。その結果、遠心分離という物理操作のみで、水と有機溶媒との密度差によりトルエン相とミセルを含む水相を分離することが可能であることを見出した（図 2.3.1.1-4）。

表 2.3.1.1-1 有機溶媒—水の分離方法

界面活性剤	×
塩析	○
pH 調整	○
蒸発・蒸留	×
吸着	×
膜分離/限外ろ過	○
遠心分離	○

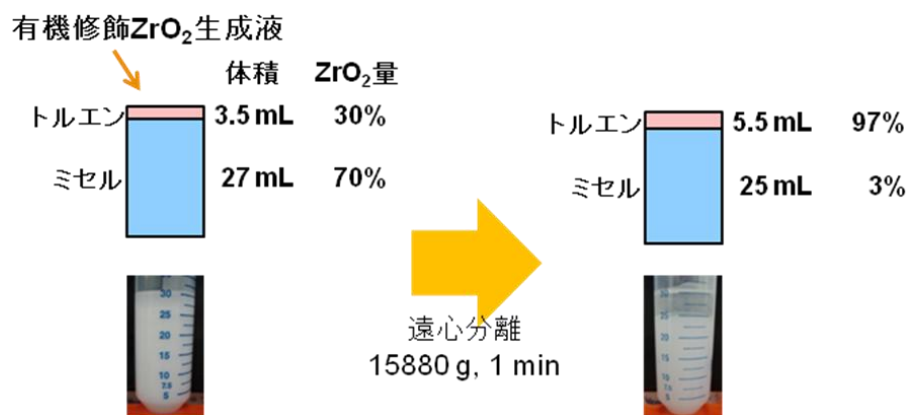


図 2.3.1.1-4 遠心分離による有機溶媒—水相の分離

有機修飾ナノ粒子を合成する際には、修飾剤をトルエン中に溶解させ、合成場に供給して表面修飾を行うため、生成物中にもトルエン相が存在してミセルを形成している。合成された有機修飾 ZrO₂ ナノ粒子は図 2.3.1.1-4 にあるように、ミセル中に多く含まれているが、この遠心分離操作によりミセル相を破壊することが可能である。その結果、水相中のミセルが破壊されトルエン相の体積が増え、この過程でトルエン相に親和性を持つ有機修飾 ZrO₂ ナノ粒子もトルエン相に移動する。この結果、遠心分離後は 97%もの ZrO₂ がトルエン相中に含まれることとなり、有機溶媒相—水相の分離と同時に、有機修飾 ZrO₂ ナノ粒子の濃縮も可能であることを確認した。

さらに本研究では、溶媒中のナノ粒子を粉体ないし高濃度液として取り出すために必要なプロセスの開発を行った。無修飾の ZrO₂ ナノ粒子を合成した際の生成液を用い、濃縮過程を検討した所、15880g、5min の条件で遠心分離を行うことで 97%の粒子が沈降し、上澄み除去、乾燥することで粉体を得ることに成功した。一方、粒子同士の凝集をなるべく抑制しつつ濃縮を行う手法として、限外ろ過が有効であることを明らかにした。図 2.3.1.1-5 に示す限外ろ過装置と 100kPES の限外ろ過膜を用いることで、1wt% の生成液を 3 時間で～15wt%まで濃縮することが可能なことを見出した。

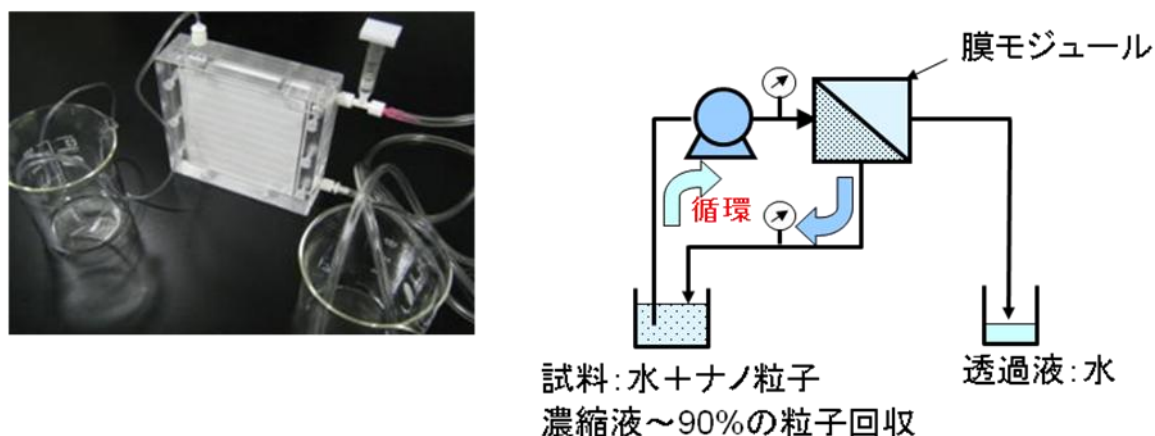


図 2.3.1.1-5 限外ろ過によるナノ粒子の濃縮プロセス

このように、本プロジェクトでは超臨界法を用いたナノ粒子の合成プロセスを開発し、様々な金属酸化物ナノ粒子の連続合成を実現すると共に、合成後、有機溶媒や副生成物が含まれる生成液からナノ粒子を分離、濃縮するプロセス技術を開発することに成功した。

2.3.1.2 超臨界水熱合成装置の開発 (化学研究評価機構)

(1) 目標 (背景)

本プロジェクトにおいて開発された超臨界水反応による無機粒子表面への有機修飾技術を用い、有機修飾ジルコニアナノ粒子や有機分子で表面修飾された BN や Al_2O_3 等の無機フィラーを合成することができる。このような表面が有機修飾された粒子は、有機物である樹脂中に良く分散することが確認されている。しかしながら、研究段階ではバッチ管を用いた方法で有機修飾が行われており、いろいろな評価に供するには合成量が少ないという問題があった。合成量を増やして、いろいろな評価に供することができるようにするために流通式の超臨界水熱合成装置の開発を行った。

(2) 開発方針

バッチ管による超臨界水熱合成では1回当たりの有機修飾粒子の合成量は、数百 mg が限度であったため、各種評価に提供できるだけの粒子を合成できるようにするため1時間あたり 10g 以上の粒子を合成できることを目標とした。装置は流通式で超臨界水熱合成ができる装置とし、装置に必要な仕様を検討し、必要な機械要素の開発を行った。また、無機フィラー粒子を有機修飾するために必要なスラリーを連続供給/回収できるシステムの設計開発を行うこととした。

(3) 成果

連続式超臨界水熱合成装置を粒子ごとに特化した連続式超臨界水熱合成装置の開発を行ってきた。図 2.3.1.2-1 に外観図を、表 2.3.1.2-1 に主な仕様をそれぞれ示す。



図 2.3.1.2-1 粒子ごとの連続式超臨界水熱合成装置の外観写真

表 2.3.1.2-1 粒子ごとの連続式超臨界水熱合成装置の仕様

	水/油ナノ粒子 (合成)	BN 粒子 (修飾)	Al_2O_3 粒子 (修飾)	BN 粒子 (修飾)
送液流量 (精製水)	1kg/hr	6kg/hr	10kg/hr	15kg/hr
粒子合成	○	○	○	○
連続供給/回収		○	○	○
熱回収システム		○	○	○
濃縮分離機構				○

ナノ粒子の合成に特化した連続式超臨界水熱合成装置では金属塩水溶液と加熱した精製水を混合することにより原料溶液を加熱する。その結果、流通式装置では、金属塩水溶液を瞬間的に加熱することができ、粒子径が小さく、均一なナノ粒子の合成に成功した。この技術開発において、反応流路の閉塞、管内壁の腐食などの課題が発生し、これを解決したが、この知見が後で述べるスケールアップ技術の開発につながっている。その結果、10g/h程度の規模で有機分子修飾された酸化物ナノ粒子の合成に成功した。

また、連続式超臨界水熱合成装置を用いたハイブリッドナノ材料合成のさらなるスケールアップを目的とし、必要な技術開発課題の抽出を行った。まず、原料の供給、生成物の回収のスケールアップが必要となり、1) 高濃度スラリー供給、2) 高濃度ナノ粒子回収 技術の開発を行った。連続式超臨界水熱合成装置を用いた合成の際に反応管の腐食、閉塞が課題となったため、更なるスケールアップを目指して 3) 腐食防止、4) 閉塞防止 技術の開発を行った。また、ナノ粒子の合成において、金属塩水溶液と加熱水との混合部の設計は、均一なナノ粒子の合成を可能にするために最も重要な部分となる。そこで、スケールアップを行っても微小なナノ粒子を合成できるように、5) 装置内の可視化と合理的設計手法の開発を行った。図2.3.1.2-2にスケールアップ時の課題を示す。

流通式装置における課題抽出

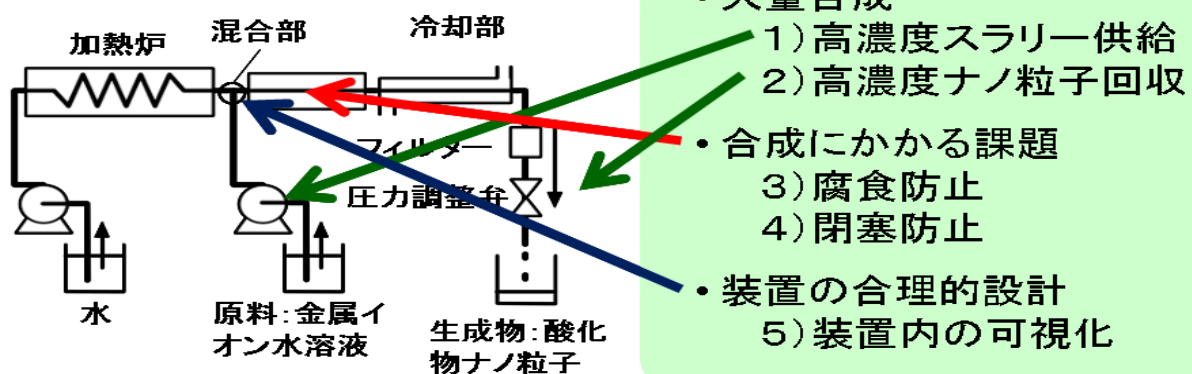


図 2.3.1.2-2 スケールアップ時の連続式超臨界水熱合成装置の課題

まず、原料供給、生成物回収のスケールアップを実現するために、連続スラリー供給システム、連続回収プロセスの開発を行った。具体的には、溶解度以上の金属塩を含む濃厚原料溶液やBNや Al_2O_3 粒子のような固体を含む原料溶液の送液を可能にするために、連続スラリー供給システムを開発した。また、生成物が高濃度に含まれる溶液を回収する装置の開発を行った。流通式装置を用いたナノ粒子合成において、反応は30MPa程度の高圧下で行われる。生成される溶液を常圧で回収するため、従来は圧力によって流路の狭さを調整する背圧弁が用いられてきたが、これをそのまま利用するのでは、流路が高濃度のナノ粒子で閉塞する可能性がある。そこで、生成物をいったんシリンダー内に受けて、半回分式に圧力解放、回収を行う装置の開発を行った。これら、従来は存在しない装置群の開発により、大量合成を目指した。

大量合成になると、原料の濃度が高くなり性状はスラリーになる。従って通常のプランジャーポンプでの送液は構造上出来なくなる。また、ナノ粒子（合成）で使用した連続式超臨界水熱合成装置では系内圧力を背圧弁で調整しているが、このままだと修飾粒子が背圧弁を通過するため閉塞或いは背圧弁システムのエロージョンにより二次漏れが生じて保圧が出来なくなってしまう。

そこで、プランジャーポンプを使用しない連続スラリー供給システムおよび背圧弁を修飾粒子が通液しない連続回収プロセスを開発した。装置外観を図 2.3.1.2-3 に示す。開発した連続スラリー供給システム及び回収プロセスは、シリンダーを用いたものである。シリンダー内にはピストンが入っており、ピストンを挟んで下側に原料或いは修飾粒子、上側に精製水が供給される。このピストンが上下動して原料の吸込み、排出を行っている。

連続スラリー供給システムは、原料スラリーを吸込んだ後精製水側を系内圧力まで昇圧しその後系内に供給する。また連続回収プロセスは精製水側で背圧弁を用いて圧力を系内圧力まで調整し、修飾粒子の受入及び排出を行うものである。このシステムを採用したことで、高濃度のスラリーを連続的にかつ自動的に供給／回収出来る様になった。

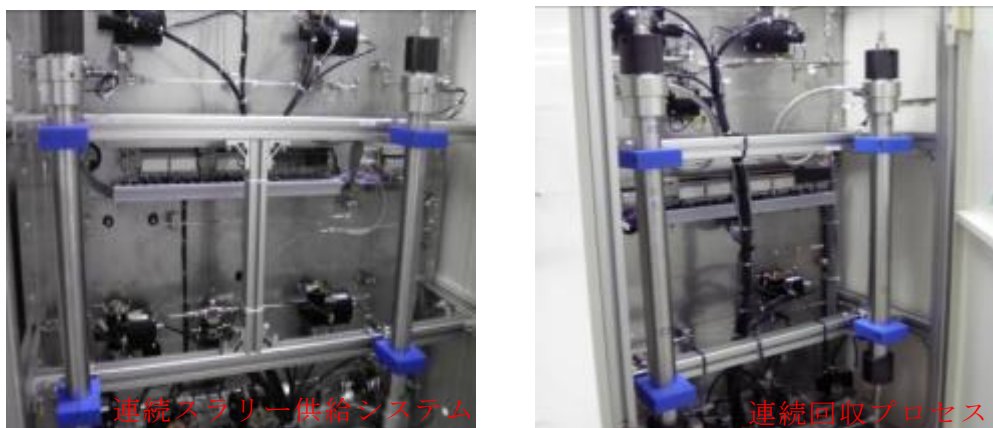


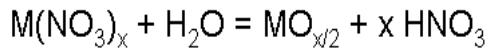
図 2.3.1.2-3 連続スラリー供給システム及び回収プロセスの外観

続いて、装置内での腐食防止、閉塞防止を実現する技術の開発を行った。酸化物ナノ粒子は、金属酢酸塩、金属硝酸塩などを原料として合成しており、ナノ粒子の合成に伴い副生成物として酢酸や硝酸が生成される。スケールアップに伴い原料濃度を高くすると、生成される酸濃度も高くなり、反応管内壁の腐食につながる。そこで、高濃度の酸に対して耐えることのできる反応管の開発を行った。効果、コストの観点から評価を行い、Tiライニングが最適であることを見だし、400℃、30MPaの条件で、濃度1.0M硝酸に耐えることが可能であることを見いだした。

また、スケールアップに伴う生成ナノ粒子濃度の増大により、反応管内においてナノ粒子の閉塞が懸念される。特に原料水溶液と加熱水との混合部で管壁内へのナノ粒子の付着と成長による閉塞が予測されるので、後述する流れの可視化によってその防止を目指した。

腐食防止

濃厚原料使用時に、副生成物の酸が高濃度となり、反応管内が腐食する

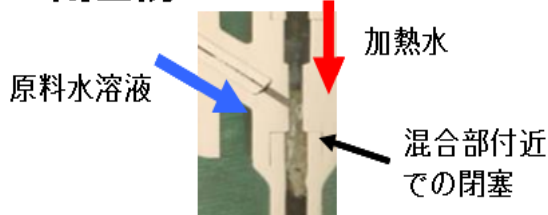


酸により配管内壁が溶解、着色

効果、コストの観点から評価を行い配管材料、原料の検討を行った。

400°C、30MPa 混合部濃度
1.0M硝酸に対応可能

閉塞防止



後述する流れの可視化で解決

図2.3.1.2-4 腐食・閉塞防止技術の開発

流通式装置の原料混合部付近における流れの状態を明らかにするために、石英製の透明セルを製作し、これを用いた流れの可視化手法の開発を行った。

図2.3.1.2-5に示す光学的な可視化では石英で出来た可視化セルで超臨界状態の予熱水に常温の原料（混合がわかりやすいようにインディゴブルー水溶液とした。）を混合させて混合部内の流動の可視化を行った。また、中性子線を用いた可視化では、ステンレス製の混合部に中性子線を照射させてその透過画像で混合部内の可視化を行った。混合の状態は密度の濃淡即ち色の濃淡で確認できる。混合部上部より超臨界状態の精製水を、左から常温の原料（精製水）を入れて混合させると、常温の原料（精製水）が管壁に押さえつけられていることが分かる。

これに加えて、流体シミュレーションコードの開発を行った。シミュレーションの予備的な検討により、混合部近傍での渦流の発生が確認でき、これが粗大粒子や閉塞につながっていることが示唆された。同条件で実験結果とシミュレーションの結果を比較することでシミュレーションの妥当性を確認した。その結果温度分布を見ると、光学的可視化試験結果とほぼ同じ様相を呈していることが分かる。

光学的可視化試験結果で流体シミュレーションの妥当性が確認できた計算コードに粒子生成シミュレーションを組み込み、粒子生成の位置などが分かるようになった。

図2.3.1.2-6にシミュレーション結果を示す。

光学的な手法による可視化



中性子線による可視化

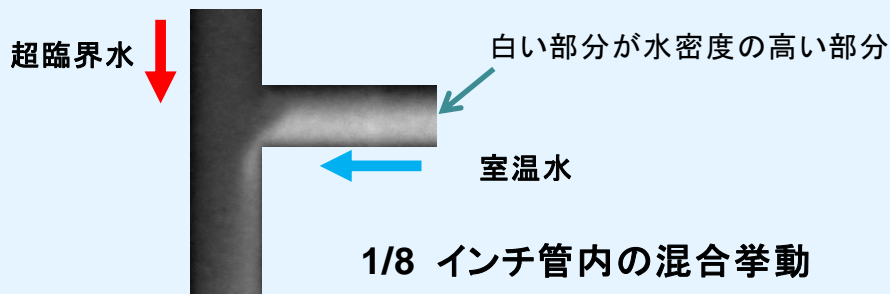
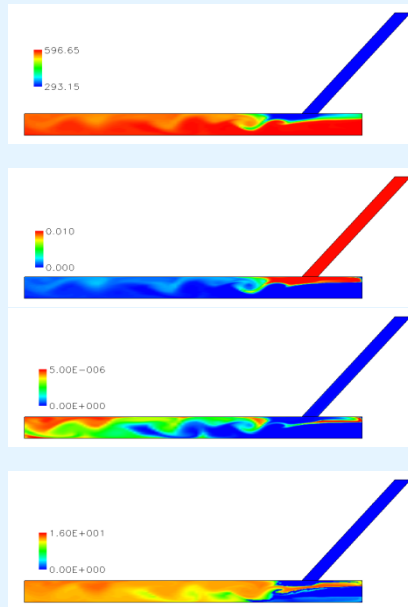


図2.3.1.2-5 混合部内の可視化



温度

原料濃度

生成物濃度

粒子数

図2.3.1.2-6 シミュレーションの妥当性確認

これまでに開発した技術を元にBN（修飾）及び Al_2O_3 （修飾）に特化した連続式超臨界水熱合成装置を開発した。特に Al_2O_3 修飾では、30wt%の Al_2O_3 スラリーを30MPa、370°Cで処理して0.24kg-修飾 Al_2O_3 /hを得る連続プロセスを実現した。

2.3.1.3 超臨界水反応による高速大量表面修飾プロセスの開発

(化学研究評価機構 東北大学)

(1) 目標 (背景)

本プロジェクトにおいて開発された超臨界水反応による無機粒子表面への有機修飾技術を用いることにより表面修飾されたBNや Al_2O_3 等の無機フィラー粒子を合成することができ、さらにこのような表面修飾された無機フィラーを樹脂に混合すると、未修飾の無機フィラーを混合する場合に比べ無機フィラー粒子と樹脂界面のポイドが減少し無機フィラー・樹脂複合材料の熱伝導性の向上、また、有機修飾無機フィラーを樹脂に混合すると粘度が低くなり加工性が向上することが確かめられている。無機粒子表面の有機修飾は研究段階ではバッチ管を用いた方法で行われていたが、処理量を増やすために流通式の超臨界水熱合成装置が開発されてきたことは2.3.1.3で述べた通りである。さらに、産業化に貢献するためには有機修飾粒子を大量合成し供給できるようにする必要がある。そのために、年間10tの無機粒子(BN)を有機修飾処理できることを目標に大型の流通式超臨界水熱合成装置の開発を行った。

また、開発した大型流通式超臨界水熱合成装置で有機修飾した無機粒子(BN)とすでに有機修飾の効果があることが確認されている中型流通式超臨界水熱合成装置で有機修飾した無機粒子(BN)とが修飾状態が同等であることを確認するための分析手法も検討し、大型流通式超臨界水熱合成装置で中型流通式超臨界水熱合成装置と同等の有機修飾が出来ることを確認することも目標とした。

(2) 開発方針

量産対応の大型流通式超臨界水熱合成装置については、年間10tの無機粒子(BN)を有機修飾できるだけの能力を持つために必要な仕様を検討し、必要な性能を持つ装置の設計、作製、性能確認を行った。

流通式超臨界水熱合成装置で有機修飾した無機粒子の修飾状態の分析については、有機修飾の対象とした無機粒子(BN)は修飾量が少なく、熱重量分析や赤外分光分析では修飾状態の分析が困難であると考えられたことから、有機修飾剤の検出と定量には不活性ガス(He)中で試料を瞬間的に数百℃に加熱したときに脱離する有機分子をガスクロマトグラフィーで分離して質量分析計で検出する加熱発生ガスGCMS分析法(PY-GCMS)を検討した。また、修飾状態すなわち有機修飾分子の無機粒子表面への結合強度の比較には不活性ガス中(或いは超高真空中)で試料を数十℃から数百℃にまで昇温する過程で脱離してくる有機分子を質量分析計で検出する昇温脱離ガス分析法(TPD-MS)を検討することとした。

(3) 成果<大型流通式超臨界水熱合成装置開発>

年間10tの無機粒子(BN)を処理するためには、高濃度原料スラリーが連続してかつ自動的に供給/回収が可能な供給システム及び回収システムが必要となる。

また、修飾した粒子の濃縮分離システムも同時に必要となる。本プロジェクトではこれら各システムを一貫したシステムとして大型流通式超臨界水熱合成装置を開発した。図2.3.1.3-1に大型流通式超臨界水熱合成装置の外観を示す。



図 2.3.1.3-1 大型流通装式超臨界水熱合成装置

供給ユニットは原料スラリーを供給するためのシリンダー、付随ポンプ、精製水、修飾剤などの送液ポンプ及び原料タンク類から構成されている。反応ユニットは主に加熱炉及び熱交換器類から構成されている。回収ユニットは回収するためのシリンダー及び付随するポンプから構成されている。分離濃縮ユニットは、分離濃縮を可能にするフィルタープレス、原料を受入れるタンク類及び最終的に製品として取り出すために必要な乾燥機から構成されている。系統図を図 2.3.1.3-2 に示す。

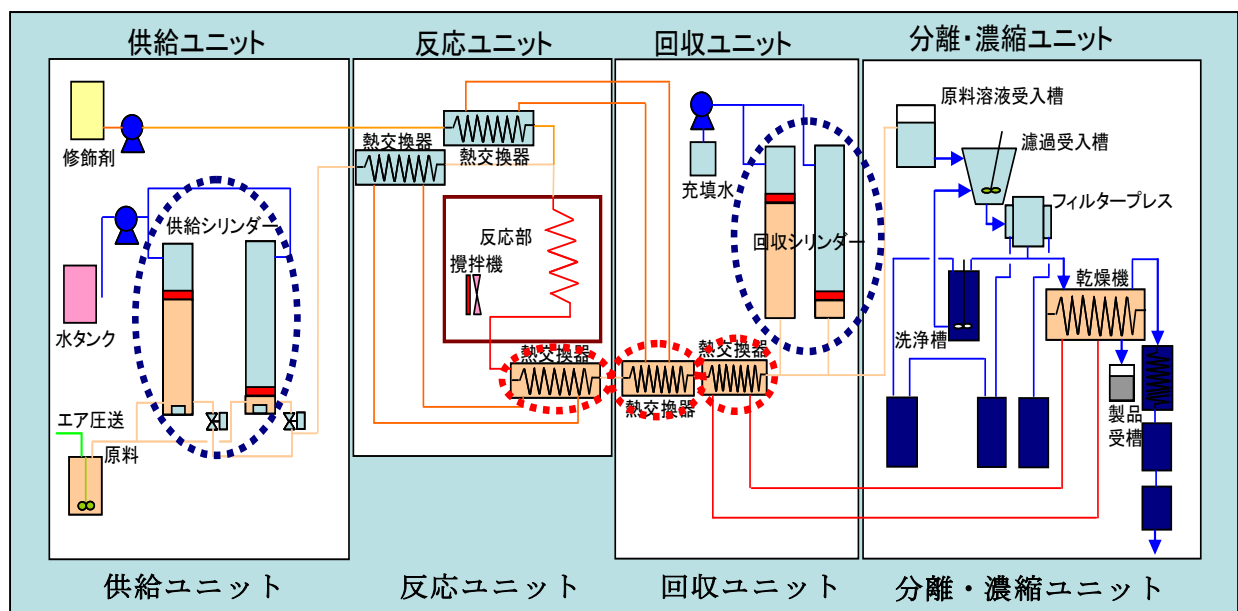


図 2.3.1.3-2 大型流通式超臨界水熱合成装置の系統図

前述したように年生産量 10t (粉体) を達成するためには、高濃度なスラリーを連続的に、かつ、自動的に供給／回収できることが第一条件となる。このため、本装置の供給及び回収システムは、高濃度スラリーの供給／回収が可能なシリンダータイプとし、かつ、ダブルシリンダーを採用した。その結果、35wt% という非常に高濃度なスラリーを 30MPa、370℃ で処理して 1.44kg-修飾 BN/h を合成できることを確認した。

また、一般的に無機粒子の年間生産量が高くなると精製水の送液流量も多くなるため、室温から合成に必要な温度に昇温するためにはより大きなエネルギーが必要とされる。本装置では、省エネを目的として熱回収システムを採用した。これは加熱炉からの廃熱を原料或いは修飾剤の予熱に使用するものである。この方法で熱回収率 50%以上を達成した。50 時間弱ではあるが、問題なく連続運転できることを確認した。

(4) 成果<有機修飾粒子の修飾状態の分析評価>

修飾状態の分析には、無機粒子表面に存在する有機修飾分子の検出および定量と、有機修飾分子の無機粒子表面への結合状態の測定が含まれる。無機粒子表面の有機修飾分子の検出および定量には、加熱発生ガス GCMS 分析法(PY-GCMS 分析)を用いた。無機粒子表面への有機分子の結合状態の測定には固体 NMR 等が有用であるが測定に時間がかかるため、より短時間で測定できる方法として昇温脱離ガス分析法(TPD-MS 分析)により無機粒子表面から有機修飾分子が脱離する温度を測定することで、中型および大型流通式超臨界水熱合成装置で有機修飾した BN 粒子の修飾状態を比較することとした。有機修飾分子の無機粒子表面での結合が強いほど、有機修飾分子の脱離温度も高くなると考えられるので、脱離温度(または昇温脱離曲線)により有機修飾分子の結合状態を比較することができる。

PY-GCMS 分析では、分析対象とした BN 粒子を数 mg 試料カップに入れて 300℃に瞬間的に加熱して脱離してくる有機分子を GCMS で検出し、あらかじめ作成しておいた検量線から修飾剤量を算出した。原料 BN 粒子、中型流通装置修飾 BN 粒子および大型流通装置修飾 BN 粒子からの修飾剤検出量を比較した。原料 BN 粒子からは修飾剤であるヘキシルアミンは検出されず、中型流通装置修飾 BN 粒子および大型流通装置修飾 BN 粒子からの検出量は同程度であった。

次に修飾剤の結合状態を比較するために行った TPD-MS 分析の測定結果について述べる。TPD-MS 分析では、He ガスを流しながら分析試料を数十℃から数百℃にまで昇温しながら加熱する。昇温過程で分析試料から脱離してくる有機分子を質量分析計に導いて検出する。但し、PY-GCMS 分析のように脱離してくる有機分子を GC カラムで分離して検出器に導くのではなく、TPD-MS 分析では試料から脱離してくる有機分子を分離することなく一緒に検出器に導いて検出する。粒子表面から脱離してくる修飾剤以外の有機分子も同時に検出されることになるが、質量分析計で検出しているので修飾剤に特有のフラグメントを追跡することとで修飾剤の昇温脱離曲線を得ることができる。

PY-GCMS 分析および TPD-MS 分析で原料 BN 粒子、中型および大型流通装置修飾 BN 粒子を分析して次の測定結果が得られた。

- a. 原料 BN 粒子からは修飾剤は検出されなかった。
- b. 中型および大型流通装置修飾 BN 粒子からの修飾剤検出量は同程度である。
- c. 中型および大型流通装置修飾 BN 粒子からの修飾剤の脱離温度は同程度である。

上述した PY-GCMS 分析および TPD-MS 分析による測定結果より、大型流通装置で

修飾した BN 粒子は、中型流通装置で修飾した BN 粒子と同等の修飾状態にあると判断する。また、PY-GCMS 分析および TPD-MS 分析が、有機修飾した無機粒子の修飾状態の評価に有用であることが確かめられた。

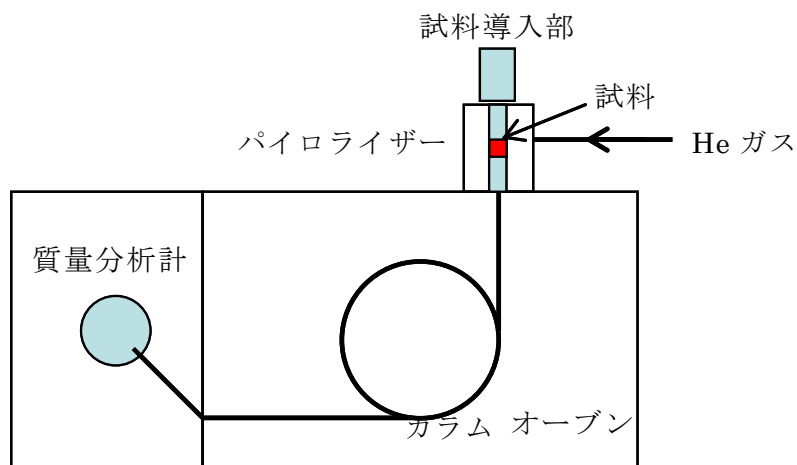


図 2.3.1.3-3 加熱発生ガス分析および昇温脱離ガス分析装置

加熱発生ガス分析と昇温脱離ガス分析は、試料から発生した有機分子を検出器に導くカラム交換して同じ装置で測定できる。



図 2.3.1.3-4 加熱発生ガス分析および昇温脱離ガス分析装置外観

2.3.2 高分子中ナノ粒子等均一分散・配向・配列プロセス技術

2.3.2.1 高分子中ナノ粒子等均一分散・配向・配列プロセスナノ粒子分散技術

(東北大学)

光学ポリマーナノコンポジットの透明性に関しては、主にレイリー散乱が主要因となる。レイリー散乱の理論によると（式 2.3.2.1-1）、散乱光の強度は波長の 4 乗、粒子サイズの 5 乗に比例していることがわかる。例えば、ベースポリマーの屈折率を 1.6 とし、屈折率 2.7 のルチル型ナノ粒子とハイブリッド化させて厚さ 5 μm のフィルムを作製した場合、薄膜の透過率（594nm）は、ナノ粒子の粒径並びに体積分率の関係として図 2.3.2.1-1 に示すようになる。ナノハイブリッドポリマーの透明性は、粒径に大きく関わっており、この透明性を維持させるためには、ナノ粒子を均一分散させることは避けて通れない課題である。

$$k_s = \frac{2\pi^6}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{d^5}{\lambda^4} \quad \text{式 2.3.2.1-1}$$

n : 粒子数、 λ : 波長、 d : 粒子の半径、 m : 反射係数

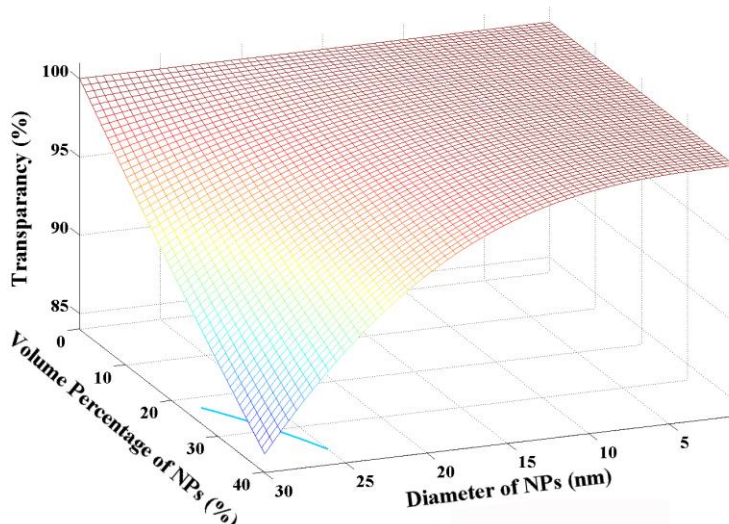


図 2.3.2.1-1 薄膜透過率の粒子サイズ並びに粒子の体積分率依存性

(1) 超音波分散法

ナノ粒子の分散技術として、超音波ホモジナイザー技術は一つの候補として挙げられる。汎用性エポキシ樹脂とハイブリッド化を前提にして、今回は表面修飾剤として TiO₂ ナノ粒子の表面修飾にエポキシ基を持つシランカップリング剤 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン (ECETMS、図 2.3.2.1-1) を用い、ナノ粒子表面の改質を検討した。ビーカーに 0.04g TiO₂ を計り取り、メタノール 100ml を加えた。超音波装置を溶液に直接接触させて 20 分超音波攪拌した。分散液を 8 時間超音波インキュベートすることにより、シランカップリング剤が加水分解し、TiO₂ 表面と共有結合を形成させた。

粒径 20nm のアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子を用い、超音波分散させた。FT-IR スペクトルより、表面修飾 TiO_2 粒子では、シランカップリング剤に含まれる C-H 伸縮振動のピークが $2,800\sim 3,000\text{cm}^{-1}$ に、C-O の伸縮振動のピークが $1,060\sim 1,300\text{cm}^{-1}$ に現れた。これらのピークの存在から、シランカップリング剤により TiO_2 ナノ粒子表面が修飾されていることを確認した。

(2) ビーズミル法

一方、粉碎法としてはミリング法がよく知られている。アナターゼ型 TiO_2 (10nm) を 2.5 グラムと 50ml トルエンを 150g~200g ジルコニアビーズが入ったフラスコに入れ、分散剤としてオレイン酸を 5g 使用した。150rpm で室温 12 時間プロペタ攪拌した。スラリーを遠心分離 4500rpm 30 分と 15000rpm 10 分を行い、上澄みを取ることで、濃度約 1.4wt% の TiO_2 ナノ粒子分散液が得られた。15000rpm の遠心分離により、可視領域において 90% 以上の透過率を得た。

(3) レイリー散乱によるナノ粒子分散液の評価

上記で作製したナノ粒子分散液の透明性を評価するために、レイリー散乱光学系を構築し、測定評価を行った。レイリー散乱は光の波長に比べて十分に小さな粒子による波長依存性の散乱であり、光学ナノハイブリッドポリマーの光特性評価や粒子の凝集状態の評価には適している。レイリー散乱の光学系を図 2.3.2.1-2 に示す。光源として CW レーザーダイオード LQ785-45C (780nm) を使用した。

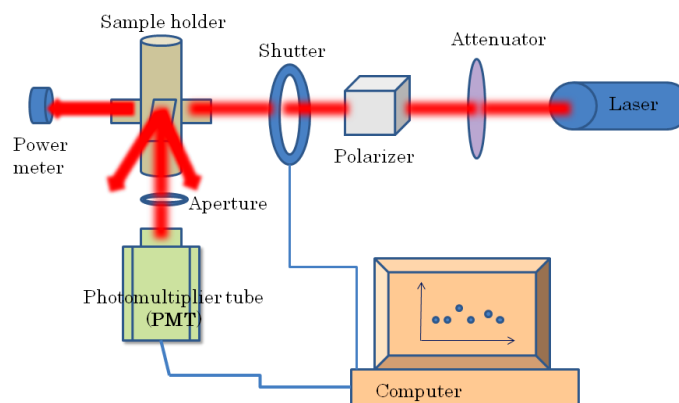


図 2.3.2.1-2 レイリー散乱の測定セットアップ

超音波法で得られた 2.7vol%、5.3vol% 及び 10vol% TiO_2 分散液およびビーズミル法で得られた 10vol% の分散液を用意し、それぞれのレイリー散乱強度を測定した。その結果を図 2.3.2.1-3 に示す。 TiO_2 の体積分率の増大に従って散乱も強くなる。また、 TiO_2 の体積分率が 10vol% の場合、ビーズミル法では遥かに小さい散乱値であった。

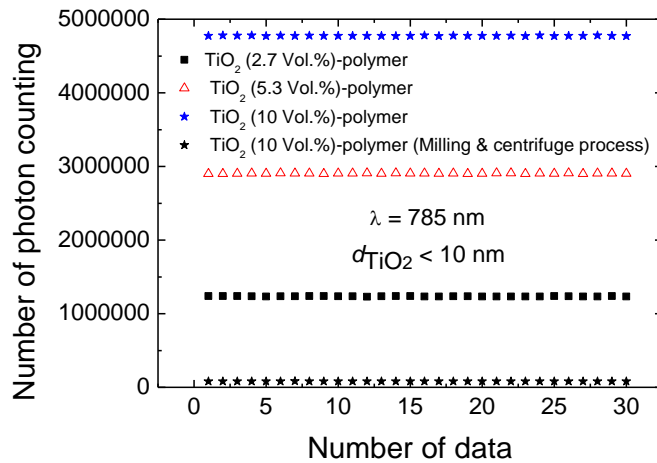


図 2.3.2.1-3 ビーズミル法と超音波分散法による作製したハイブリッドポリマ
ー分散液のレイリー散乱の比較

(4) 光照射によるナノ粒子の配向制御

TiO₂ ナノ粒子含有光硬化性樹脂では、光照射によりポリマーの硬化反応が生じ、ナノ粒子が移動して屈折率勾配を引き起こす。そこで、2 光束干渉露光技術により、高い回折効率を有するグレーティングの作製を行った。ベースポリマーとして、三官能モノマー Pentaerythritol triacrylate (PETA) を、ナノ粒子の表面修飾剤はビニル基を含んだカルボン酸 Butenoic acid、ラジカル反応開始剤として、Irgacure 784 を使用した。

図 2.3.2.1-4 に示した光学系でグレーティングを作製して、in-situ の回折光強度を測定した。回折光の経時変化を図 2.3.2.1-5 に示す。Ar⁺レーザー (488nm) 出力は 2mW、グレーティング周期は 1.7μm、フィルムの厚さは 10μm である。レーザー光照射によって、グレーティングは最初の 40~60s の間に急速に形成されたことがわかる。

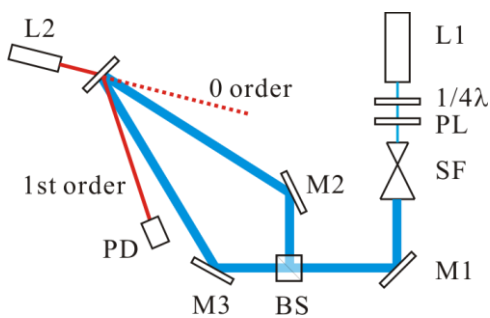


図 2.3.2.1-4 2 光束干渉露光描画の
セットアップ

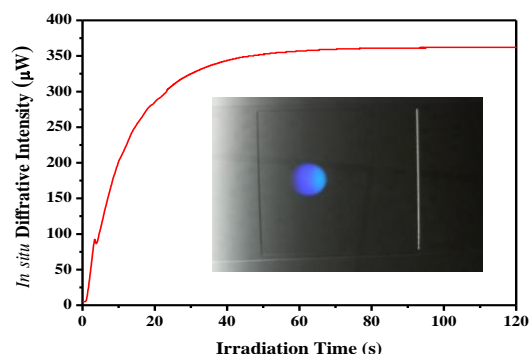


図 2.3.2.1-5 In-situ 回折光強度の描画
時間依存性およびグレーティングの写真

ナノコンポジットを用いた場合は、ナノ粒子の濃度勾配のため、図 2.3.2.1-5 の挿入図に示すようにグレーティングはパーマネントに残っている。屈折率の変化量 Δn は凡そ 0.015 である。以上より、レーザーを用いてナノ粒子の配列を実現した。

2.3.2.2 高分子中ナノ粒子の自発的配向制御技術開発 (東京工業大学)

(1) 本研究の目的

集積回路の高密度化に伴い増加し続ける発熱量対策として、高熱伝導性と300℃以上の使用温度に耐える耐熱性を併せ持つ高分子系高熱伝導材の開発が求められている。最近、Satoらは熱可塑性ポリイミド (PI) と高い熱伝導率 ($\lambda_{a\text{-axis}}: >200, \lambda_{c\text{-axis}}: 1\sim3$ [W/m·K]) を有する六方晶窒化ホウ素 (hBN) 粒子 (図2.3.2.2-1) [1] のハイブリッド材料が7W/m·Kの熱伝導率を示すことを報告した[2]。本研究ではhBN/PI膜の更なる高熱伝導化・高耐熱化を目的として、(A)形状の異なる5種類のhBN粒子と耐熱性の高い芳香族PI (図2.3.2.2-2) とのhBN/PI膜作製ならびに膜の熱伝導率異方性と粒子形状・配向状態との相関解析と(B)hBN粒子の表面修飾反応と分析を行った。

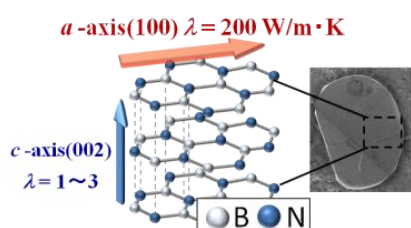


図2.3.2.2-1 hBNの結晶構造と粒子形状

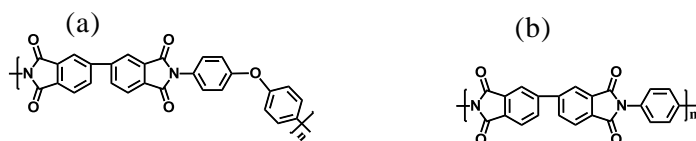


図2.3.2.2-2 (a) sBPDA-ODA PI (OD-PI) (b) sBPDA-PDA (PD-PI)






(2) 実験

a. ハイブリッド膜の作製

溶媒 (*N,N*-dimethylacetamide, DMAc) にhBN粒子を分散させ、ジアミン (*p*-oxydianiline, ODA又は*p*-phenylenediamine, PDA) と等モル量の酸二無水物

(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, sBPDA) を加えて室温で一晩攪拌し、PI前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液にhBN粒子が分散したスラリーを調製した。hBNグレードの特性一覧を表2.3.2.2-1に示す。MBN、GP、SGPは鱗片状、SP-3とSGPSは鱗片状粒子がそれぞれ弱く凝集・強く凝集した形状を有する。各スラリーをSi基板上にスピコート後、窒素気流下、最高温度350℃で熱イミド化を行い、充填量10~60vol%のhBN/PIハイブリッド膜 (膜厚20~40μm) を得た。以降、マトリクスとしてOD-PIとPD-PIを用いた試料をそれぞれhBN/OD、hBN/PDと表記し、使用したhBNのグレードと充填量が異なるhBN/PI膜を区別するため、試料名を充填量 (vol%) -hBNグレード名/PI名で表記する。例えば、SGPS粒子をsBPDA-ODAに35vol%充填した膜は35-SGPS/ODである。

表2.3.2.2-1 各種hBNグレードと特性

グレード名	MBN	GP	SGP	SP-3	SGPS
メディアン径 $D_{50}(\mu\text{m})^*$	0.7	8.0	18.0	4.0	12.0
形状	鱗片状			凝集体	
					
製造元	三井化学	電気化学工業			

*SP-3とSGPの D_{50} は凝集二次粒子の値

b. 測定装置

各hBN/PI膜の面外方向熱拡散率 (α_{\perp}) を交流温度波分析法 (ai-phase mobile-1u) [3]により、面内方向熱拡散率 (α_{\parallel}) を光交流法 (アルバック理工, LaserPIT) [4]により測定し、測定値 α [m^2/s] を熱伝導率 λ [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$] に換算した。hBN粒子の配向状態は、試料断面の電子顕微鏡観察および透過広角X線回折測定 (放射光施設SPring-8, BL40B2) により評価した。面内方向熱膨張係数 (CTE) は熱機械分析 (TMA) 装置 (Shimadzu: TMA-60) を用いて行った。

c. hBN/OD膜の特性

c. ~ f. 節では、hBN/OD膜の特性解析結果について述べる。前駆体スラリーの熱イミド化により、60vol%の高充填条件においても柔軟性と可撓性に優れたhBN/OD膜が得られた (図2.3.2.2-3)。断面SEM像観察の結果、粗大粒子SGP (D_{50} :18.0 μm) 及びGP (8.0 μm) を用いた膜では粒子の顕著な面内配向、微粒子MBN (0.7 μm) や凝集体SP-3 (4.0 μm)・SGPS (12.0 μm) を用いた膜では等方的な配向が観察された。

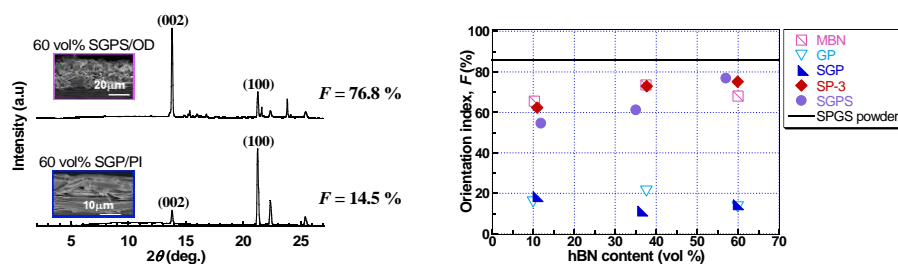


図2.3.2.2-3 60vol% SGP/OD膜

d. hBN/OD膜中における粒子の配向状態評価

各試料の透過WAXD測定を行い、hBN結晶のc軸(002)とa軸(100)のピーク強度 $I_{(002)}$ 及び $I_{(100)}$ から、 $I_{(002)}/(I_{(002)}+I_{(100)})$ で定義される配向指数 F を求めた。図2.3.2.2-4(a)に例として示した凝集体SGPS/OD膜と粗大粒子SGP/OD膜のWAXDパターンから、 F 値はそれぞれ76.8%と14.5%と求められる。同様に算出した各試料の F 値を図2.3.2.2-4(b)に示す。実線は凝集SGPS粉末の F 値である。凝集体中では一次粒子の配向が等方的であるため、 F 値がこの実線に近いほど配向が等方性に近く、小さいほど面内配向度が高いことを表す。微粒子MBNならびに凝集粒子SGPS、SP-3を含む試料は等方性に近い F 値 (68~77%) を示したが、粗大粒子SGP及びGPを含む試料では粒子の高い面内配向 (F 値:13~14%) が観察され、断面SEM像の観察結果と一致する結果が得られた。SGPとGP粒子は、スピコート時にかかる引張応力 (面内方向) とイミド化時にかかる圧縮応力 (膜厚方向) によって強く面内配向しながら集積するが、微粒子MBNは応力の影響を受けにくいと考えられる。また、SP-3とSGPSはその形状が製膜過程で保持されるため、凝集粒子中の一次粒子の配向がhBN/OD膜に反映され

たとえられる。

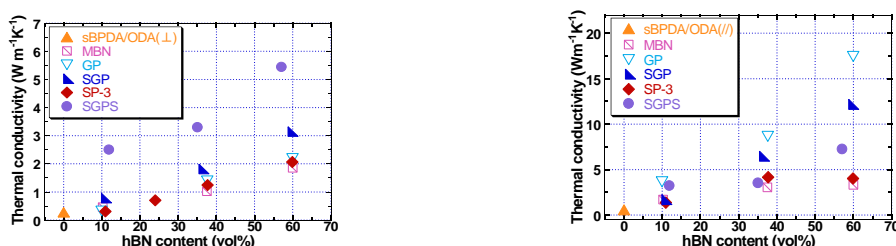


(a) hBN/OD膜のWAXDパターン (b) 各hBN/OD膜の配向指数 (F)

図2.3.2.2-4 hBN/PI膜の透過WAXD測定による配向指数の算出

e. 熱伝導特性の解析

hBN/OD膜の膜厚方向熱伝導率 (λ_{\perp}) 及び面内方向熱伝導率 ($\lambda_{//}$) をそれぞれ図2.3.2.2-5(a)と(b)に示す。 λ は最大で面外方向(λ_{\perp})に5.4W/m \cdot K、面内方向($\lambda_{//}$)に17.6W/m \cdot Kを示した。 λ_{\perp} は全ての試料で充填量増大に伴い増大し、同一充填量では、60-MBN/OD膜の λ_{\perp} が1.9W/m \cdot Kであるのに対し、60-SGP/OD膜は λ_{\perp} =3.2W/m \cdot Kと、粒子径に依存した λ_{\perp} の変化が見られた。凝集粒子SGPSを含む膜はすべての添加量で最も高い λ_{\perp} 値を示した。これは粒子の配向が等方性に近いことに加え、大きな凝集体が熱伝導経路として機能するためと考えられる。一方、 $\lambda_{//}$ はすべての試料で λ_{\perp} よりも大きな値を示し、特にSGPとGPを用いた系で大きな値を示した。これは、hBNの高熱伝導面が面内配向していることに加えて、粗大粒子を用いることでhBN/OD界面積が減少し、界面フォノン散乱が低減されたためと考えられる。SGP/ODとGP/OD膜のhBN充填量に対する $\lambda_{//}$ の変化量は、配向が等方性に近い凝集体や微粒子充填系に比べて顕著に増大し、 λ_{\perp} と $\lambda_{//}$ に大きな異方性が観察されたことから、hBN/OD膜の λ 異方性と F 値に強い相関が示された。



(a) 膜厚方向熱伝導率 (λ_{\perp})

(b) 面内方向熱伝導率 ($\lambda_{//}$)

図2.3.2.2-5 hBN/OD膜の熱伝導率異方性

f. hBN/OD膜の熱膨張係数 (CTE) 評価

hBNは熱伝導性だけでなく線膨張係数(CTE)にも異方性(c 軸: 40.5、 a 軸:-2.9 [ppm/K] at 300K)を有することから、hBN/OD膜内におけるhBN粒子の配向状態はCTEにも反映されると期待される。図2.3.2.2-6にTMA曲線より算出した各hBN/OD膜のCTE値を示す。面内配向度が高く $\lambda_{//}$ 値の大きなhBN/OD膜ほどhBN粒子の a 軸方向の負のCTEを反映し、低いCTEを示した。粗大粒子SGPとGPを用いた系では、35vol%の充填量で銅のCTE(16.8ppm/K)を下回る10.0ppm/Kが達成された。一方、粒子配向が等方性に近い系では、充填量増大に対するCTEの低下率が小さい結果となった。

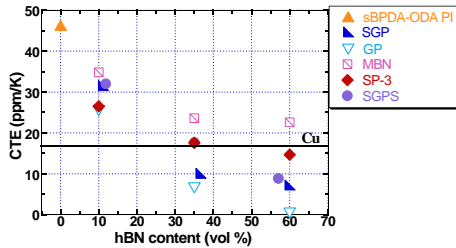


図2.3.2.2-6 hBN/OD膜のCTE (80 - 180°C)

g. 高面内配向性剛直 PI マトリクスによる面内方向熱伝導率の向上

絶縁体中で熱の伝導を担うフォノンは、分子鎖に沿って伝搬しやすい性質を持つ。PI においては、剛直で直線的な分子構造を有し、分子鎖が稠密な凝集状態にあるほど熱伝導性に優れており、フィルム内における分子鎖の配向が膜の $\lambda_{//}$ 異方性を決定する。ODA-PI はジアミン部に屈曲基であるエーテル結合を有する。一方、PDA-PI は剛直な構造を有するため、ODA-PI に比べて熱イミド化過程に伴う分子鎖の面内配向性が強いことが長谷川らによって報告されている[5]。したがって、マトリクスに剛直 PI を用いて hBN 粒子の高熱伝導面と PI 分子鎖をより高度に面内配向させることで、 $\lambda_{//}$ がさらに増大すると期待される。粗大粒子 SGP を PDA-PI に 60vol% 充填した 60-SGP/PD 膜の $\lambda_{//}$ を、SGP/OD 膜とマトリクス単体の $\lambda_{//}$ とあわせて図 2.3.2.2-7 に示す。SGP 粒子と剛直構造のポリイミドのハイブリッド化により両者を強く面内配向させることで、同一充填量の ODA-PI 膜を上回り、ステンレス鋼に匹敵する 20.9W/m·K の $\lambda_{//}$ を達成した。

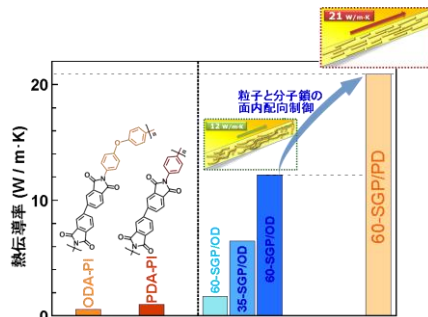


図2.3.2.2-7 PDA-PIを用いた面内方向熱伝導率の向上

h. 結言

本研究では、hBN 粒子と PI のハイブリッド膜を作製し、hBN 粒子の配向状態と熱伝導特性の相関を解析した。PI 前駆体と hBN 粒子のスラリーを製膜・熱イミド化することで、高熱伝導性を示す hBN/PI 膜を簡便に得ることができた。また、試料の断面 SEM 像観察と透過 WAXD 測定、熱伝導性評価ならびに CTE 評価を行った結果、以下のことが明らかになった。

- ・ 鱗片状の粗大粒子はスピコート時の引張応力（面内方向）とイミド化時の圧縮応力（膜厚方向）の効果により hBN/OD 膜の面内に強く面内配向するが、応力の影響を受けにくい鱗片状微粒子は当方性に近い配向を取る。凝集粒子は製膜過程を経ても元の形状が保持されるため、一次粒子の配向は等方性となる。
- ・ 膜厚方向（ \perp ）には、凝集粒子 SGPS を用いた系が全充填量において最も高い λ を示

した (60vol%: 5.4W/m·K)。凝集体による高い熱伝導効果に加え、膜厚方向に配向した hBN の高熱伝導面の割合が多いためと考えられる。その他の hBN を用いた系では、粒子が大きいほど高い λ_{\perp} 値を示した。これは界面積の減少により、界面フォノン散乱が低減されたためと考えられる。

- 面内方向 (//) には、面内配向性の高い粗大粒子が高い λ を示し、最高で 60-GP/OD が 17.6W/m·K を達成した。一方、粒子の配向が等方性に近い MBN/OD、SP-3/OD、SGPS/OD は GP/OD と SGP/OD に比べて低い $\lambda_{//}$ を示した。粒子が強く面内配向しているほど λ_{\perp} と $\lambda_{//}$ の差は大きく、配向が等方性に近いほど異方性は小さい。
- hBN 粒子が強く面内配向し、 $\lambda_{//}$ が高い系ほど、hBN 充填量の増大に対する CTE の低下が著しい結果となった。これは hBN 粒子の平面方向の CTE (-2.9ppm/K) の効果がより強く反映された結果と考えられる。
- 粗大 SGP 粒子と熱イミド化により分子鎖の面内配向が進行しやすい剛直な sBPDA-PDA マトリクスを用いることで、両者を強く面内配向させ、同一充填量の OD-PI 膜を上回る $\lambda_{//} = 20.9\text{W/m}\cdot\text{K}$ が達成された。

REFERENCES

- [1] R.F.Hill, P.H.Supancic, “Thermal conductivity of platelet-filled polymer composites”, J.Am.Ceram.Soc., 85(2002),851.
- [2] K.Sato, K.Watari, et al., “Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces”, J.Mater.Chem., 20, 2749(2010)9.
- [3] T.Hashimoto, J.Morikawa, “Frequency dependent thermal diffusivity of polymers by temperature wave analysis”, Therm.Acta., 304/305(1997)151.
- [4] R.Kato, A.Maesono and R.P.Tye, “Thermal conductivity measurement of submicron-thick films deposited on substrates by modified ac calorimetry (laser-heating angstrom method)”, Int.J.Thermophys., 22(2001)617.
- [5] M. Hasegawa and T. Matano, *Macromolecules.*, **29**, 7897, (1996).
- [6] M. T. Huang and H. Ishida, “Surface study of hexagonal boron nitride powder by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy”, Surf. Interface Anal., 37(2005)621.
- [7] SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2011/07)

2.3.2.3 高熱伝導性ナノシート材料の合成とナノ秒パルス電界による配向制御手法開発（長岡技術科学大学）

（1）研究目標

本グループにおいては、異方性を有したナノサイズのフィラーの合成を実現するための新プロセスの開発を行い、高熱伝導金属およびセラミックスからなる超高アスペクト比ナノシートを合成することを第1の目標とする。更に、こうして得られた新規超高アスペクト比ナノシートを有機物マトリックス中、配向制御下で複合化することを目的として、極限エネルギー場、特に超強磁場および超高電場によって配向配列制御を行う事を研究の目的とした。

（2）研究の内容及び成果

a. 液中レーザーアブレーション法による銀ナノシートの作製

塩化銀（AgCl）、臭化銀（AgBr）、ヨウ化銀（AgI）などのハロゲン化銀は古来より写真フィルムなどに用いられてきているように光に対して敏感な物質である。吸収極大波長 λ_{\max} はそれぞれ350,420,425nmであり、紫外～青色の光をよく吸収する。（化学便覧）また、銀イオン（Ag⁺）についても224nmに吸収ピークをもつように、銀やその化合物は光の影響を受けやすい。この性質に着目し、銀と酸素、炭素の化合物である炭酸銀（Ag₂CO₃）を出発原料に選択した。

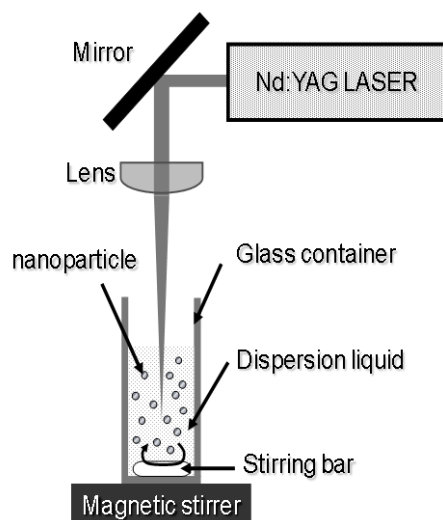


図 2.3.2.3-1 実験装置模式図

図 2.3.2.3-1 に実験装置外略図を示す。出発原料である酸化銀（あるいは炭酸銀）粉末 0.01g と分散媒である脱イオン水 50ml をガラス容器に入れた。そして磁気攪拌（<500rpm）により液中の粉末を分散させたところに、上方からレーザー光を集光・照射した。レーザー装置は Nd:YAG レーザーの三倍波（ $\lambda=355\text{nm}$ ）を用いた。パルス幅は 7ns、繰り返し周波数は 10Hz である。レーザー光がガラス容器底面へと照射されアブレーションするのを防ぐため、エネルギーは 10mJ、エネルギー密度を $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ と調整した。この条件で 1 時間レーザー照射をおこなった。

レーザー照射後得られた溶液の上澄み液の紫外可視分光測定を UV-Vis spectrometer（SHIMADZU, UV-3150）により行った。また、上澄み液を滴下・乾燥させたものを

Transmission Electron Microscope (JEOL, JEM-2000F) と Field Emission Scanning Electron Microscope (JEOL, JSM-6700F) を用いて結晶構造、形状観察を行った。

図 2.3.2.3-2 に炭酸銀のレーザー照射後に観察されたシート状構造体の SEM 分析の結果を示す。図 2.3.2.3-2(a) より、不定形ではあるが面積数十 μm^2 の巨大なシートが観察された。またシート状構造体の EDX 測定スペクトルを図 2.3.2.3-2(b) に示す。Al 箔上にて観察を行ったため、バックグラウンドの Al $K\alpha$ 線のピークを省いて考えると、Ag の L 線のピークと少量ながら C, O の $K\alpha$ 線からのピークが確認された。図 2.3.2.3-2(b) の SAD パターンと併せて考えると、ナノシートは銀単体であるが、出発原料に用いた炭酸銀が EDX の電子線照射領域に微量に混入していたため検出したものとする。

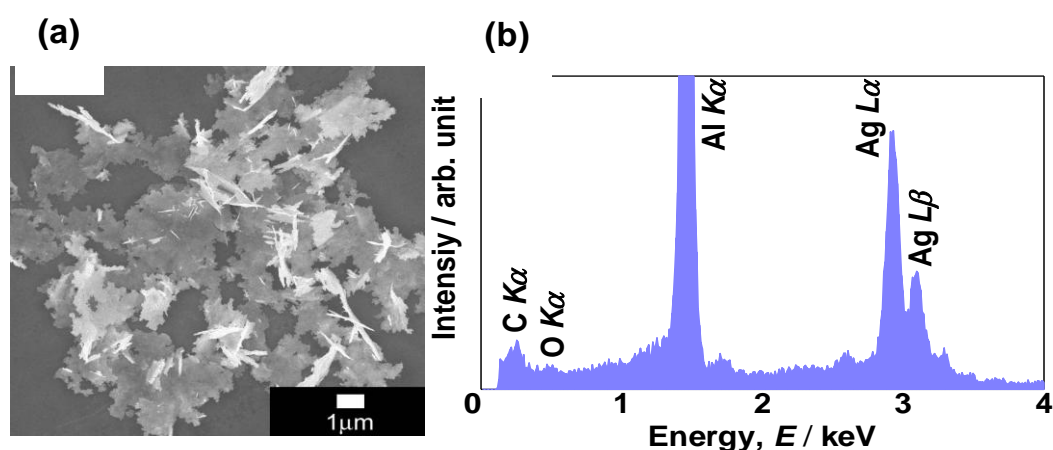


図 2.3.2.3-2 炭酸銀サンプルの SEM 分析 (a) SEM 像 (b) EDX スペクトル

b. 超音波化学法と光照射の共存場による銀ナノシートとナノ粒子複合材料の創成

特異な構造や形状を有する異方性ナノ材料はその構造・形状に起因して、球形ナノ粒子では得られない種々の特性の発現が期待できる。また、従来真空中で形成されてきた高エネルギー密度場を液中で形成して材料合成を行う液相レーザーアブレーション法やソノケミストリー法が提案されており、これら手法の高い非平衡性を利用することによって異方性ナノ材料が合成できることが報告されている^{1,2)}。また本研究室においても、これまでに液相レーザーアブレーション法によって異方性を有した銀ナノシートの作製に成功している³⁾。しかし、これらの報告において異方性ナノ材料形成過程については必ずしも検討されてこなかった。そこで本報告では銀化合物が光に対して敏感な性質を有している点に着目し、銀ナノシート形成と光の影響について調査することを想起した。この点を元に、超音波と光の同時照射による銀ナノシートの合成に関する実験を行ったので報告する。

実験方法としては、 Ag_2O 粉末を出発原料とし脱イオン水中に分散させ光の照射と同時に超音波照射を行った。超音波照射は暗室中及び500nm、400nm、300nmの光照射下で行った。その溶液の上澄み液を滴下・乾燥させXRDによる相同定とTEMによる結晶構造、形状観察を行った。

実験結果として、暗闇条件下では表面がきれいなナノシートが観察され、光照射条件下ではナノシート表面にナノ粒子が付着した複合体が観察された。図2.3.2.3-3に400nmの光照射下で $\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 固液系への超音波照射を行ったサンプルのTEM観察結果

を示す。

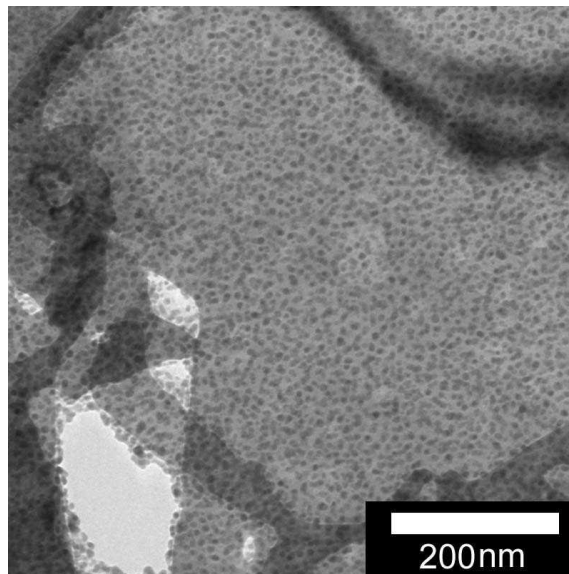


図2.3.2.3-3 銀ナノシートナノ粒子複合体のTEM像

得られた材料においては厚み10-30nmの銀ナノシート上に均一粒径で単分散からなるナノ粒子が付着した構造をもつナノ複合体の形成が確認された。また、光照射の光源波長を短くするにつれナノ粒子の付着量が増加傾向にあることを見出した。これは、超音波によるナノシート形成に加え、光励起の還元作用によってナノシート上にナノ粒子が析出したと考えられ、その形成速度によって形成物の構造が決定することを示唆しており、光照射と超音波の照射条件の最適化によって初めてシート/粒子複合体の合成が可能となることを示している。

c. 誘導性エネルギー蓄積パルス技術による材料配向制御

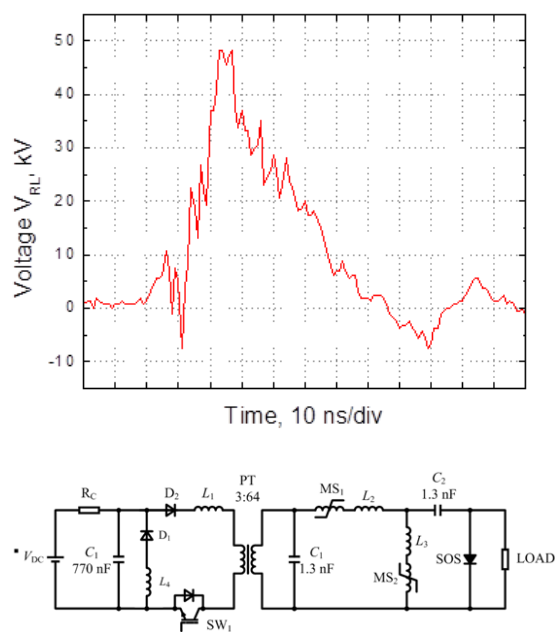


図 2.3.2.3-4 ナノ秒パルス電源回路図および放電波形

本実験で用いたナノ秒パルス電源の回路図と放電波形を図 2.3.2.3-4 に示す。この回路の動作は次のとおりである。始めに C_0 を V_{DC} に充電しておき、IGBT をターンオンすると C_1 から放電電流が C_1 - L_1 -PT の経路で流れ、パルストランス PT を介して C_2 に充電される。 C_2 の充電が完了すると、次に MS_1 が飽和し、 C_2 の放電電流が C_2 - MS_1 - L_2 - C_3 -SOS の経路でながれ、 C_3 を充電すると同時に SOS に順方向電流を供給する。 C_3 の充電が完了すると今度は MS_2 が飽和し、 C_3 - MS_3 -SOS の経路で C_3 からの放電電流が流れ SOS に逆方向の電流が供給される。逆方向電流が一定時間流れると、SOS によって急峻に遮断され、電流ループのインダクタンスに起因した高電圧が SOS 両端に発生すると同時に負荷に立ち上がりの急峻な電流が供給される。また、PT および MS_1 、 MS_2 の磁性体コアの体積を低減するために、これらの磁性体コアのリセットは主回路とは別に設けた直流電源によって行った。誘導性蓄積方式においては、LOAD、即ちワーク材の電気抵抗が高いほど、高い電圧を印加することが出来る。即ち、大面積の絶縁物の配向処理は高い電気抵抗を有する LOAD であることから、高電界を印加するために本質的に優位な回路設計であるといえる。当該手法を用いることにより材料中で所望の方位にフィラーを配向させることが可能となった。こうして得られたサンプルの断面の走査型電子顕微鏡像を観察した。

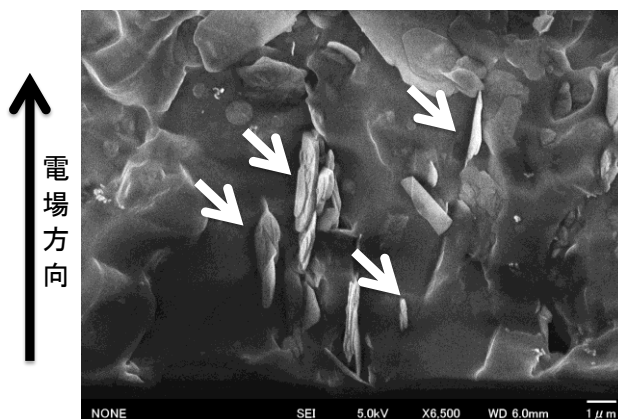


図 2.3.2.3-5 垂直配向 BN の SEM 像

図 2.3.2.3-5 に示すとおり、h-BN 粒子が剪断力で膜面水平方向に寝ることなく、電場の影響で膜面垂直に配向している事が分かる。同様の結果は、配向処理を施しながら硬化した各種サンプルの X 線回折図形からも確認することが出来る。即ち、電場を印加しない材料、および直流電源で絶縁耐圧の影響で低い電圧しか印加出来なかった材料においては、h-BN の(002)面からの回折ピークが顕著である。これは h-BN が膜面に対して水平に寝ていることを示している。それに対し、ナノ秒パルス電場中で配向処理をしながら硬化させたサンプルにおいては、(100)面からの回折ピークが増加している。この結果から、走査型電子顕微鏡による微視的で局所的な解析だけでなく、X 線回折による比較的マクロな解析からもナノ秒パルス電場が配向制御に有効性を有していることを確認出来た。

(3) まとめ

以上のとおり、極限エネルギー場を用いることにより、超高アスペクト比ナノシートの合成と、膜面垂直配向した BN/ポリマー複合材料が合成出来る事を明らかとした。

特に、ナノ秒パルス電場により BN ナノシートを配向させた技術は世界で初めての技術であり、今後各種超ハイブリッドの合成に資するものである。

参考文献

- 1) T.Sasaki et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 182 (2006) 335-341.
- 2) K.Sawada et al., Journal of the Ceramic Society of Japan 115 (2007) 934-937.
- 3) T.Minagawa et al., Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2007) 140.

2.3.3 プロセス最適化技術（東北大学）

2.3.3.1 流動状態の可視化による反応容器の最適化手法の開発

ナノ粒子の合成において、原料溶液と加熱水との混合部の設計は、均一なナノ粒子を合成するために最も重要な部分となる。スケールアップに伴う生成ナノ粒子濃度の増大により、反応管内においてナノ粒子の閉塞が懸念される。特に原料水溶液と加熱水との混合部で管壁内へのナノ粒子の付着と成長による閉塞が予測されるので、後述する流れの可視化と合理的最適設計手法の開発を行なった。

流通式装置の原料混合部付近における流れの状態を明らかにするために、石英製の透明セルを製作し、これを用いた流れの可視化手法の開発を行った。図 2.3.3.1-1 に示す光学的な可視化では石英で出来た可視化セルで超臨界状態の予熱水に常温の原料（ここでは混合がわかりやすいようにインディゴブルー水溶液とした。）を混合させて混合部内の流動の可視化を行った。



図 2.3.3.1-1 光学セルを用いた混合状態の可視化

本手法は、超臨界水と室温水との混合状態をリアルタイムで可視化することが可能である一方、流路の形状、大きさに制限があり、実際にナノ粒子合成に用いる反応管内における混合状態を明らかにすることは不可能である。そこで本プロジェクトでは、中性子線を用いた可視化に挑戦した。この手法は、中性子線が Fe、Cr などステンレスを構成する原子では散乱されないのに対し、水素原子では効率的に散乱されることを活用し、ステンレス容器中における水の密度分布を中性子線で可視化するものである。1/8 インチ管内部における可視化結果の代表例を図 2.3.3.1-2 に示す。上方から超臨界水、右より室温水を供給して、T 字部で混合を行った結果であるが、密度の高い室温水が白く表わされる一方、超臨界水が暗く表わされ、超臨界水の密度が低いため超臨界水が横管の上部に入り込むこと、室温水が縦管を伝わって流れ落ちる様子などを明確に可視化することに成功した。ここで示した中性子線を用いた超臨界水混合状態の可視化手法は、ナノ粒子の合成に限らず広く応用することが可能な手法であり、様々な分野での活用が期待できる。

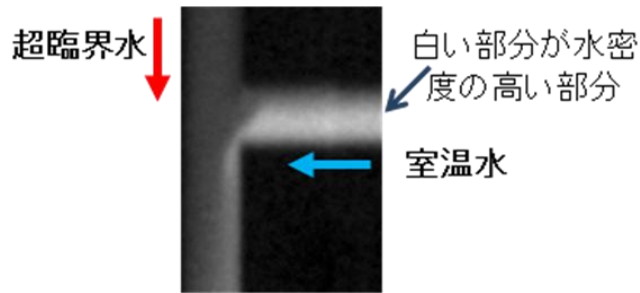


図 2.3.3.1-2 中性子線を用いた水密度分布の可視化

これまでに示した実験的な手法は、既に存在する反応管内の流動状況を可視化するものである。そこで、実験的な可視化に基づいて理想的な混合を実現する混合部の最適設計を目指し、流体シミュレーションコードの開発を行った。予備的な検討より、混合部近傍での渦流の発生が確認でき、これが粗大粒子や閉塞につながっていることが示唆された。また、実験結果とシミュレーションの結果を同条件で比較することで、シミュレーションの妥当性を確認した。さらに、このシミュレーション結果に粒子生成速度、成長速度など速度定数を推定して入力することで、粒子生成シミュレーションを組込み、粒子生成の位置などが分かるようになった。図 2.3.3.1-3 にシミュレーション結果を示す。

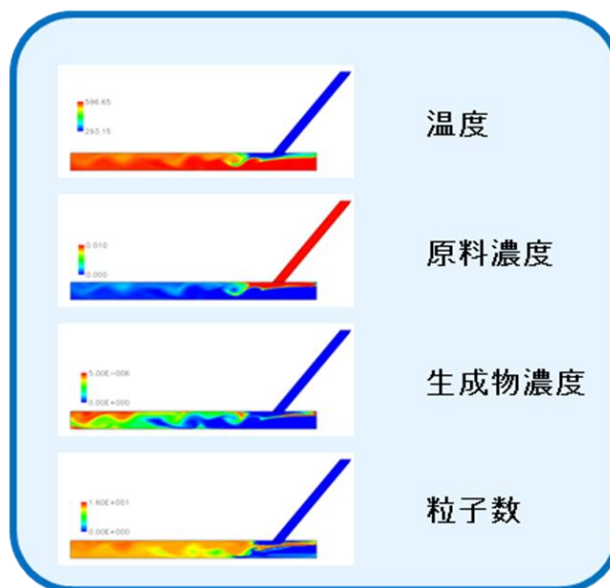


図 2.3.3.1-3 流体シミュレーションによるナノ粒子合成場の計算結果

このシミュレーションを用いることで、粒子径分布が小さなナノ粒子を合成するための混合部や、閉塞を抑制できる混合部の設計が可能になると考えている。

2.3.3.2 2段階重合技術

a. 2段階重合技術

ビーズミル法が良好な分散溶液を作製するために適した手法であることがわかったため、本手法を用い、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル(DGEBA)をポリマーマトリクスにした TiO_2 ナノハイブリッドポリマーを作製した。 TiO_2 の体積分率が 30vol% のとき、波長 633nm において屈折率は最大 1.82 に達した。しかし、ナノハイブリッドポリマーの重合プロセスにおいて、ナノ粒子とポリマーの相分離が起こってしまい、作製したフィルムは白濁になってしまう現象が現れた(図 2.3.3.2-1)。

そこで、この相分離を防ぐため、まずはプレポリマーを作製し、その後ナノ粒子分散液とプレポリマーを混合、完全重合させるという 2 段階重合プロセスを開発した。プレポリマーの作製において、 γ -ブチロラクトンに DGEBA と無水フタル酸を 7:3 で混合し、135°C 10 時間でハイブリッドサンプルを作製した。



図 2.3.3.2-1 1段階重合による作製した TiO_2 ナノハイブリッドポリマーの写真



図 2.3.3.2-2 2段階重合による作製した TiO_2 ナノハイブリッドポリマーの写真

2 段階重合法で作製した薄膜(膜厚 3 μm)は、 TiO_2 の体積分率が 30vol% まで透過率 80% 以上を維持し、プレポリマーを介さない 1 段階重合の薄膜と比べると良好な光学透明性を示している(図 2.3.3.2-2)。以上より、ハイブリッド材料の相分離を抑制するために、プレポリマーを介した 2 段階重合技術が効果的であることを見いだした。

b. ポリマーの分子設計およびウェットアニーリング技術

更なる透明高屈折率を求めるため、全ナフタレンポリエステル合成を行った。モノマーとしては、2,3-naphthalene-dicarboxylic acid (NDCA) と、2,6-bis(hydroxymethyl)naphthalene(BHMN)を選択した。これらのモノマーの DMSO 溶液をそれぞれ等モル当量に混合させ、スライドガラス上に塗布し、150~200°C で 2 時間真空ベーキングを行った。得られたポリマーは、高屈折率 1.699 を得ることができた。また、ナノ粒子の表面修飾においても、前述した NDCA を使用した。NDCA は高屈折率かつポリマー組成の一部であるため、修飾ナノ粒子とポリマーの相容性は高いと推測できる。上記で作製したルチル型 TiO_2 ナノ粒子分散液と一定量の NDCA/BHMN 溶液と混合させ、180~200°C で 2 時間薄膜ポリマーを重合させた。

作製したナノコンポジットの屈折率を図 2.3.3.2-1 (a) に黒四角点で示す。ナノ粒子の体積分率の上昇に従い、コンポジットの屈折率は向上し、 TiO_2 の体積分率がおよそ

35vol%の場合、屈折率は 1.932 まで上昇していることがわかった。しかし、TiO₂の体積分率をさらに上げても屈折率は向上しないという結果になった。これは

- 1、粒子の立体障害に隔たれ、重合が十分に行われていない。
- 2、ポリマーはナノ粒子間の隙間に十分行き渡らず、ボイドが生じたと考えられる。

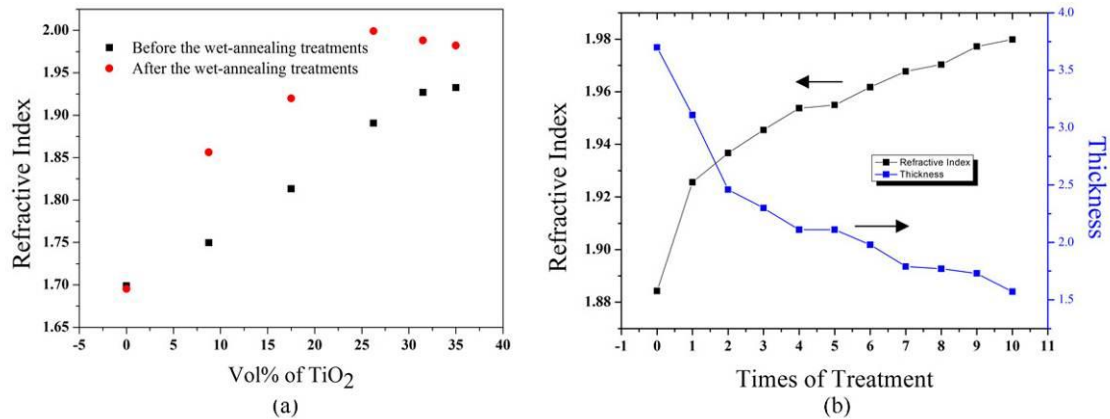


図 2.3.3.2-3 (a) ウェットアニーリング前後 TiO₂ の仕込み量とナノハイブリッドポリマーの屈折率、(b) ウェットアニーリングによる屈折率並びに膜厚の変化

そこで、これらの問題を解決するため、新たなウェットアニーリングプロセスを開発した。サンプルを DMF に 1~5 分浸した後、150~170℃でベーキングする。このプロセスにおいては、まずサンプル中の未反応モノマーやオリゴマーなどが溶媒に溶け出し、自由空間ができる。この後、熱を加えることで、ポリマー鎖やナノ粒子は自由空間へ移動しながら、薄膜の緻密化をさせる効果があると考えられる。その結果、図 2.3.3.2-3(b)のように、プロセスの繰り返しで、屈折率は劇的に上昇し、最高 1.999 まで達した(図 2.3.3.2-3 (a)、丸点)。以上より、ウェットアニーリング法は、もう一つの 2 段階重合技術として高屈折率化に貢献する基盤技術として位置づけられる。

2.4 ④材料設計に資する統合評価・支援技術開発

2.4.1 材料設計に資する統合評価・支援技術開発 (産業技総合研究所)

(1) 開発目標

本研究開発項目の最終目標は次のとおりである。

【最終目標】

相反機能材料の表面・界面、バルク・深さ方向の構造及び状態をナノレベルまでの分解能で複合的・多元的に解明できる計測手法を構築する。得られた計測結果に開発部材の機能評価、相反機能発現・相反機能材料創製過程における評価から得られる分解能、雰囲気などが異なる階層的なデータを統合、情報科学的に処理し、機能発現に関わる経験則などの新しい知識体系として取り出すための手法を開発する。得られた結果を超ハイブリッド材料の設計に反映させる。

即ち、産業技術総合研究所が有する特殊な計測、専門性の高い解析技術を基に、主に材料組成の分布や不均質性、化学結合状態などを計測するとともに、それら情報を統合的に解析するための手法を開発する。また、それらの計測、解析結果を研究開発項目①～③に提供することを目標としている。

本研究開発項目において計測・評価を実施する具体的な対象を決めるにあたり、

- ・超ハイブリッド材料の機能や特性の発現に重要な影響を与える可能性が高い材料構造や局所物性（材料開発や基盤開発における計測・解析ニーズ）

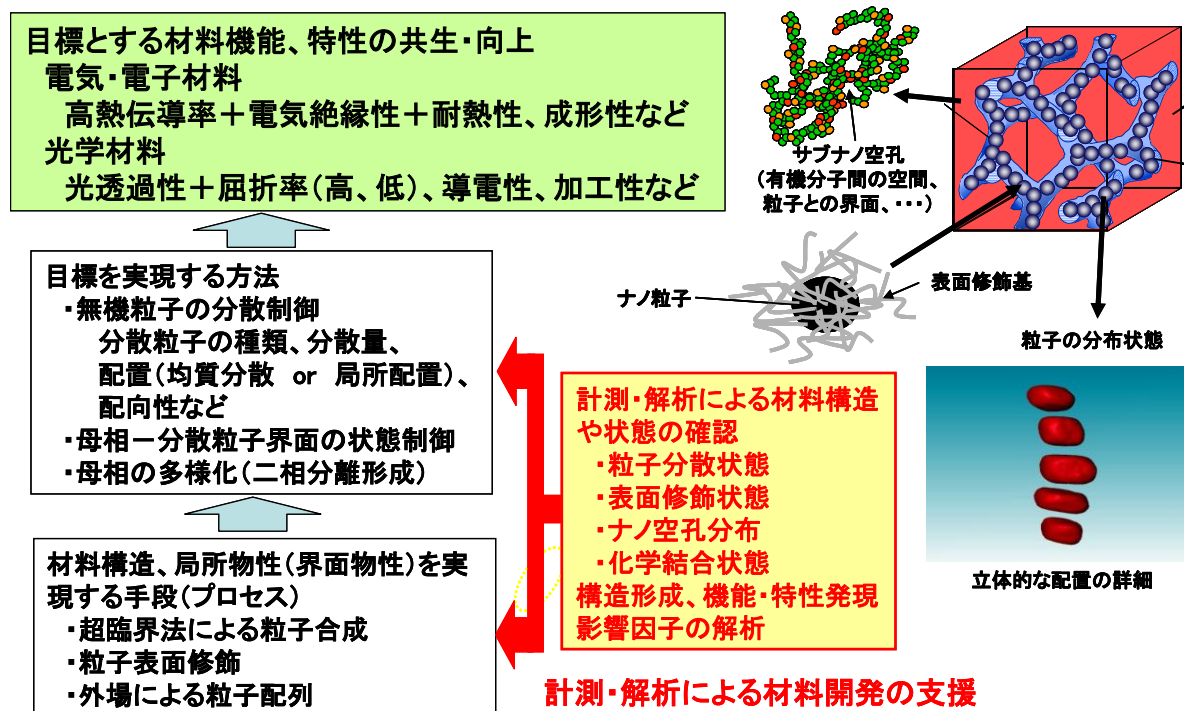


図2.4.1-1 研究開発項目④における計測実施内容

- ・本プロジェクトで開発する材料ならではの特徴を示すもの
 - ・計測、解析に特殊な装置や専門的な知識が必要なもので、かつそれらの基盤を産総研が既に保有している計測装置を有効に使える項目
- を考慮した。これらの点に留意し、材料開発や基盤研究を担う研究開発項目①～③の

グループと協議を重ね、最終的に陽電子消滅法によるサブナノ空孔の状態計測、固体 NMR による粒子—修飾基の結合状態計測、構造観察と解析技術を用いたマイクロ・マクロレベルでの材料構造のゆらぎ計測を担当することとなった（図 2.4.1-1）。また、本研究項目で計測されるデータと、研究開発項目①～③で実施される材料評価結果や材料創製時のプロセス条件などを統合的に解析するため、ナノレベルからマイクロ・マクロレベルに至る材料構造のゆらぎデータを統合し、計測手段のない領域の構造を推定する手法、異種データを統合的に取り扱う手法を開発して、最終的には多変量解析により計測情報と材料機能・特性との相関を求める材料機能インフォマティクスの開発に取り組むこととした。以下に

- ・計測技術を超ハイブリッド材料に適用するための開発（計測手法の構築と高度化）
 - ・統合評価技術の開発
 - ・具体的な材料の計測・解析による超ハイブリッド開発支援
- について、成果をまとめる。

（2） 計測手法の構築

分散ナノ粒子のサイズや分散状態、母材—分散粒子界面の局所的な化学結合状態、および表面修飾状態を適切に制御することは、材料の相反機能発現のために不可欠である。そこで、物質表面の化学結合状態を光電子顕微鏡（PEEM）によって観察する手法を開発し、材料設計に資する支援技術を開発することとした。

PEEM は、材料表面から放出された光電子の位置分布を可視化することで材料表面の物質分布や仕事関数など電子状態を反映した像を得る装置である。そのため、母材に分散させた微粒子の分散状態を顕微画像で観察できると期待される。

本研究で開発した PEEM 装置を図 2.4.1-2 に示す。試料の仕事関数に応じて励起光の紫外線波長を変えるように設計されており、エキシマ（ Kr_2^* 、波長 146nm）、重水素（ D_2 、波長 180～400nm）および水銀（ Hg 、波長 210～400nm）の各種ランプが利用できる。空間分解能は約 $1\mu\text{m}$ と評価されている。

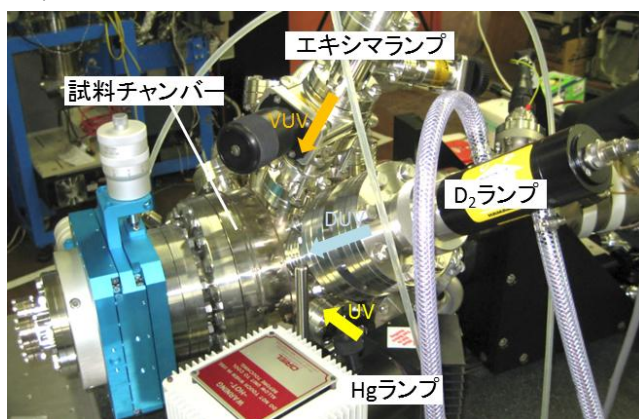


図 2.4.1-2 本研究で開発した PEEM 装置

同装置を用いて、無機親和性高分子分散材（GLYMOU）中に分散させた高屈折率金属酸化物微粒子（チタニア及びジルコニア）の分散状態を、 D_2 ランプを用いて観察した。得られた PEEM 像を図 2.4.1-3 に示す。これらの画像から、酸化物微粒子の凝集は

PEEM の空間分解能程度では観察されず、90wt%の高濃度のサンプルでも一様に分散されていることが確認された。ジルコニアについても同様の結果が得られた。

以上の研究によって、母材に分散させた微粒子の分散状態を、PEEMによって1 μ mの空間分解能で観察することが可能となり、材料設計に資する支援技術を開発することができた。

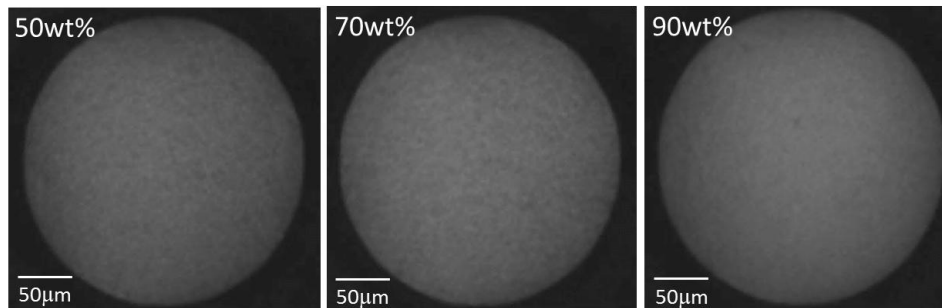


図 2.4.1-3 チタニア分散膜の PEEM 像(チタニア濃度:50wt%(左)、70wt%(中央)、90wt%(右))

b. 二次イオン質量分析による三次元組成分布計測の実現

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) はスパッタリング現象を用いるため、表面および深さ方向も含めた 3 次元の情報が高感度 (ppm~ppb) で得られ、有機材料ならびに無機材料の表面分析や深さ方向分析等において非常に有力な分析手法である。しかしながら、通常、SIMS の一次イオンビームに用いられる Cs^+ や O_2^+ などのイオンビームでは、超ハイブリッド材料で予想される二次イオン生成効率の低い材料の均質スパッタ、ひいては高感度分析や高精度な深さ方向濃度分析を実現することは難しい。この問題を解決するために、多数の原子から構成されるクラスターイオンビームを SIMS 用一次イオンビームとして用いた。クラスターイオンは試料表面に衝突すると分裂し、その運動エネルギーはクラスターを構成していた各原子に分配されるため各原子あたりの衝突エネルギーは大幅に小さくなり、高いスパッタ効率を維持した均質なスパッタが可能となり、結果として低ダメージ、高精度かつ高感度の SIMS 分析が可能となる。そこで、過去に応用例のある Au_3^+ や C_{60}^+ よりも分子量が大きいながらも安定で、化合物群をなし、種類の豊富な「金属クラスター錯体」という巨大分子を用いた新しいタイプの小型イオン源を提案、開発を行ってきた。その結果、このイオンビームを用いることにより、試料表面の原子層レベルの均一なスパッタ、分析が可能となった。開発したイオン源は PEEM をはじめとする表面分析における表面処理や深さ方向分析の有力なツールとしても活用できる。

c. 陽電子消滅法によるナノ空隙計測の三次元への拡張



図 2.4.1-4 超ハイブリッド専用ビームライン

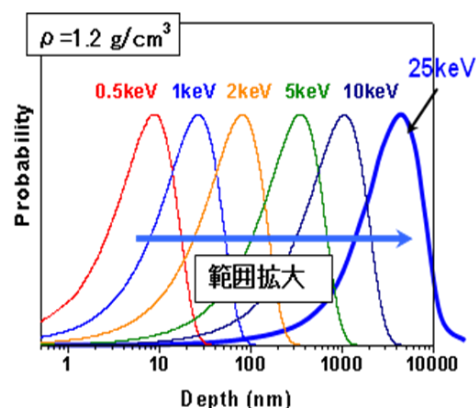


図 2.4.1-5 陽電子の入射分布

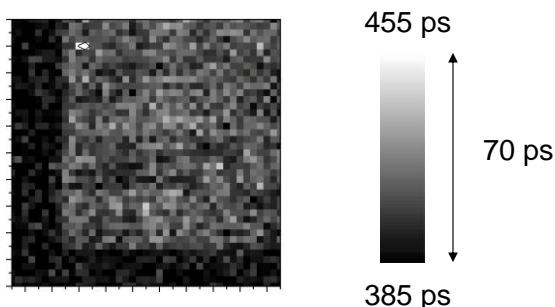


図 2.4.1-6 熱伝導ハイブリッド材料の陽電子寿命の2次元空間マップ(測定領域 2mmx2mm)

本プロジェクトでは、超ハイブリッド材料のナノ空隙の三次元の空間分布のゆらぎを陽電子消滅法により調べるため、超ハイブリッド試料に対応したビームライン（図 2.4.1-4）を整備するとともに、陽電子マイクロビームによる陽電子消滅法のスペクトルの時間範囲及び時間範囲入射エネルギーの可変範囲を広げ、測定可能領域を拡張した。

時間範囲の拡張は、通常 50nsec 程度の時間範囲であったものを、ナノ空隙サイズを詳しく知るためスペクトルの時間範囲を 100nsec 以上に広げた。入射深さの可変範囲を広げるため、高電圧印加部の改良及び絶縁対策により試料部に高電圧を 30kV 程度まで印加して陽電子を入射できるようにした。これによって、比重が 1.2g/cm^3 の場合、図 2.4.1-5 に示すように陽電子の平均入射深さが 10nm 程度から $10\mu\text{m}$ 程度までの陽電子の寿命測定が可能になった。さらに、ビームを X-Y スキャンすることにより、図 2.4.1-6 のように陽電子寿命分布も得られ、熱伝導材料の空間的な空隙分布のゆらぎを調べる事が可能になった。

(3) 統合評価技術の開発

a. 空間自己相関解析によるマップ情報の特徴付け

超ハイブリッド材料は、有機マトリックスに表面修飾された無機粒子が分散した構造を有しており、構造と機能との相関を明らかにするには粒子分散状態をはじめとするマップ情報の特徴を把握する必要がある。従来から分散状態や組成分布などマップ情報の解析には市販の形状解析ソフトウェアがしばしば用いられてきたが、形状の同定における恣意性を完全に排除することが難しく、分散粒子や組成分布の形態が複雑になると、円や多角形などの単純形状での近似精度が低下するという問題がある。

このような問題を解決する有望な手法の一つとして空間統計学（または地球統計学）の適用がある。本研究では地球統計学の中で最も基本的な手法である空間自己相関解析を分散状態の特徴抽出に適用することを試み、粒子分散材料における粒子の代表寸法や方位などの画像の全体的な特徴を数値化できることが確認できた。

なお二体相関は、後述するバリオグラムと本質的に同じであり、前者が2点間の類似性を示すのに対して、後者が非類似性を示すものである。

b. 超解像技術のラマン分光プロファイリングへの適用

ラマン散乱・赤外吸収などの種々の分光学的手法によりマップ情報を得ることが行われるが、それらの分解能は用いる光の特性などにより原理的に制約される。このような分光学的計測における分解能を計算科学的に向上させる手法として期待されているのが、もともと幾何光学の分野で開発された超解像技術である。本研究では顕微ラマン分光による深さ方向プロファイリングに超解像技術を適用することを試みた。

顕微ラマン分光で用いられる共焦点光学系において、試料表面などで生じる光の屈折・収差の影響を考慮することにより、ラマン散乱光強度の分布に対する測定位置やピンホールサイズの影響を正確に見積もることのできる計算手法を確立した。本手法を超解像解析に適用することで、より分解能の高い深さ方向プロファイリングが可能となった。

c. データ統合管理環境の構築

超ハイブリッド材料の機能発現機構を明らかにするためには、種々の機器・手法で測定された複数のマップ情報の特徴付けを行い、それらの間の相関を調べる必要がある。そのためには大量のデータと、測定条件や試料特性などの情報とを統合するとともに、解析結果を合わせてデータベースとして管理する計測・解析システム環境が不可欠である。本研究では、測定条件や測定環境、データ形式（数値、画像データ、位置情報、2・3次元測定など）等の情報と解析条件等に関する情報をXML形式で記述することで、計測データと解析結果を統合的に管理できる環境整備を試みた。

その結果、計測データと解析結果のみならず、それらを用いた二次的な解析も同じデータベースに統合的に格納、再利用することを市販の数値解析ソフトウェア

(MathWorks社製Matlab)上で可能にした。さらに、これらの機能を有するソフトウェアをパッケージ化し、Matlabがない環境でも上記の計測・解析環境を実現できるようにした。

(4) 粒子表面修飾状態の計測・解析

ナノ粒子をマトリックス中に均一に分散するためには、マトリックスと相溶性の高い化学種でナノ粒子表面を修飾することが重要である。そこで、核磁気共鳴 (NMR) 法により表面修飾状態の解析を行った。NMR は、化学種の構造を分子レベルで観測するために非常に有力な手法であり、他に代えうる手法がない。固体 NMR 法では、固体試料のまま測定して、化学種の構造を調べることができる。

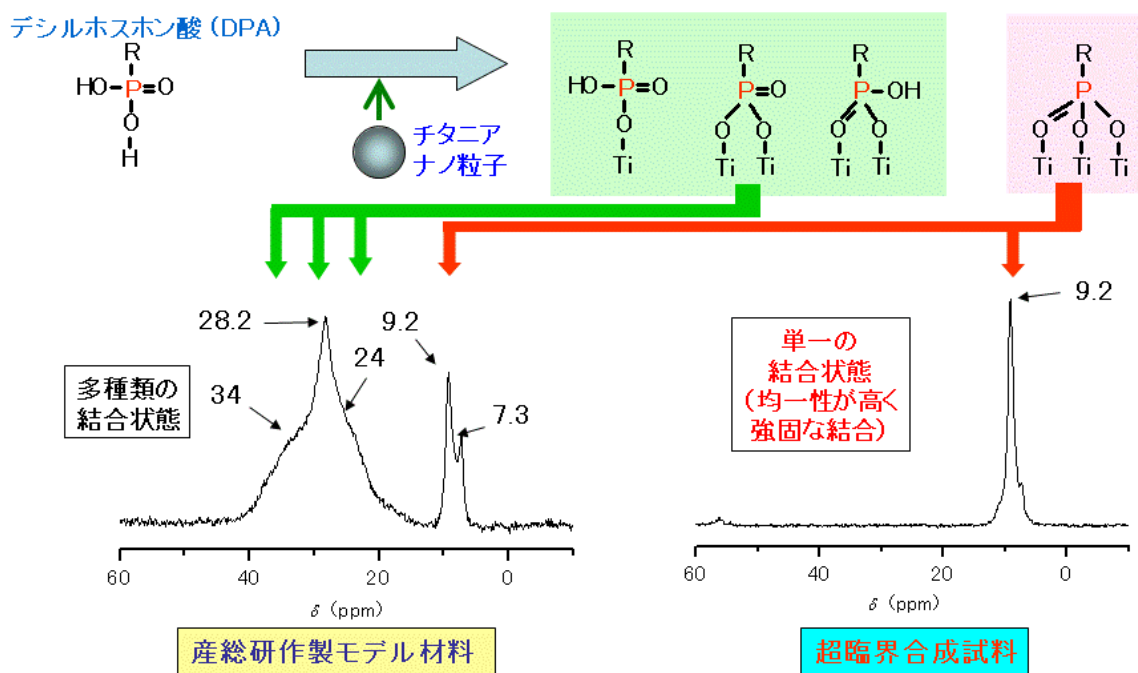


図 2.4.1-7 デシルホスホン酸で表面修飾したチタニアナノ粒子の³¹P MAS NMR スペクトル 左：産総研作製モデル試料、右：超臨界合成試料

チタニア (アナターゼ) のナノ粒子の表面をデシルホスホン酸で修飾したモデル試料を有機化学的手法で作製し、固体 NMR スペクトルを観測した。図 2.4.1-7 (左) に、デシルホスホン酸で表面修飾したチタニアナノ粒子試料 (DPA/TiO₂) の³¹P MAS NMR スペクトルを示す。DPA/TiO₂ (産総研製) では、28.2ppm の鋭いピークと、40ppm から 20ppm に広がるブロードなシグナルが観測された。さらに、9.2ppm と 7.3ppm の位置に 2 本のシャープなピークが観測された。DPA 結晶のシグナル (31ppm) に比べて全体として低周波数側 (スペクトルの右側方向) にシフトしており、P-O-Ti の結合の生成が示唆された。³¹P 化学シフトに関する検討から、40ppm から 20ppm の範囲のシグナルはチタニアと 1~2 本の結合を持つリン酸基 (1 座配位、2 座配位)、9.2ppm と 7.3ppm のシャープなシグナルは 3 本の結合を持つリン酸基 (3 座配位) と推測された。

次に、プロジェクト内で超臨界法により合成されたナノ粒子の表面修飾状態を固体 NMR 法で解析した。NMR スペクトルを図 2.4.1-7 右図に示す。超臨界法で合成された試料では、9.2ppm にのみシャープなシグナルが観測された (図 2.4.1-7 (右))。モデ

ル試料において行った検討を基にして、3本のP-O-Ti結合を持つリン酸基（3座配位）に帰属された。超臨界法では通常の有機化学的合成法と異なり、非常に均一性が高く、かつ強固な化学結合が生成されることが示された。

（5）光学特性に対するナノ空隙の影響解析

本研究課題において分析対象とした材料は、無機親和性高分子分散材（GLYMOU）中に分散させた高屈折率金属酸化物微粒子（ジルコニア及びチタニア）である。ナノ粒子分散材料の場合、ナノ粒子の濃度を増加させていくと屈折率の増加が期待されるが、ナノ粒子濃度が高い（80wt%以上）試料では、これに反して屈折率の増加が起きない屈折率異常が見られる。この原因を調べるため、ナノ粒子濃度とナノ粒子の調製方法を変えた複数の試料を用意し、それぞれの陽電子寿命測定の結果を比較した。

図 2.4.1-8 に測定により得られたジルコニアナノ粒子分散試料の陽電子寿命スペクトルを示す。スペクトル解析から、3成分の陽電子寿命が観測された。1.2~2.4ns の値を持つ第二成分 (τ_2) は、ポジトロニウム（陽電子と電子の束縛状態）に対応する寿命成分で、マトリクス樹脂（GLYMOU）の高分子鎖の隙間（自由体積）を反映していると考えられる。3ns 以上の値を持ち、試料によっては観測されないこともある第三成分 (τ_3) は、マトリクスの高分子鎖の隙間よりも大きな空隙のポジトロニウムの成分と考えられる。図 2.4.1-8 では、60wt% のスペクトルの場合、ピークから 30nsec 以降がほとんどバックグラウンドのみの平坦なスペクトルとなっているのに対し、90wt% の場合には、第三成分が長く裾を引いたスペクトルとなっている。第三成分の強度はジルコニアナノ粒子の濃度に大きく依存することが測定から分かっている。

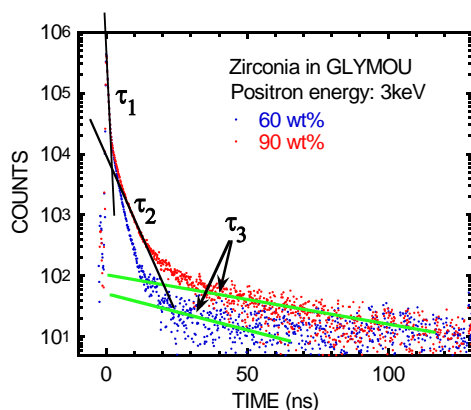


図 2.4.1-8 GLYMOU 中にジルコニアナノ粒子を分散した試料から得た陽電子寿命スペクトル

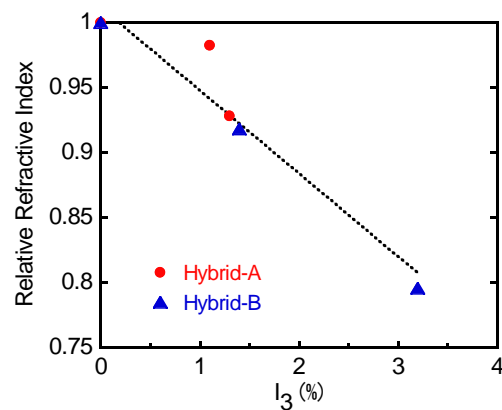


図 2.4.1-9 第三寿命成分の強度と期待される屈折率からの乖離について相関を取った結果

ジルコニア濃度を増加させていくと、理論上は屈折率の向上が期待されるが、実際には期待された屈折率を下回る結果が得られている。一方で、陽電子測定からは、ナノ粒子の密度を増加させると、 τ_3 （第三成分の陽電子寿命値）と I_3 （第三成分の強度）の増加が見られる。2種類のハイブリッド試料に対して、期待される屈折率からの乖離

を陽電子の第三成分強度 (I_3) の依存性としてグラフ化した結果を図 2.4.1-9 に示す。第三寿命成分が増加すると、屈折率が低下しており、屈折率の低下と材料中の空隙との関連性が示された。

(6) 熱伝導特性に及ぼす材料構造の影響解析

2.4.1.3-a.で述べた空間自己相関解析手法を集中研で開発されたエポキシ基 BN 粒子分散放熱シートの構造解析に適用した。本研究では、BN 粒子に対する表面修飾の有無、充填率の増大に対して構造がどのように変化し、それが熱伝導性にどのような影響を及ぼすかについて調べた。供試材は、エポキシをマトリクスとして平板状の BN 粒子を分散させたシート状の試料である。試料は樹脂包埋精密研磨を行った後、約 7mm 角四方を光学顕微鏡により高分解能で観察し、100 枚程度の画像をデジタルデータとして記録した。これらの画像を、ズレ補正しながら重ね合わせるにより一枚の画像に合成し、バックグラウンド補正処理後、粒子-母材で 2 値化処理を行った。この二値化合成画像 $Z(x,y)$ を 100 ミクロン角の小領域 Z_i に分割し、各領域毎の空間自己相関分布を調べることによって、粒子長手方向とシート押出方向とがなす角度 (異方性角) と粒子長手方向に垂直な粒子-母材界面の厚み (短軸相関距離) を抽出した。具体的には領域 Z_i 毎に無次元化方位依存バリオグラム g_i を計算し、その 2 次元表示 (バリオグラムマップ) を行って、上記の二種類のパラメータを算出した。なお、 g_i は下記のように定義される。

$$g_i(\mathbf{h}, \theta) = E[\{Z_i(\mathbf{r}+\mathbf{h})-Z_i(\mathbf{r})\}^2] / (2E[Z_i^2]-2E[Z_i]^2)$$

ここで $\mathbf{h}=\mathbf{h} \cdot (\cos\theta, \sin\theta)$ 、ただし $0<\theta<\pi$ 、 $E[*]$ は * の期待値である。 g_i の値は上記 (3) -a. の二体相関とは逆に非類似性の程度を表し、十分遠方で構造が無ければ $g_i(\mathbf{h})=1$ (無相関) となるべきものである。

本手法を表面修飾されていない BN 粒子の充填率が 60、70、80% の三種類の試料に対して適用した。これらの試料の熱伝導率は充填率の上昇に対応して増大することが期待されたが、実際には充填率 70% において熱伝導率の向上が阻害されていることが分かっている。図 2.4.1-10(a) は、異方性角の分布をマップとして表記したもので、同図(b) は異方性角の値のヒストグラムを示す。充填率 60、80% の場合には、異方性角 0° 近辺にシャープなピークが現れる一方、充填率 70% の場合には特異的にブロードな分布となっており、上記の熱伝導率の向上が阻害されていることとの相関が示唆される。充填率 70% の試料には図 2.4.1-11 に示すように BN 粒子が数百 μm サイズの渦状の分布を示す領域が観察され、このような構造が異方性角のブロードな分布に反映されていると考えられた。これらのことから、熱伝導率は充填率だけに依存するのではなく、数百 μm サイズのスケールでの分散特性が影響することが明らかとなった。

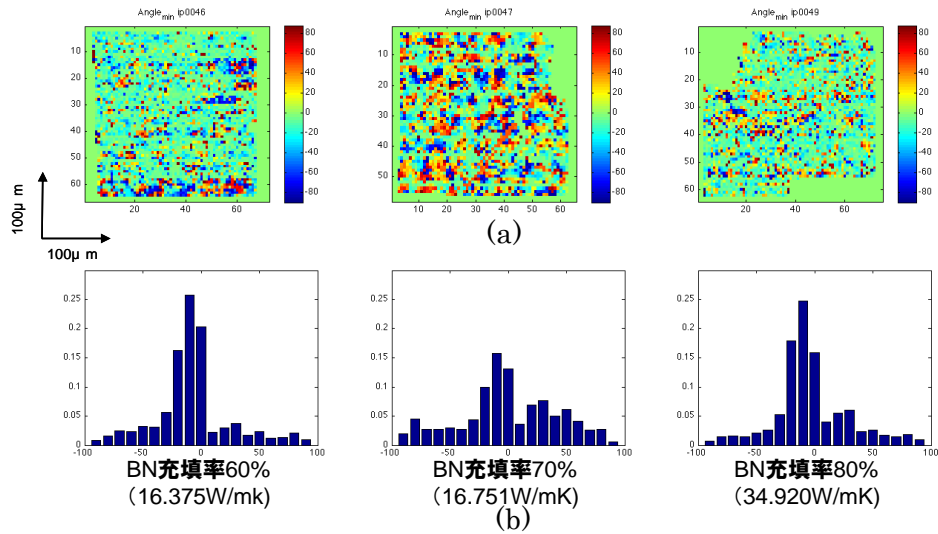


図 2.4.1-10 充填率による異方性角分布の変化

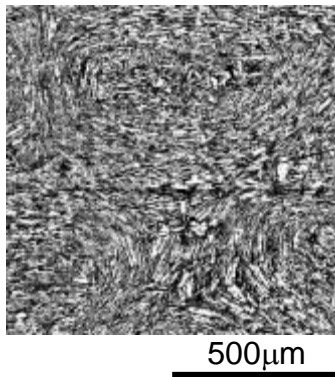


図 2.4.1-11 BN 放熱シート（充填率 70%）における渦構造

次に同じ材料系について粒子表面修飾の効果が異方性角にどのような影響を及ぼし、熱伝導率との間にどのような関係があるかについて充填率 55% から 70% の間で調べた。その結果、表面修飾によって異方性角の分布は、表面修飾のない場合に比べてより狭く最頻値が高いものとなり、流動性が向上して粒子が一定方向に揃いやすくなることが示唆された。これに対応して熱伝導率も表面修飾を行った方が高い値を示し、さらに充填率を高めることで高熱伝導化を図れることが示された。実際に、同一粒子を用いた同じ成形プロセスにおいてより充填率の高い試料を作製したところ、目標値の 40 W/mK を超える熱伝導率 (42.7 W/mK) を得られることが確認された。

表 2.4.1-1 計測・解析手法の開発・高度化に関する成果

項目	目標	成果
材料構造の計測技術構築	相反機能材料の表面・界面、バルク・深さ方向の構造及び状態をナノレベルまでの分解能で複合的・多元的に解明できる計測手法を構築する。	<ul style="list-style-type: none"> ●固体 NMR による粒子表面修飾状態解析のための基本データを整備。 ●陽電子消滅法による 3 次元ナノ空隙分布計測を実現。
計測データの統合解析（材料機能インフォマティクス）	材料構造に関する計測結果と、開発部材の機能評価、相反機能発現・相反機能材料創製過程における評価から得られる分解能、雰囲気などが異なる階層的なデータを統合、情報科学的に処理し、機能発現に関わる経験則などの新しい知識体系として取り出すための手法を開発する。	<ul style="list-style-type: none"> ●機器毎に構造の異なる計測データ統合管理を実現するソフトを開発し、知財登録。 ●材料構造の形態学的特徴を数値化する手法を開発。 ●材料構造と機能との関係解析にヘテロ相関解析を適用し、有効性を確認。

表 2.4.1-2 材料計測・解析による開発支援に関する成果

目標：計測・解析結果を超ハイブリッド材料の設計に反映		
計測・解析手法	対象材料	計測・解析結果と材料開発への貢献内容
固体 NMR	TiO ₂ ナノ粒子（産総研合成モデル試料および集中研、東北大開発材料）	通常の化学合成手法で作成した粒子と超臨界合成粒子の表面修飾状態の違いを解析し、超臨界合成粒子の特徴を明確化。
陽電子消滅法	ZrO ₂ 系光学材料（集中研開発材料）	粒子分散量とナノ空隙の発生状況の関係を明らかにし、ナノ空隙の制御が屈折率向上の大きな因子であることを確認。
材料機能インフォマティクス	BN 系高熱伝導材料（集中研開発材料）	バリオグラムマップ解析により、分散粒子の表面修飾は粒子配列を容易にし、高密度充填による熱伝導率向上が可能であることを実証。

(7) まとめ

計測、解析手法の開発と高度化に関する成果を表 2.4.1-1 に、材料の計測・解析による開発支援を表 2.4.1-2 にまとめる。これらの成果から、開発目標は達成できたものとする。

2.4.2 3次元 TEM を用いた超ハイブリッド材料候補の微細構造評価 (九州大学)

(1) 背景

材料物性は材料内部のナノメートルからサブミクロンスケールの階層的な構造により大きく左右される。有機材料にナノスケールの無機材料を分散させた“ナノハイブリッド”材料は、両成分の長所を相乗的に反映する先端材料の一つとして期待されている材料であり、無機材料のサイズ・分散状態・体積率などによりその物性を制御することが可能である。

一般的にこのようなナノハイブリッド材料を解析するためには透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察が大変有効ではあるが、TEM による微構造解析は装置の構造上ほとんどが 2次元で行われ、分散状態や体積率といった 3次元的な情報を得るのは困難である。構造や組成が単純な材料であれば、これらの 2次元情報から 3次元情報を導出することは容易ではあるが、ナノハイブリッド材料をはじめとする多くの先端材料は複雑な構造を有することから、真の 3次元情報を得る事は不可能である。このため、試料内部の複雑な立体的情報をナノスケールの空間分解能で解析することが可能な手法の確立が望まれていた。

トモグラフィ法の歴史は古く、1917年の Radon による理論的考察[1]や 1963年の Cormack による X線-トモグラフィ法の考察と数学的解析に関する論文に遡る[2]。本研究で用いている TEM と計算機トモグラフィ(CT)法の組み合わせは 1966年の DeRosier と Klug による T4 フェージ鞭毛の螺旋構造の発表に端を発する[3]。当時は電子線照射に起因する損傷の低減手法が確立していなかったことや、画像データを手動で取得していたこと、画像データ情報がアナログであったこと等、実験上の手間や装置上の未発達のために非常に困難が伴っていた。また、再構築のためのコンピュータ処理速度が遅いことや、膨大な量のデータを保存するための記憶媒体の欠如等の問題があり、実用的な手法として TEM-CT を行うことはほぼ不可能であった。1988年には Spontak による高分子材料の分野では最初の論文が[4]、また、2000年には Koster による無機・金属材料の分野での最初の論文が発表され[5]、その後応用例が増加しつつある。近年では、TEM-CT 法により様々な材料の形態や内部構造をナノスケールの空間分解能で 3次元観察をすることが可能となり、新しい顕微鏡法の一つとして発展しつつある。

TEM-CT 法は試料を高角度(60°~90°)に傾斜しながら、連続的に 2次元 TEM 像や 2次元走査型 TEM (STEM) 像を取得し、一連の連続傾斜像からその試料内部の 3次元情報を再構築する手法である(図 2.4.2-1)。プロセスとして、①(S)TEM を使用する連続傾斜像取得のプロセスと、②取得画像から 3次元に再構築するプロセスに二分される[6]。

再構築像の分解能と像質は連続傾斜像の分解能と情報量の密度に依存する。角度刻みが僅かであれば僅かであるほど、また傾斜角度範囲が大きければ大きいほど、より多くの情報を元に再構築像を得ることが可能となる(図 2.4.2-2)。

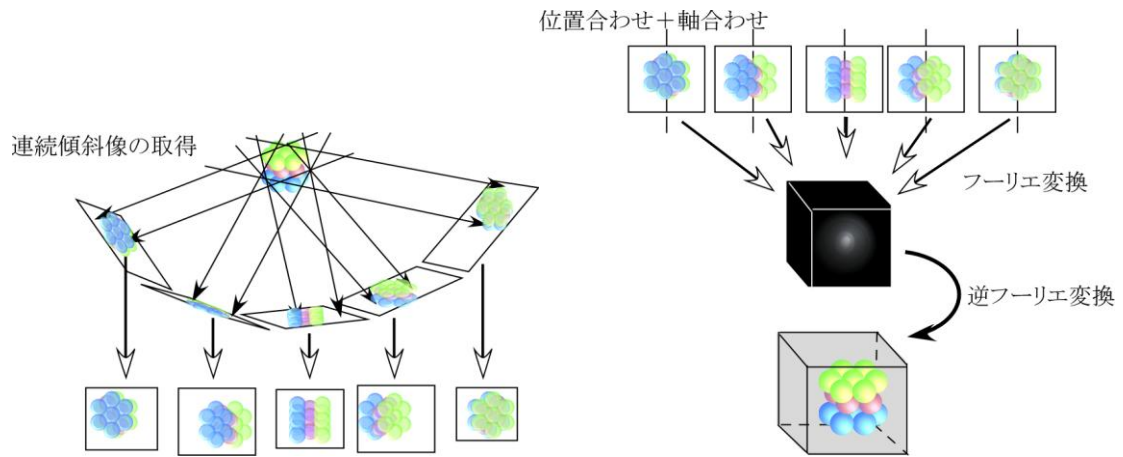


図 2.4.2-1 TEM-CT 法のデータ取得から 3 次元情報が得られるまで

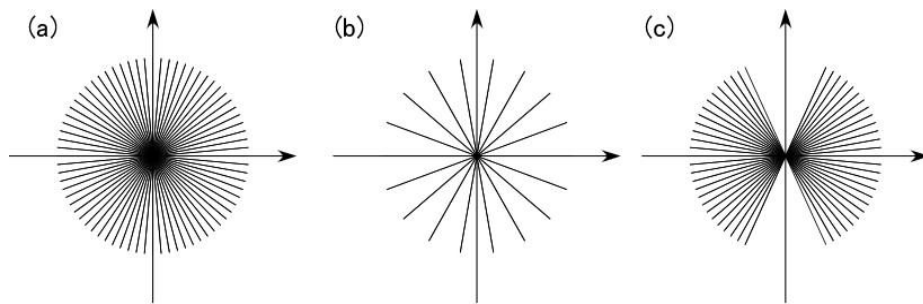


図 2.4.2-2 サンプリング間隔の違いによるフーリエ空間での情報量の密度差。
(a)5 度刻み、360 度、(b)20 度刻み、360 度、(c)5 度刻み、±70° まで

逆投影 (BP) 法を用い、±90° の傾斜をかけた場合、再構築像の分解能 d は投影回数 N とその観察対象の体積 D に大きく依存し、式 2.4.2-1 で与えられる [7]。

$$d = \frac{\pi D}{N} \quad \text{式 2.4.2-1}$$

しかし、実際は試料の形状や装置の限界のため、殆どの場合において ±90° の傾斜が困難であり、その場合の空間分解能 d_z は式 2.4.2-2 で与えられる [8]。

$$d_z = d_y \times \sqrt{\frac{\alpha_{\max} + \cos \alpha_{\max} \sin \alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \cos \alpha_{\max} \sin \alpha_{\max}}} \quad \text{式 2.4.2-2}$$

投影像が試料ステージの傾斜角の制限の結果、ある角度範囲にわたって欠落している場合、フーリエ空間中ではこの方向の情報不足の状態となる (図 2.4.2-2)。

最近では円柱状に試料を加工し、試料を 360° 回転させる手法等も編み出されていることから [9]、本研究においてはフォーカスイオンビーム (FIB) 法により円柱上に試料を加工し、試料傾斜角度の上限を考慮して角度範囲が -70° から +70° までより大きな角度範囲で 1-2° 刻みでデータを取得し、連続傾斜像の取得を行った。

(2) 成果

有機・無機ナノハイブリッド材料は有機材料と無機材料を組み合わせることによって両者の長所を兼備し、また相互の短所を補完する新素材である。特に有機材料として光学用透明樹脂、無機材料として高屈折材料であるジルコニアナノ粒子を用いることにより、加工成形性に優れた高透明、高屈折率かつ屈折率の波長依存性が低い、ジルコニアナノ粒子分散ナノハイブリッド透明材料の作製に成功している。

ナノ粒子の微細化技術の進歩に伴い、薄膜材料（厚み数百 nm から数 μm ）のみに留まらず、バルク材料（数十から数百 μm 以上）への応用も検討されはじめている。バルク材料として高透明性を維持するためには、ハイブリッド材料中のナノ粒子をより均一に分散させることが求められている。僅かな分散状態の差が透明性に大きく影響することから、分散状態の正確な把握が材料設計上、重要な課題である。

本研究では、シングルナノメートルサイズのジルコニア粒子をエポキシ樹脂に分散させた透明ハイブリッド材料を合成し、その透明性と粒子分散状態の相関を評価することを目的として、3次元電子線トモグラフィ法を用いた粒子分散状態の解析を行った。TEM-CT 法によるナノハイブリッド材料の解析については、既に笹倉ら[12]や川瀬ら[13]によって報告されているが、本研究の特徴として、有機材料中のナノ粒子の3次元分散情報をより正確に得るための手段として、原子番号コントラストを得ることが可能な環状型暗視野検出器を備えた STEM-CT 法を用いた。

シラン化合物により表面修飾した、1次粒子径が 3nm、5nm のジルコニアナノ粒子の有機溶媒分散液、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（三菱化学(株) jER828）、酸無水物硬化剤（日立化成(株) HN5500）および硬化促進剤（(株)サンアプロ U-CAT5003）を配合し、エバポレータで有機溶媒を留去した後、加熱硬化して3種類のナノハイブリッド材料を得た。得られたナノハイブリッド材料は、粒子・表面修飾・充填率などの条件によって異なる透明性を示した（図 2.4.2-3、(a), (b), (c)）。

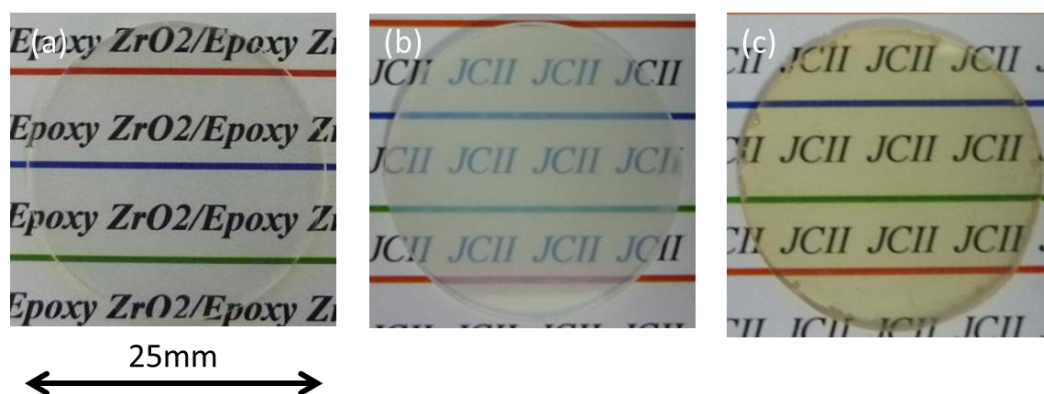


図 2.4.2-3 それぞれ光学的特性の異なるバルク材料（スケールは同一）。

一方、STEM トモグラフィ法による観察は、それぞれのハイブリッド材料を FIB により約 $100\text{nm}\phi$ の円柱形状に加工したものを観察試料として、円柱を回転軸として $+70^\circ$ から -70° まで 2° ステップで傾斜させて計 71 枚の STEM 像を撮影し、これらの像から 3次元像を再構築することで、ナノハイブリッド材料中の粒子分散状態を立体的に

可視化した（図 2.4.2-4）。

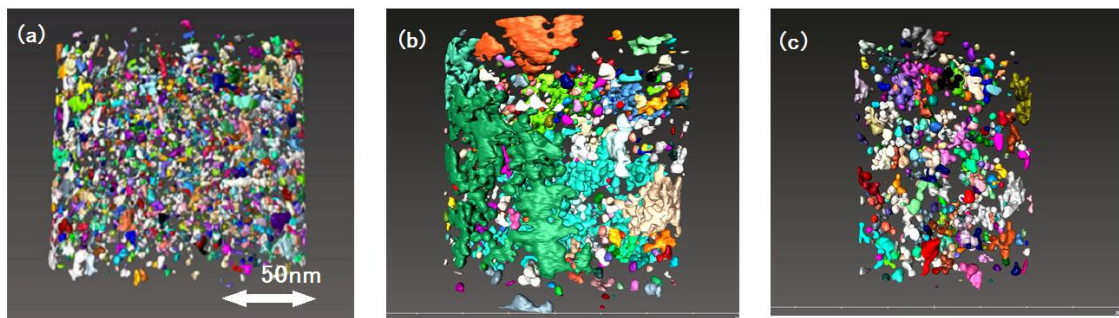
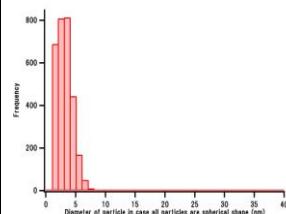
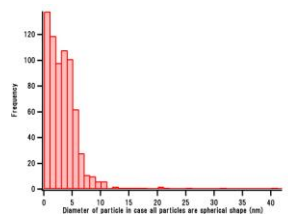
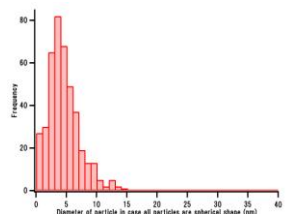
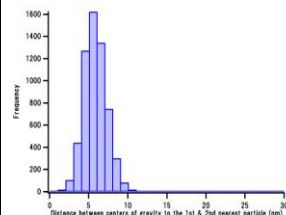
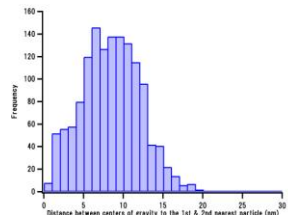
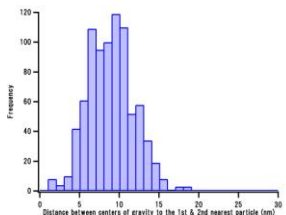


図 2.4.2-4 バルク材料中におけるジルコニアナノ粒子の 3 次元分散状態（スケールは同一）。

さらに、3次元画像データのコンピュータ解析に基づき、ハイブリッド材料中の粒度分布や粒子同士の重心間距離の算出も行った結果、ジルコニア粒子をエポキシ樹脂に分散させた透明ハイブリッド材料の透明性と粒子分散状態の相関は表 2.4.2-1 のようになることが判明した。

表 2.4.2-1 光学特性と 3 次元データの相関

		(a)	(b)	(c)
ジルコニアの一次粒径		3nm	5nm	5nm
サンプル特性	外観	透明	白濁	透明
	透過率 (700nm)	91%	78%	89%
3次元データ解析の結果	分散状態 (各粒子体積から真球仮定で計算した場合の粒子径分布)	良好 	凝集あり 	良好 
	重心間距離 (第一および第二近接粒子)	分布小 	分布大 	分布小 

従来、透過型電子顕微鏡により大まかな情報のみによる光学特性への影響が論じられていたが、STEM-CT法を用い、立体的ナノ情報を得ることにより、情報が錯綜していたハイブリッド有機・無機材料へ大きな指針を示すことが可能となった。

STEM-CT 法は材料の 3 次元情報をナノスケールで得ることが可能な手法であり、原子レベルでの 3 次元情報が得られる 3 次元アトムプローブ法とミクロンスケールでの 3 次元情報が得られる X 線トモグラフィ法の間を埋める手法として、今後が期待される手法である。

[索引]

- [1] Cormack, M.: *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 2722
- [2] Radon, J.K.A.: *Math.-Phys.*, **69** (1917) 262
- [3] Hounsfield, G. N.: *British J. Radiology*, **46** (1972) 1016
- [4] Spontak, R. J., Williams, M. C., Agard, D. A.: *Polymer*, **29** (1988) 387
- [5] Koster, A. J., Ziese, U., Verkleij, A. J., Janssen, A. H., and de Jong, K. P.: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 9368
- [6] Hayes, T.L. SEM-1980 1, 1 (Ed. O. Johari), SEM Inc., AMF O'Hare, Illinois (1980).
- [7] Crowther, R. A. DeRosier, D. J., and Klug, *Proc. R. Soc. Lond.* 317 (1970) 319.
- [8] Radermacher, M, *J. Electron Microsc. Tech.* 9 (1988) 359.
- [9] Kawase, N., Kato, M., Nishioka, H., Jinnai, H., *Ultramicroscopy*, 107 (2007) 8
- [10] Tong, J., Arslan, I., Midgley, P. A., *J. Struc. Bio.* 153 (2006) 55.
- [11] Gilbert, P. F. C, *Proc. R. Soc. Lond. B* 182 (1972) 89.
- [12] 笹倉英史, 山口由岐夫, *機能材料*, 25 (2005) 5
- [13] 川瀬昇, 加藤光郎, 陣内浩司, *まてりあ*, 45 (2006) 859

2.5 ①超ハイブリッド材料創製技術開発（化学研究評価機構）

2.5.1 電気・電子材料分野（パワーデバイス材料周辺技術）

2.5.1.1 次世代型放熱シートの開発

（1）目標の達成度

絶縁性／加工性と高熱伝導性のトレードオフ関係を解消し、目標値を達成するためには、マトリクス樹脂中に熱伝導パス構造を形成し、粒子を高充填化する技術開発が必要である。

高い熱伝導率を実現するための最適な構造を計算により求めたものを図 2.5.1.1-1 に示す。従来の熱伝導材料の構造は、熱伝導フィラーを樹脂中に分散させたものであるが、60W/mK の熱伝導性を示すフィラーを 50vol% 添加した場合においても、その熱伝導率はせいぜい 5W/mK 程度であることがわかる。一方、パス構造を形成すると、60W/mK の熱伝導性を示すフィラーを用いた場合、45vol% で中間目標値の 30W/mK に達する。このように熱伝導パス構造は、高い熱伝導率を達成するためには極めて適した構造であることがわかる。また、最終目標値である 40W/mK を達成するためには、フィラーの更なる高充填化に加えて、高い熱伝導性を有するフィラーの適用が有望である。例えば 100W/mK の熱伝導性を有するフィラーを用いると、35～40vol% という低い充填率で目標の 40W/mK を達成できることがわかる。

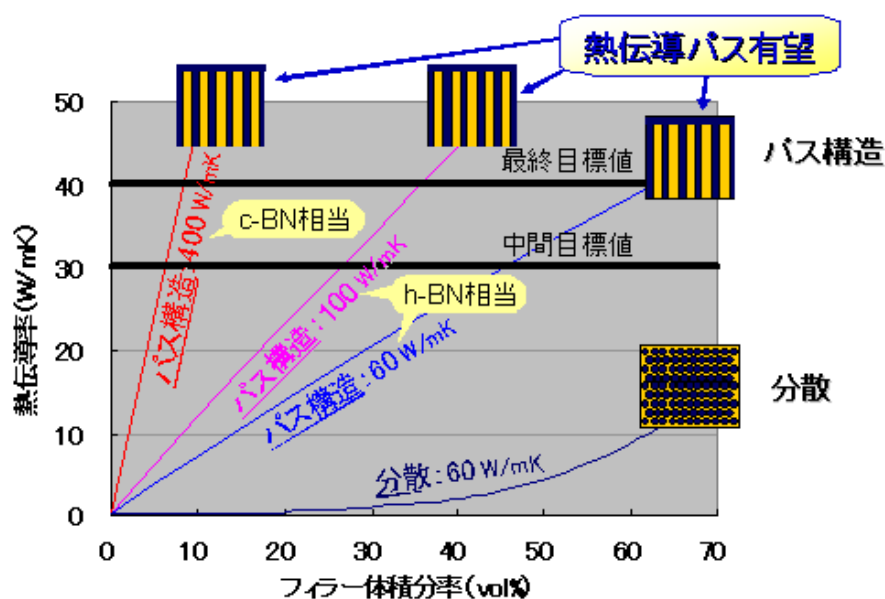


図 2.5.1.1-1 パス構造と熱伝導率

上記の予測を踏まえて、本研究において目標を達成するための具体的な方法として当社が設定した課題は、下記のとおりである。

- 1) 熱伝導パス形成技術
 - 粒子偏在化技術
 - 相分離構造制御技術

2) 粒子間熱伝導の高速化技術

In-situ 表面修飾ナノ粒子合成技術

3) 有機マトリックスの高熱化技術

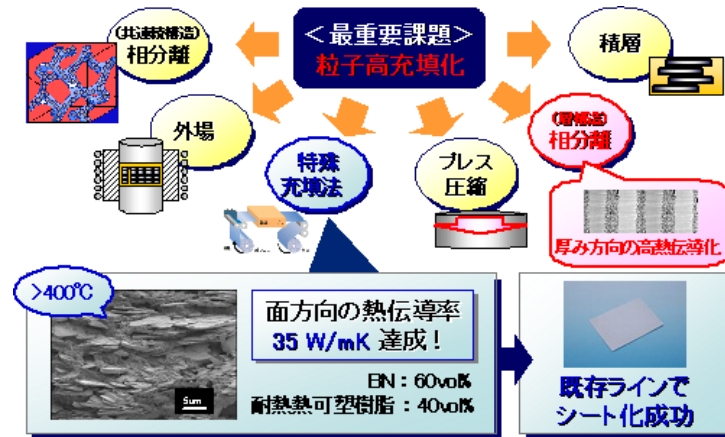


図 2.5.1.1-2 フィラーの高充填化

以上のような絶縁性／加工性と高熱伝導性のトレードオフ関係を解消する技術開発を行った結果を表 2.5.1.1-1 に示す。熱伝導率は、高熱伝導粒子を高充填化し、さらに面方向に配列することで目標値を達成することができた。耐熱性の評価は、 $400^{\circ}\text{C} \times 10\text{sec}$ 前後での熱伝導率がほとんど変化しないことで確認した。また、5wt%加熱減量温度が 400°C 以上であることも確認できた。絶縁破壊電圧は、シート中のボイドを極力低減するためにプロセス条件を設定した結果、 50kV/mm 以上という高い性能を実現した。成形性に関しては、BN が破壊しないプロセスで弊社内で所有しているフィラー充填系の成形技術を応用することにより達成することができた。

以上のように、すべての最終目標を達成することができた。

このように、本プロジェクトにおける成果としては、高熱伝導性と絶縁性、成形性を両立することが可能となったことである。これにより、適用できるアプリケーションの幅が広がったと言える。

表 2.5.1.1-1 目標の達成状況

検討項目	最終目標	達成状況		
熱伝導率	≥40W/mK	面方向 40W/mK	・高充填化 70vol%で達成	達成
耐熱性	≥400°C	・400°C×10sec前後での熱伝導率保持率 95%以上 ・5wt%加熱減量温度 400°C以上	・高充填化で達成	達成
絶縁破壊電圧	≥50kV/mm	50kV/mm (0.2mm厚シート)	・プロセス制御によるポイド抑制で達成	達成
成形性	易成形性	易成形性	・自社所有技術によるプロセス適用により達成	達成

(2) 成果の意義

前項に示したように、目標を達成するために、熱伝導パス構造の形成と粒子間熱伝導の高速化を中心に検討した。その成果として、面方向への高い熱伝導性を持つシート材料を得ることができた。現在市場で上市されている熱伝導シートの多くは、厚さ方向の熱伝導性を持つものである。これらが主に使用されている発熱体からヒートシンクへの熱伝導いわゆる TIM シートだけでなく、モバイル機器等薄型化小型化に伴い、ヒートシンクを入れるスペースがなくなってくることから面方向へ熱を移動させる用途が増えてくると考えている。その場合、本プロジェクト内で開発した特に面方向に熱伝導性が高い材料が有効になる用途が増えてくると考えている。

粒子の高熱伝導化とともに、粒子表面に官能基を導入するプロセス技術も活用した。まずは、in-situ 表面修飾可能な粒子の合成に成功した。今回は、アスペクト比の大きな窒化ホウ素粒子を合成したが、この手法は他の粒子にも応用可能なものである。

我々は面方向への高熱伝導化に特化して検討を進めてきた。高熱伝導化の手法としては、熱伝導性の高い粒子を高充填化することは必須であるが、さらに粒子間の熱伝導を高速化させるため、粒子間を共有結合でつなぐ方法が最適と考えられる。そのために、超臨界水熱合成法を取り入れることができたことは有用である。

昨今のモバイル機器の高性能化・小型化に伴い、熱設計の重要性が高まっている。従来の放熱だけでなく、積極的に熱を別の場所に移動させることで、熱のコントロールの許容範囲が広がり、デバイスの長寿命化にもつながると考えられる。今回の成果は、この部分への適用が可能である。

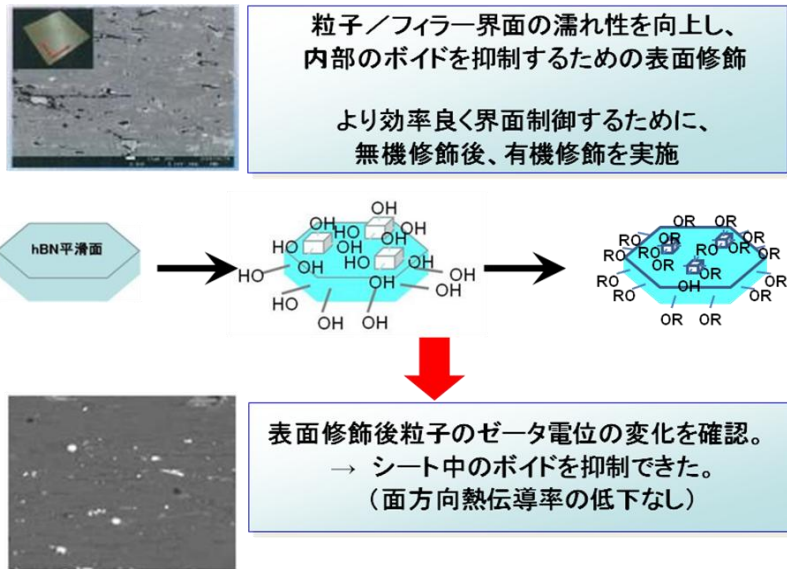


図 2.5.1.1-3 フィラーの高充填化

窒化硼素粒子の平滑面にはその構造上官能基がほとんどないため、通常用いられる表面処理では、窒化ホウ素の端部のみの処理となり、シート特性への影響度があまり大きくない。我々は、表面処理の効果をより有効活用するために、窒化ホウ素の平滑面に官能基を導入するための検討を行った。この方法をより効率的に行うために、超臨界水熱合成方法により窒化ホウ素を合成し、in-situ で表面処理を行うことを検討した。そのために、本プロジェクトで確立されてきた水熱合成法を活用して検討を行った。まず、窒化硼素表面で酸化金属粒子を形成させた。次に、マトリックス樹脂との相溶性を上げるために、有機材料を処理した。このように無機材料+有機材料で表面処理した窒化硼素粒子を用いて、マトリックス樹脂に充填し、シートを作成したところ、界面抵抗が高くなる懸念があったが、ほとんど変化はなかった。官能基を持たない無機材料に、無機材料で官能基を導入したのち、マトリックス樹脂に充填することで、樹脂／粒子界面のぬれ性が向上し、材料中のボイド低減することが可能となり、結果として絶縁性が向上するという結果が得られた。前述のように表面の官能基の少ない窒化ホウ素への無機修飾と有機修飾を組み合わせる方法は、これまでに検討された例はない。超臨界水熱法を用いた表面修飾は、他の粒子にも応用が充分考えられる。

2.5.1.2 高熱伝導絶縁シート材料の開発

近年、電力輸送・変換、産業用電力装置、鉄道・自動車、家電製品の大幅な高効率（低消費電力）化、小型化、高性能化等の要求から、使用電圧・電流密度の上昇が求められ、それに伴い、電気・電子機器、部品の構成部材の放熱性・耐熱性・絶縁性の向上が必須となっている。特に、図 2.5.1.2-1 に示す通り、多くの分野でインバータをはじめとする電力変換機器の普及が本格化しており、そこで用いられるパワーデバイスの性能向上、コスト低減の要求は高まるばかりである。従って、多様な成形性やコスト面において優位性を持つ樹脂複合材料のイノベーションは非常に重要な課題である。

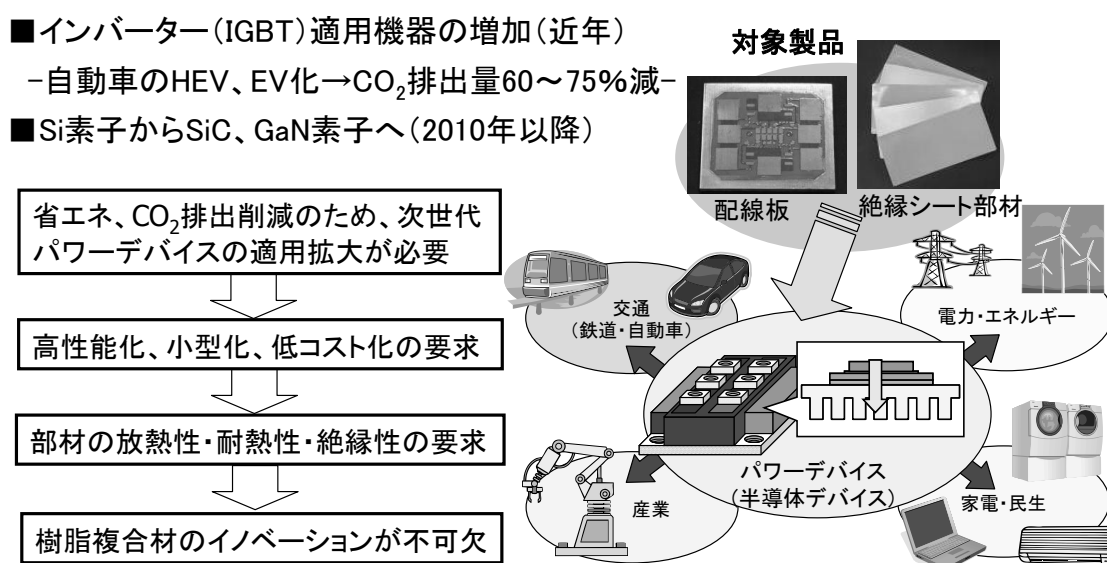


図 2.5.1.2-1 材料開発の必要性と適用対象

有機・無機複合材料、特に電気・電子機器用の絶縁部材としての複合材料は、耐熱性、柔軟性、接着性を有する樹脂に絶縁性の無機フィラーを充填したものが想定される。本研究では、特に熱伝導性と絶縁性に着目した材料設計の視点から検討を進めた。

フィラー、樹脂（マトリックス）、いずれの構成材の熱伝導率を高めることによって、複合材の熱伝導率を向上させることができる。例えば、樹脂の高熱伝導化のアプローチとして、ナノレベルで高次構造を制御した高熱伝導エポキシ樹脂の開発も行なわれている^{1,2)}。一方、高熱伝導性フィラーとして最も一般的に用いられているのはアルミナ（特に α -Al₂O₃）であるが、熱伝導性向上の観点から今後応用が期待されているのが、更に高い熱伝導率を有する窒化アルミニウム（AlN）、六方晶窒化ホウ素（h-BN）等の窒化物系材料である。これらの高熱伝導性樹脂、高熱伝導性フィラーを活用することが、今後の高熱伝導複合材料の開発の鍵を握ると考える。

ところで、実際の複合材中には異種材料の界面が存在するので、熱伝導性向上においても、絶縁性向上においても有機・無機界面の寄与を考慮する必要がある。樹脂及びフィラーの熱伝導性を高めると相対的に界面熱抵抗の寄与は大きくなり、これを如何に把握し低減するかがその次の課題となる。しかし、そのような観点での有機・無

機界面熱抵抗に着目した研究例は多くない。例えば、機械的に押し付けられた各種バルクポリマーと金属の間の接触熱抵抗についての測定結果は $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{m}^2\text{K/W}$ と比較的大きな値を示す^{3, 4)}一方、c-c 共有結合を介したポリマー（ポリエチレン）とダイヤモンドの界面モデルによる分子動力学計算では、 $1.1 \sim 1.5 \times 10^{-9} \text{m}^2\text{K/W}$ と非常に小さな熱抵抗が予測されている⁵⁾。複合材中の有機・無機界面は、両者の何れとも異なり、その中間の熱抵抗を有すると予測できるが、これまでのところ定量的には把握できていない。本研究では、この界面熱抵抗の実測評価とその寄与の予測を試みた。

また、複合材料中の有機・無機界面の状態は、絶縁性にも大きな影響を及ぼす。一般的には、複合材内中の空気層（ボイド）が絶縁破壊の起点となる場合が多く、複合材の絶縁特性を改善する上では、有機・無機界面におけるボイド形成を抑制することが必要である。

平板モデル試料を用いた有機・無機界面熱抵抗の評価結果を示す。熱伝導率が既知のセラミックス基板と樹脂の積層体を作製し、試料板面の直角方向に定常的な熱流を与え、試料上下面間の温度差を測定することにより試料の熱抵抗を測定した。測定した熱抵抗値から各層のバルク熱抵抗の合計を差し引くことにより界面熱抵抗を算定することができる。熱抵抗測定系と試料の模式図、及び測定結果を図 2.5.1.2-2 に示す。

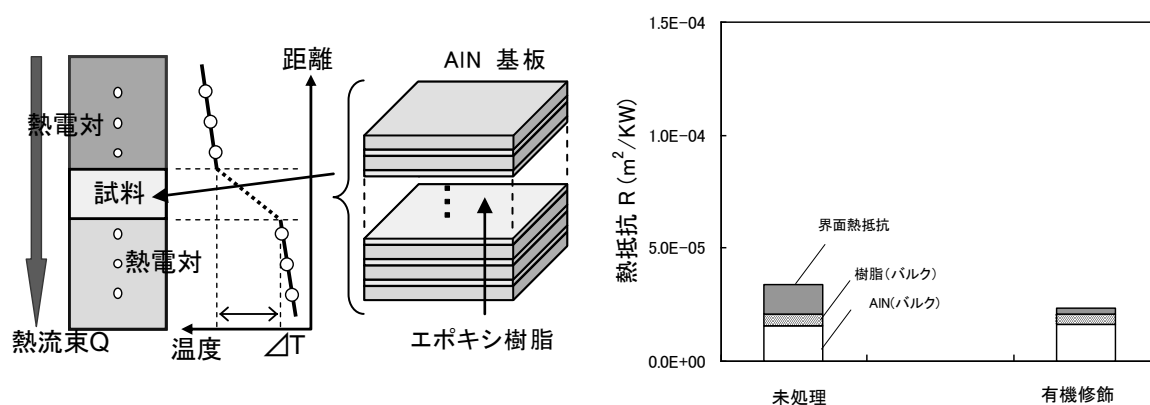


図 2.5.1.2-2 熱抵抗測定系、試料構成、及び測定結果

界面熱抵抗の寄与によると思われる熱抵抗成分を算出した結果、1 界面あたり $10^{-6} \text{m}^2\text{K/W}$ のオーダーであることがわかった。また、その界面熱抵抗は、有機修飾により低減できることもわかり、超ハイブリッド材料開発における有機・無機界面制御の重要性が示唆された。

次に、内部構造（フィラー配列構造）の異なる有機・無機複合材料について、粒子配向と熱伝導性、絶縁性の相関を検討した。検討に用いた複合材モデルの内部構造を、断面組織の模式図で示す（図 2.5.1.2-3）。Type II（面内配向モデル）と Type III（縦配向モデル）の断面組織（絶縁破壊後）及び絶縁破壊電界の評価結果を図 2.5.1.2-4 に示す。結果は、BN 平板状粒子が電界に平行に配列している（縦配向試料の場合、試料内のボイドを起点とする放電による破壊が、BN 粒子と樹脂の界面に沿って電界方向にそのまま進展し易く、BN 平板状粒子が電界に垂直に配列している（面内配向試料の場合）場合は板状の BN 粒子が放電破壊の進展を抑制することが示唆される。BN 粒子を含む複

合材料では、その熱伝導特性のみならず、絶縁特性に関しても、粒子の配向方向との関係を考慮した材料設計が必要である。

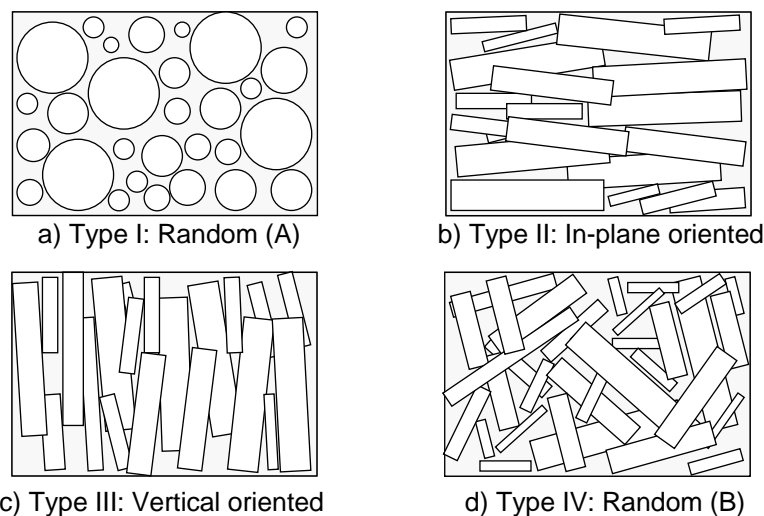


図 2.5.1.2-3 複合材（モデル）の内部構造（断面組織の模式図）

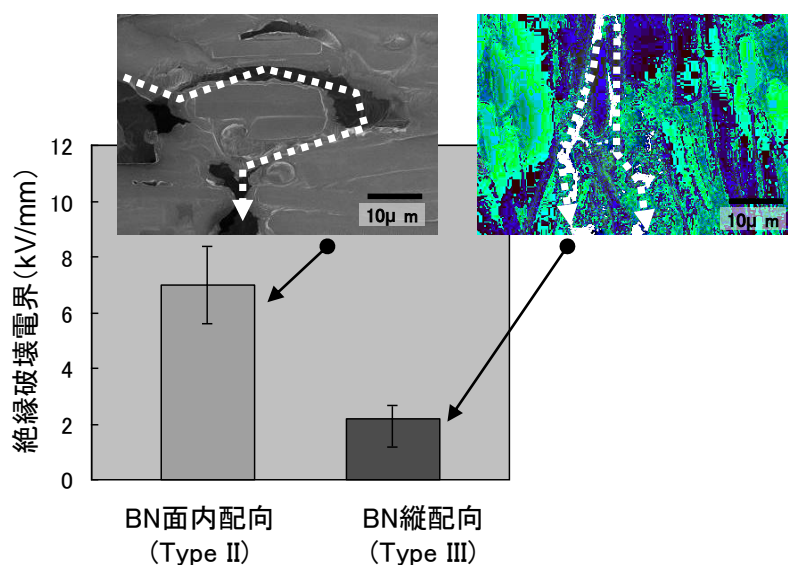


図 2.5.1.2-4 複合材（モデルサンプル）の断面組織（絶縁破壊後）及び絶縁特性

BN 複合材（モデルサンプル）の熱伝導異方性の評価結果を図 2.5.1.2-5 に示す。BN 縦配向試料（Type III）は試料厚さ方向の熱伝導率に優れ、BN 面内配向試料（Type II）は試料面内方向の熱伝導率に優れるが、その異方性は大きい。一方、ランダム配向試料（Type IV）は、異方性が前者ほど小さくなく中間的な熱伝導率を示している。以上の結果より、材料の要求特性に応じて（熱伝導性と絶縁性に関する）材料設計が可能であることがわかる。

続いて、超臨界水熱処理を用いた BN 粒子表面の改質による、有機・無機界面制御と複合材の特性改善検討の結果を示す。未処理 BN と超臨界水熱処理 BN を用いて作製した複合材（Type IV）の絶縁破壊電界測定結果を図 2.5.1.2-6 に示す。絶縁破壊電界は

水熱処理 BN を用いた試料の方が高い値を示した。両者の断面組織を比較すると、未処理 BN 品では、より多くの有機・無機界面ボイドの存在が確認され、これは、有機・無機界面親和性の変化により試料内部のマクロボイドの発生が抑制された結果と推察する。

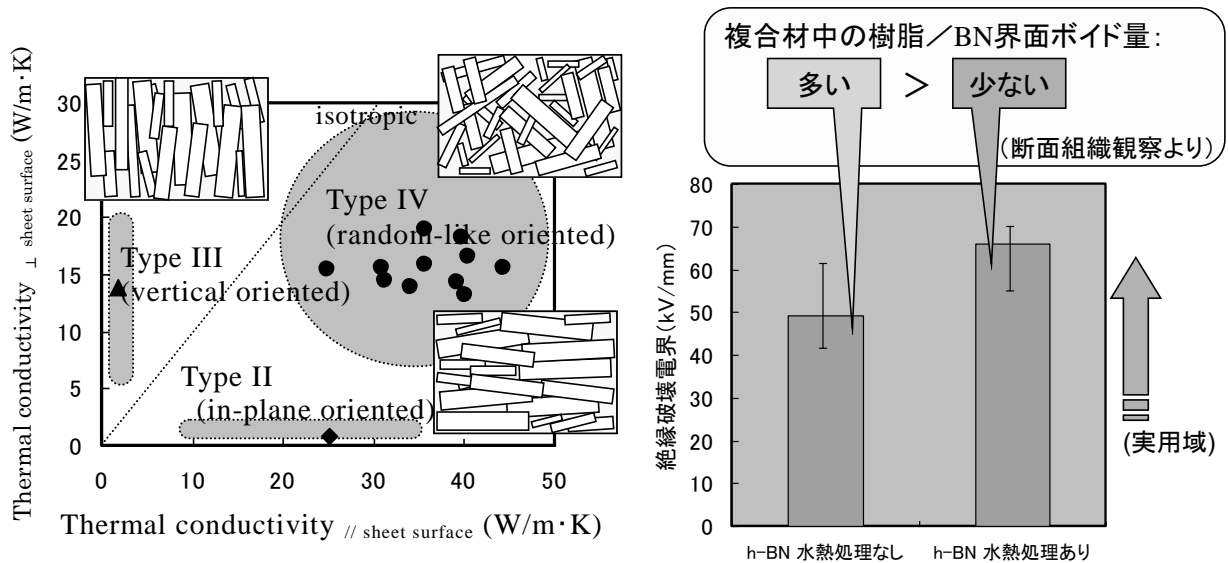


図 2.5.1.2-5 BN 複合材の熱伝導異方性

図 2.5.1.2-6 BN 水熱処理の有無による絶縁特性の比較

上記の成果を踏まえ、更に高熱伝導エポキシ樹脂を適用し、マトリックス及び作製プロセスの改良を図った。高い熱伝導性（等方性、熱伝導率 $> 40 \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）、絶縁性（絶縁破壊電界 $> 50 \text{kV}/\text{mm}$ ）、耐熱性（ $> 400^\circ\text{C}$ ）を示し、優れたポテンシャルを有する超ハイブリッド材料を開発することができた。

参考文献

- 1) C. Farren, M. Akatsuka, Y. Takezawa and Y. Itoh: Polymer **42**, 1507 (2001).
- 2) M. Akatsuka and Y. Takezawa: J. Appl. Polym. Sci. **89**, 2464 (2003).
- 3) E. E. Marotta and L. S. Fletcher: J. Thermophys. Heat Transfer **10**, 334 (1996).
- 4) J. J. Fuller and E. E. Marotta: J. Thermophys. Heat Transfer **15**, 228 (2001).
- 5) B. Ni, T. Watanabe and S. R. Phillpot: J. Phys. Condens. Matter **21**, 084219 (2009).

2.5.1.3 熱伝導性に優れた新規窒化ホウ素材料の開発

近年電子機器の普及に伴い、家電製品をはじめ、環境（エネルギー）、輸送（自動車）等の多くの産業分野において電子部品が使用されるようになってきた。そのような中、半導体素子の高集積化や高性能化による発熱量の上昇と並んで、製品の小型化、薄型化が進み、発熱密度(単位体積当たりの発熱量)が増加し、熱対策が大きな課題となっている。熱対策とは、半導体素子から発生した熱に対して熱伝導性材料を用いることで、筐体等の放冷材に伝熱させ、素子温度を下げることを言い、製品のパフォーマンスを決定する大きな因子となり、絶縁且つ高い放熱性を有する材料が強く求められている。

従来より高熱伝導性及び絶縁性を示す高熱伝導材料としてセラミックス板が挙げられるが、非常に高温で成形しなければならないため、高コスト、加工性が悪いといった問題点があった。

また絶縁性を有する有機樹脂と無機粒子との高熱伝導複合材料の開発はこれまで多くの検討がなされてきている。その技術の多くは絶縁性を有する高熱伝導度な無機粒子を樹脂中に高充填するというものであった。しかし、従来技術による複合材料では、無機粒子の熱伝導特性を十分に反映した高熱伝導化が達成出来ていなかった。

そこで、本プロジェクトでは図 2.5.1.3-1 に示すようなパワーデバイスから発生する熱を効率良く、放冷材（ヒートシンク）へ伝えるパワーデバイス周辺材料（放熱シート・基板）として、セラミックスの代替となる特性を示す有機・無機ハイブリッド材料の目標値を熱伝導率 40W/mK、絶縁強度 50kV/mm、耐熱性 400℃とした。また、加工性としては既存の複合材料と同等の加工性を目標とした。

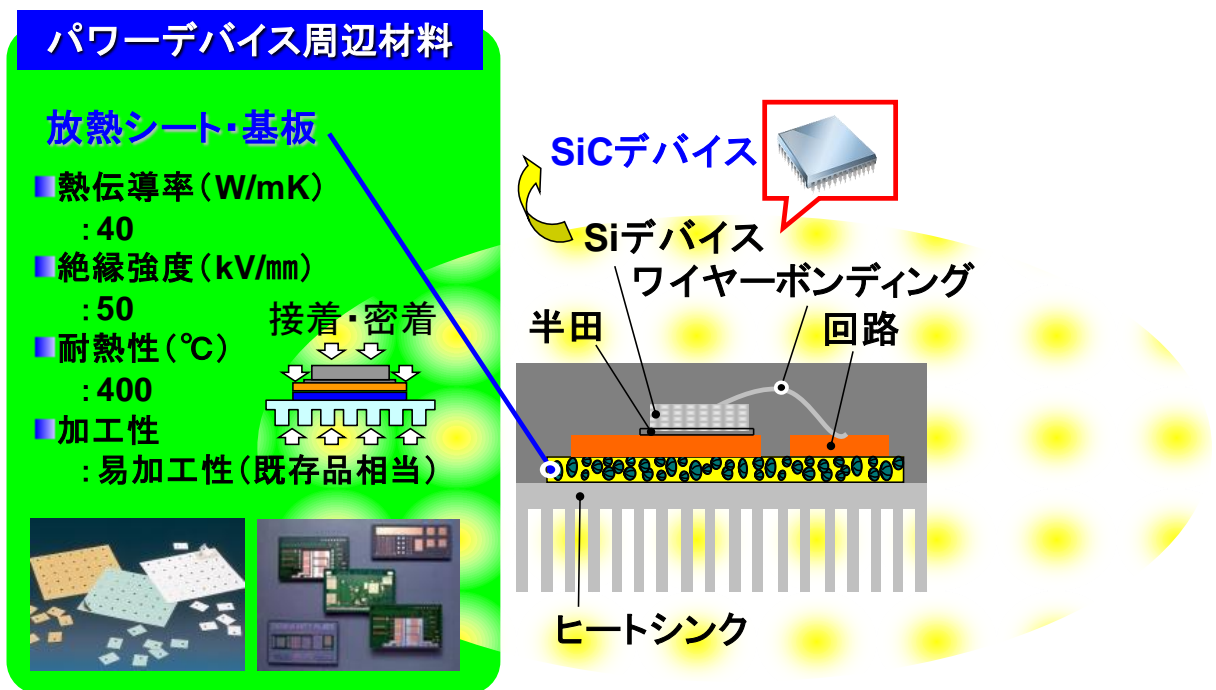


図 2.5.1.3-1 開発の背景と目標値

そこで、図 2.5.1.3-1 に示す目標値を達成するため、図 2.5.1.3-2 に有機・無機ハイブリッド材料の開発コンセプトを示した。図 2.5.1.3-2 は等方性の球状粒子と異方性を示す板状の粒子を用いた際の熱伝導シミュレーションを行った結果である。

等方的な球状粒子を用いた複合材料の熱伝導率の予測式として下記式(1)が提案されている。

$$1-\phi = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3} \quad \text{式(1)}$$

式(1)中の記号は、 λ_c ：複合材料の熱伝導率、 λ_f ：無機粒子の熱伝導率、 λ_m ：マトリックス樹脂の熱伝導率、 ϕ ：無機粒子の体積充填量をそれぞれ示す。

板状粒子を用いた複合材料の熱伝導率について、その配向方向による予測式図 2.5.1.3-2 の(2)、(3)が提案されている。式(3)中の記号は、 x ：1/無機粒子のアスペクト比 ($As=a/c$) を示す。得られた予測式(2)の結果を図 1 に示す。式(1)及び(2)、(3)に、 $\lambda_f=150\text{W/mK}$ 、 $\lambda_m=0.2\text{W/mK}$ 、 $x=1/40$ を用いた。

図 2.5.1.3-2 の結果より、有機・無機複合材料の熱伝導率において、板状の粒子を熱流と同じ方向へ縦配向させることが熱伝導率の向上に大きく寄与することを確認した。また等方性粒子を用いた場合と比べ、フィラー体積%が少量でも高熱伝導化を発現できることがわかった。

したがって、この熱伝導シミュレーションの結果から熱伝導率 150W/mK を示すアスペクト比が 40 である板状の熱伝導性フィラーを用い、さらに縦方向へ配向させ 80vol% 有機樹脂へ充填することで、目標となる熱伝導率 40W/mK を達成できることを予測した。

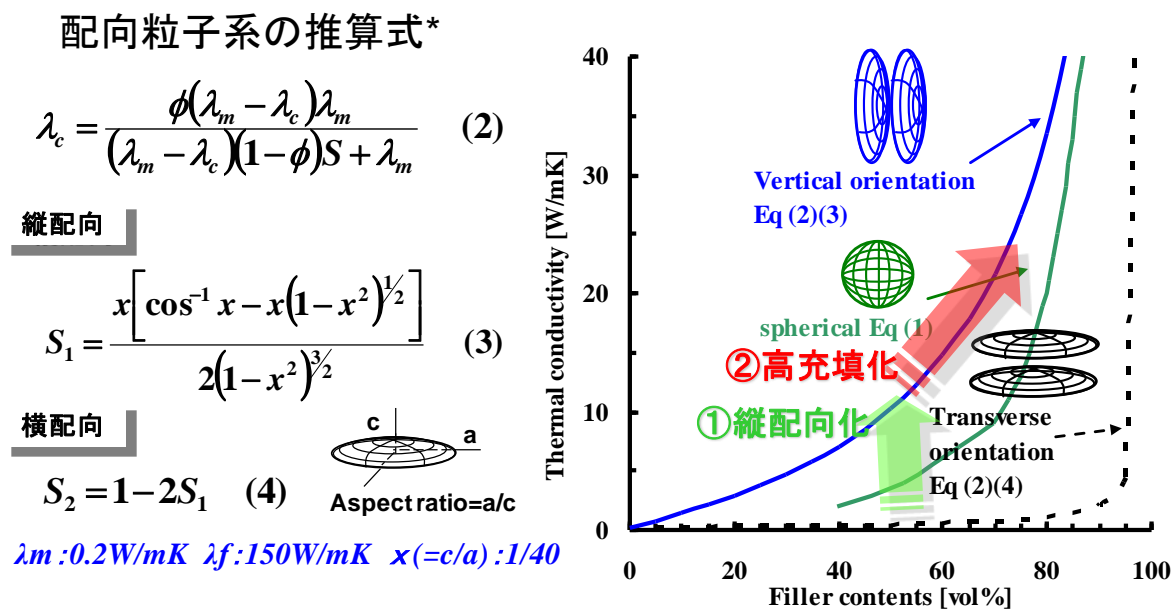
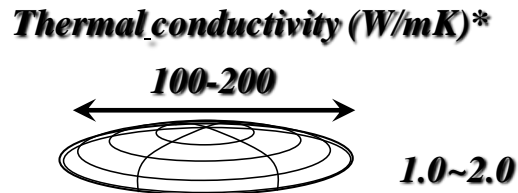
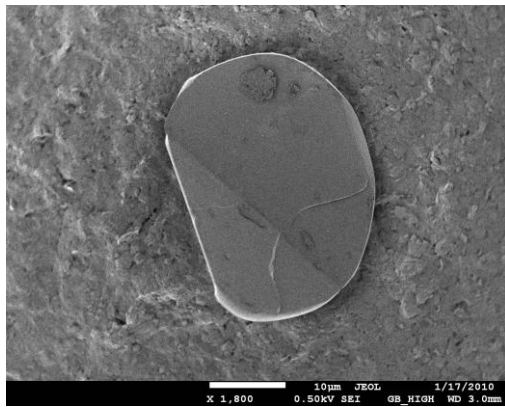


図 2.5.1.3-2 開発コンセプト

本検討で使用する熱伝導性フィラーには、絶縁性を示し、板状である無機粒子としてアルミナや窒化ホウ素が挙げられ、その中でも高熱伝導を示す粒子として、六方晶

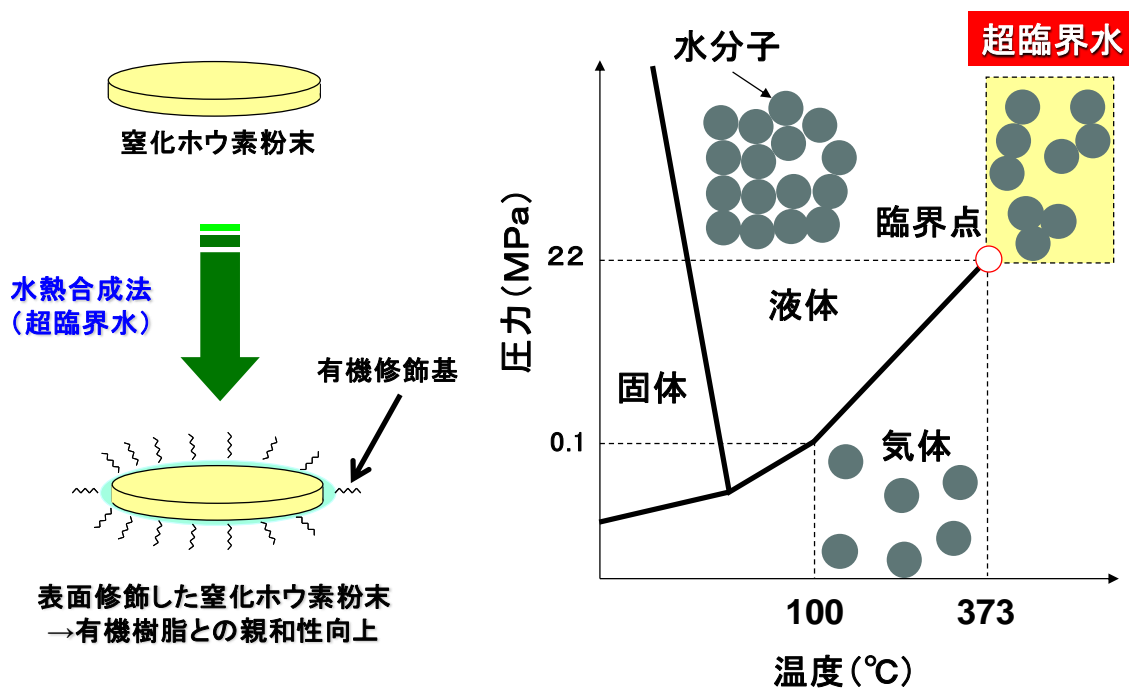
窒化ホウ素粒子を検討に用いることとした。六方晶窒化ホウ素粒子は図 2.5.1.3-3 に示すような面内方向の熱伝導率が 100~200W/mK を示し、シミュレーションに用いた熱伝導率 150W/mK を満たす粒子であることがわかる。



•J. Phys. C: Solid St. Phys., 1971.Vol. 4.
Printed in Great Britain

図 2.5.1.3-3 六方晶窒化ホウ素粒子

しかし、六方結晶窒化ホウ素粒子には問題点があり、球状のアルミナ粒子と異なり、六方晶窒化ホウ素粒子は板状を示しているため、有機樹脂への充填性が非常に悪いということが挙げられる。そこで、有機樹脂への充填性を改善させるため、有機樹脂との親和性を向上させる処理として粒子表面の有機修飾を行うこととした。粒子を表面修飾する技術としては一般的にシランカップリング剤を用いるような表面処理技術があげられるが、六方晶窒化ホウ素粒子の表面には反応に寄与する官能基の数が少なく、粒子の端部にのみにしか水酸基やアミノ基が存在しないため、シランカップリング剤が有効に処理できなかった。



* Mitchell T. Hung and Hatsuo Ishida, *Shrf. Interface Anal*, 37, (2005), 621-627

図 2.5.1.3-4 BN 粒子の表面修飾化技術とその効果

そこで、図 2.5.1.3-4 に示すような高温高压下である超臨界水中で粒子合成とともに有機修飾（水熱合成法）を行う東北大学阿尻研究室の技術を応用することで、六方晶窒化ホウ素粒子を表面酸化させるとともに有機修飾するといった検討を実施した。また、ハイブリッド材料中で窒化ホウ素粒子を熱流と平行な方向へ配向させる検討も実施した。

表 2.5.1.3-1 に窒化ホウ素粒子を使用し、有機修飾及び粒子配向を検討した結果を示した。表 1 の結果から水熱合成法による有機修飾技術及び粒子配向技術を適用した結果、有機・無機ハイブリッド材料が最終目標を達成することを確認した。

表 2.5.1.3-1 最終達成状況

検討項目	最終目標	最終達成状況			
熱伝導率	≥ 40 W/mK	(\perp 面) 42 W/mK	表面処理 ・界面熱抵抗低減 ・ボイド抑制 ・高充填化	粒子配向 ・伝熱パス形成 ・高配列化	○
耐熱性	≥ 400 °C	400 °C	高温暴露が想定される10sec程度での信頼性評価を実施。特性(熱伝導率等)低下ないことを確認		○
絶縁破壊電圧	≥ 50 kV/mm	50 kV/mm	ボイド抑制		○
成形性	易成形性	易成形性	成形性を有するプロセスを適用		○

2.5.2 電気・電子材料（ICパッケージ周辺材料）

（1）背景及び目標値

近年、半導体素子の高速化、高密度化、半導体装置の小型化が急速に進んでおり、それに伴い、半導体装置から放熱するための設計及び部材の重要性が高まっている。そのため、半導体封止材、接着剤ともに、市場での大きな役割が期待されている。

目標（最終）	研究開発成果	達成度
【絶縁（半導体封止材）】 (1) 熱伝導率 15W/mK 以上 (2) 接着強度（260℃） 1MPa 以上 (3) 体積抵抗率（150℃） $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 【非絶縁（接着剤）】 (1) 熱伝導率 60W/mK 以上 (2) 接着強度（260℃） 1MPa 以上	【絶縁（半導体封止材）】 (1) 15W/mK (2) 7MPa (3) $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 【非絶縁（接着剤）】 (1) 60W/mK (2) 2MPa	【絶縁（半導体封止材）】 (1) 達成 (2) 達成 (3) 達成 【非絶縁（接着剤）】 (1) 達成 (2) 達成

（2）基本方針

【絶縁（半導体封止材）】

半導体封止材は等方性、均一性を有するコンポジット材料であり、熱伝導率を向上させるためには、材料内のフォノン散乱を低減することが重要である。フォノン散乱低減には、フィラーとマトリックス樹脂界面の制御が有効と考えられ、その手段として、超臨界（もしくは亜臨界）水熱処理によるアルミナ粒子表面修飾の検討を行う。これにより、フォノン散乱低減のみならず、フィラーとマトリックス樹脂の親和性向上による材料物性の改善が期待される。更に、アルミナ粒子以上の熱伝導率を有するフィラーとの併用、及び配合技術の検討を行う。

【非絶縁（接着剤）】

接着剤（ダイアタッチペースト）はフィラーとして銀粒子を用いており、熱伝導率向上のためには、パーコレーションを有効に発現させることが重要である。そのため、銀粒子の形状及び粒度分布を最適化するとともに、配合技術及び硬化収縮を利用して銀粒子同士の接点を増やすための硬化条件を最適化する検討を行う。

（3）成果

【絶縁（半導体封止材）】

a. アルミナ粒子の表面修飾及び封止材への適用

高熱伝導用途の半導体封止材（以下、封止材と記載する）のフィラーとして用いているアルミナ粒子とマトリックス樹脂の親和性を高めることで、界面熱抵抗を低減、

及び封止材の物性改善を目的として、アルミナ粒子の表面修飾を行った。

アルミナ粒子と修飾剤を超臨界水場（もしくは亜臨界水場）で反応させた後、有機溶剤を用いて粒子に付着している修飾剤を洗浄し、その後真空乾燥した。これによって得られた粒子を TG-DTA、FT-IR 等で評価し、封止材に配合した時の物性（熱伝導率及び熔融粘度）を測定した。修飾剤として、カルボン酸系、アミノ酸系、アミン系等を用いて検討した結果、特定構造の修飾剤が最適であることを見出した。TG-DTA、FT-IR（30°C～700°C）、TOF-SIMS 等の手法を用いてキャラクタリゼーションを行い、アルミナ粒子と修飾剤が強固な結合を形成していることを確認した。

この表面修飾アルミナ粒子を封止材（フィラー充填率 80vol%）に配合した時の物性を図 2.5.2-1 に示す。流動性の指標であるスパイラルフロー、及び熔融粘度が顕著に改善されていることが分かる。併せて、封止材（硬化物）の断面 SEM 写真を図 2.5.2-2 に示す。表面修飾アルミナ粒子を配合した材料は、未修飾アルミナ粒子のみで構成される材料に比べて良好な分散性が得られていることが分かる。両水準の熱機械物性（線膨張係数、ガラス転移温度）が異なるのは、分散性に起因していると思われる。

			表面修飾 無し	表面修飾 有り
スパイラルフロー	@175°C	相対値	100	183
熔融粘度	@175°C	相対値	100	39
キュラストメーター	@175°C	相対値	100	116
TMA	線膨張係数@RT	ppm	11	9
	線膨張係数@240	ppm	54	31
	ガラス転移温度	°C	162	175
曲げ強さ	@RT	MPa	95	100
	@260	MPa	13	11
熱伝導率	@RT	W/mK	6.8	7.1

図 2.5.2-1 表面修飾アルミナ粒子を配合した封止材物性

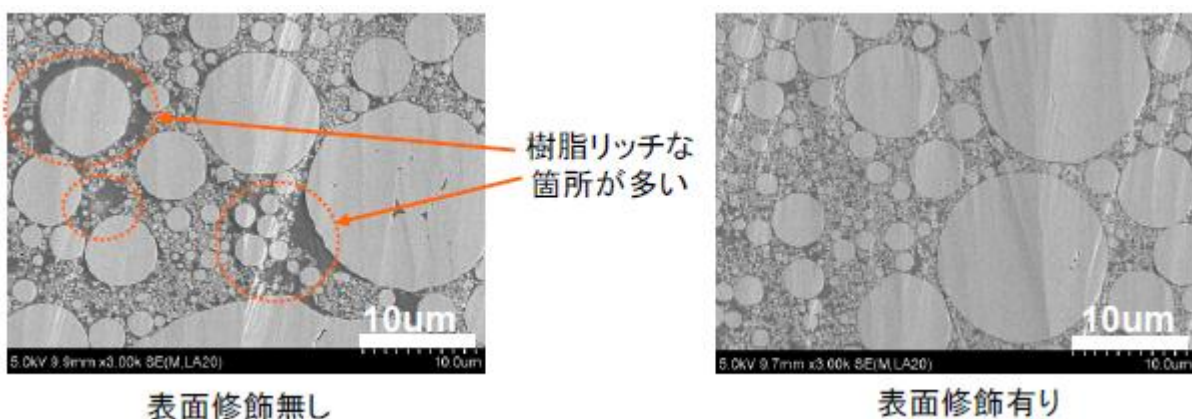


図 2.5.2-2 封止材（硬化物）の断面 SEM 写真

b. 封止材のフィラー構成

現在、高熱伝導性を有する封止材は主にアルミナで構成している。Bruggeman の式を用いて、フィラー全量をアルミナ粒子とした場合の熱伝導率を予測した（式に用いたアルミナ粒子及びマトリックス樹脂は実測値）。予測値より、アルミナのみで構成した場合は、8W/mK 程度が限界であり、目標値を達成するためには、他の高熱伝導フィラーの適用が必要となる。そこで窒化アルミニウム粒子をメインフィラーとして、表面修飾アルミナ粒子を併用した。

封止材では、フィラーを高充填するため、従来から真球状アルミナ粒子を用いており、非球状フィラーは充填率を高めることが出来ない、という理由で使用されてこなかった。しかし、表面修飾アルミナ粒子の顕著な粘度低減効果により、従来技術では出来なかった非球状フィラーの配合を可能にし、その結果、最終目標値 15W/mK を達成した。窒化アルミニウム粒子をメインフィラーとして、表面修飾アルミナ粒子を併用した時の熱伝導率（実測値）を図 2.5.2-3 に示す。

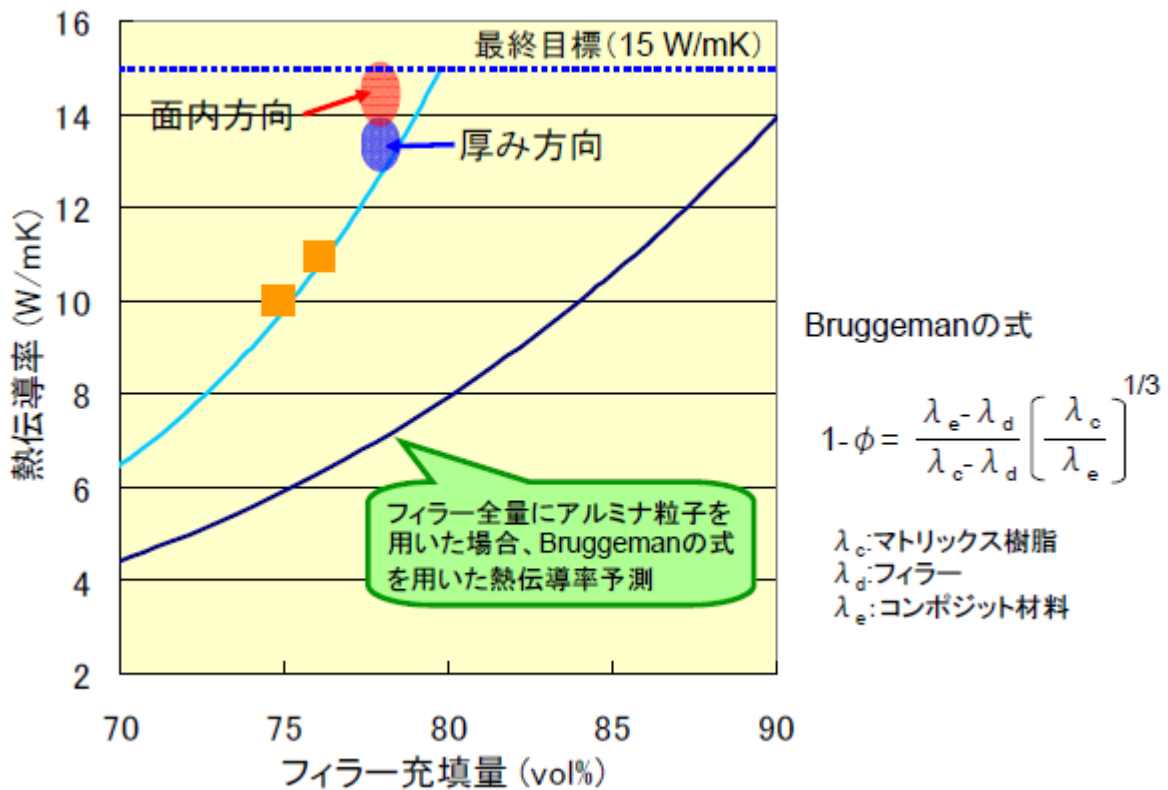


図 2.5.2-3 窒化アルミニウム及び表面修飾アルミナ粒子を併用した場合の熱伝導率

【非絶縁（接着剤）】

接着剤（ダイアタッチペースト）においては、熱伝導率と併せて、ユーザーにおける作業性（加工性）が重要となる。接着剤はシリンジに充填された状態でディスペンサーを用いて塗布される。シリンジが静置している状態では、液だれが発生しない様、一定範囲の高粘度であること、かつ塗布する際は、一定範囲の低粘度が必要となる。塗布する際の粘度が高い場合、“糸引き”と呼ばれる不具合が発生する（図 2.5.2-4）。

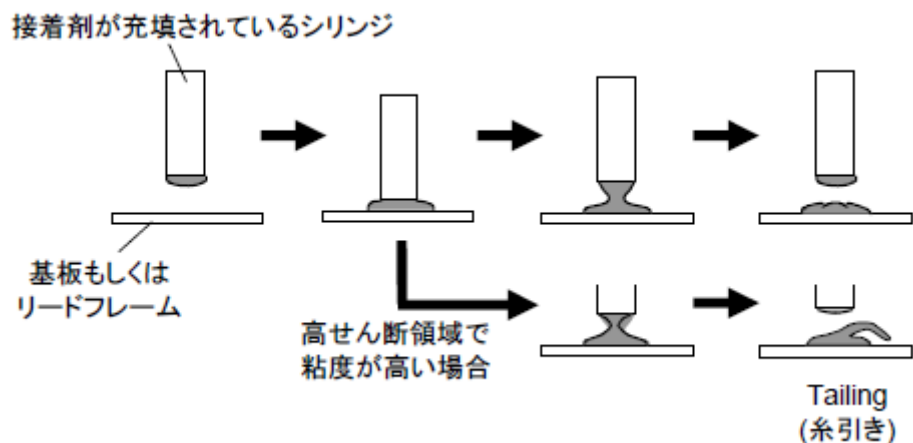


図 2.5.2-4 接着剤の塗布イメージ

このチキソトロピー性は、銀粒子の形状、粒径に大きく影響されることが分かっている。接着剤を高熱伝導化するには、良好な作業性（加工性）が得られる銀粒子を用いて、有効なパーコレーションを発現させることが必要となる。

このためには、作業性を損なわない範囲で、最適な形状及び粒径の銀粒子を高充填し、塗布後の硬化収縮を利用することが有効であることが分かり、それを発現させる配合を確立した。これらの技術を組み合わせることで、最終目標値 60W/mK を達成した。

reak-down 法の 2 つの手法がある。GLYMOU®/ZrO₂ (Build-up 法) 系のハイブリッド材料において、ZrO₂ 濃度が～80wt% (約 47vol%) までは ZrO₂ ナノ粒子 (粒径: 3nm) はハイブリッド膜中に均一分散していることを確認した。ただし、屈折率に関しては、ZrO₂ 濃度: 75wt% (約 40vol%) 以上の領域で理論値から乖離を生じた。陽電子寿命測定の結果、ZrO₂ 高濃度領域では大きなボイドが生成しており、これが屈折率を下けていることを明らかにした。

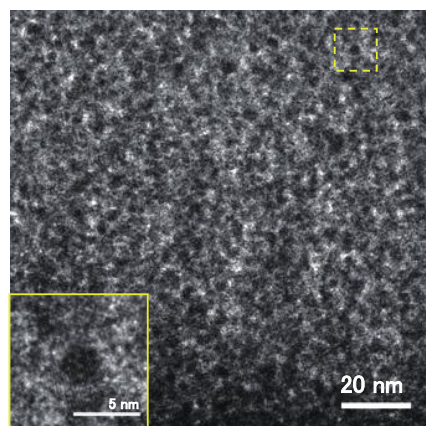


図 2.5.3.1-4 Hybrid*1 の TEM

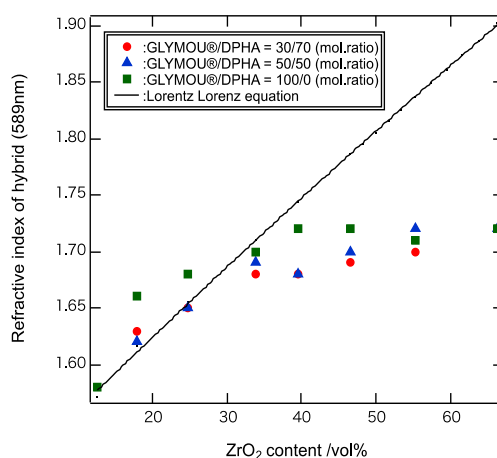


図 2.5.3.1-3 Hybrid*1 の屈折率
*1:GLYMOU®/ZrO₂ (Build-up)

GLYMOU®/ZrO₂ (Break-down 法) 系のハイブリッド材料では、ZrO₂ 濃度が～85wt% (約 55vol%) まで ZrO₂ 濃度の増加に伴う屈折率の改善が認められた。陽電子寿命スペクトルの解析の結果、ZrO₂ 濃度が 85wt% (約 55vol%) という高濃度領域まで大きなボイドは生成していないことを確認しており、その結果、屈折率は 1.79 を達成した。ボイドが生成しにくい理由は、比較的大きな粒径 (5～30nm) を持つため、ZrO₂ (Build-up 法) に比べて、有機・無機界面が減少したことが主な要因であると推察する。

表 2.5.3.1-1 Hybrid*1 の陽電子寿命スペクトル解析結果

Composition of the hybrid GLYMOU®/ZrO ₂ (vol%)	87/13	75/25	34/66
τ1 (ns)	0.332	0.336	0.369
τ2 (ns)	1.320	1.560	2.540
τ3 (ns)	3.380	5.130	21.800
I1 (%)	72.1	74.6	75.3
I2 (%)	26.1	24.3	21.9
I3 (%)	1.9	1.1	2.8
FWHM (ns)	0.26	0.27	0.33
vof	1.21	1.36	2.88
Nannovoid(tau_2) diameter (nm)	0.21	0.24	0.33
Nannovoid(tau_3) diameter (nm)	0.39	0.48	0.91

- ・ τ₁ から τ₃ : 陽電子寿命の第 1 成分から第 3 成分の値
- ・ I₁ から I₃ : 陽電子寿命の第 1 成分から第 3 成分の相対強度

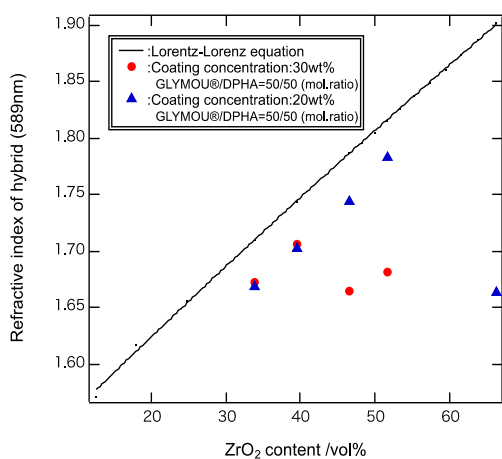


図 2.5.3.1-5 Hybrid*2 の屈折率
*2: GLYMOU®/ZrO₂ (Break-down)

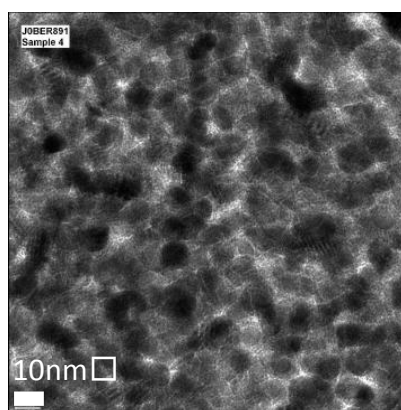


図 2.5.3.1-6 Hybrid*2 の TEM

表 2.5.3.1-2 Hybrid*2 の陽電子寿命スペクトル解析結果

Composition of the hybrid GLYMOU® /ZrO ₂ (vol%)	66/34	60/40	53/47	45/55	34/66
τ1 (ns)	0.359	0.357	0.357	0.351	0.337
τ2 (ns)	1.802	1.874	1.893	2.102	1.606
τ3 (ns)	-	-	-	-	8.245
I1 (%)	78.8	78.8	79.2	81.8	82.9
I2 (%)	21.2	21.2	20.8	18.2	15.9
I3 (%)	-	-	-	-	1.2
FWHM (ns)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.30
vof	1.59	1.58	1.64	1.66	1.55
Nanovoid(tau_2) diameter (nm)	-	0.27	0.28	0.30	0.25
Nanovoid(tau_3) diameter (nm)	-	-	-	-	0.60

- ・ τ₁ から τ₃ : 陽電子寿命の第 1 成分から第 3 成分の値
- ・ I₁ から I₃ : 陽電子寿命の第 1 成分から第 3 成分の相対強度

(3) GLYMOU®と中空シリカナノ粒子からなる低屈折率ハイブリッド材料

GLYMOU®を用いて中空シリカの高濃度均一分散化を検討した。中空シリカを約 60 wt% (約 52vol%) 用いることで、屈折率は 1.4 以下、鉛筆硬度 3H を達成した。TEM 観察の結果、ハイブリッド膜表面および基板との界面の 2 つの領域において、中空シリカがハイブリッド平面方向に加えて膜厚方向にも規則的に分布する傾向が強いことが判った。GLYMOU®/架橋剤組成比の影響に関しては、GLYMOU®組成の低下に伴い、中空シリカの均一分散性が低下する傾向が見られた。無機親和性材料である GLYMOU®の組成比低下は、有機・無機界面エネルギーを増大することになり、その結果、中空シリカ粒子の凝集を生じたと考える。

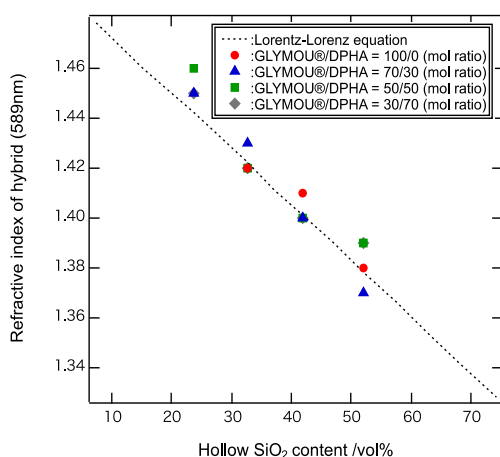


図 2.5.3.1-7 Hybrid*3 の屈折率
*3: GLYMOU®/中空シリカ

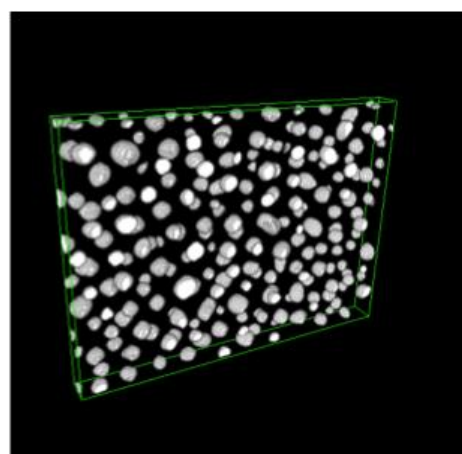


図 2.5.3.1-8 Hybrid*3 の 3D-TEM

次に、膜強度（鉛筆硬度）の改善を図るため、高硬度で比較的低屈折率のナノ粒子をコロイダルシリカの併用系について検討した。中空シリカと低屈折率ナノ粒子の併用系では、比較的低屈折率で堅い粒子である低屈折率の効果で、屈折率 1.4 以下を維持しながら、鉛筆硬度を 4H まで改善した。

(4) 反射防止フィルムの試作

GLYMOU®を用いたハイブリッド技術を用いて、反射防止フィルムへの応用を検討した。光学シミュレーションを活用し、反射率の低い反射防止フィルムを試作した。



図 2.5.3.1-9 反射防止フィルムの写真

2.5.3.2 高屈折光学材料の開発 1

(1) 開発コンセプト

無機ナノ粒子をマトリックス樹脂中に分散させることを目的に、無機粒子-表面修飾剤-樹脂からなる3元系ハイブリッドが広く検討されてきている。特に樹脂として既存製品の応用展開を志向する場合や、その延長線上として更なる樹脂部分の性能向上を目指す場合には重要な手法であると言える。この場合には、界面制御層である表面修飾剤の設計が重要なポイントであり、具体的には

- ・無機側および樹脂側との強固な相互作用設計
- ・修飾剤自体がハイブリッド材料としての目標光学特性発現に資すること

以上の2点に注目した開発を進めてきた(図2.5.3.2-1)。

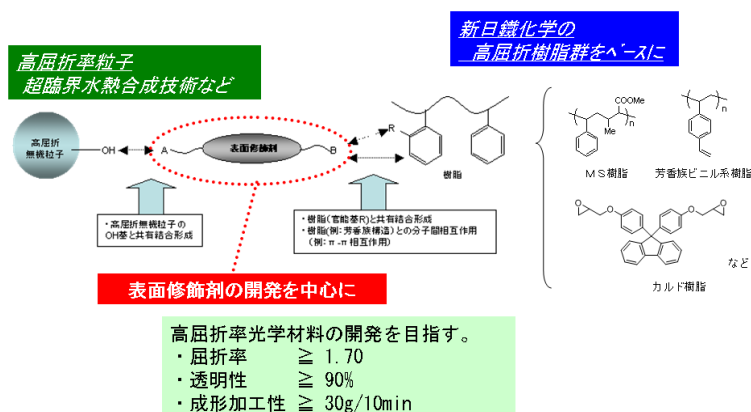


図 2.5.3.2-1 開発コンセプト

(2) 表面修飾剤の分子設計指針探索の考え方

分子設計指針の探索には、表面修飾剤の構造とその分散性能との相関関係(構造特性相関)を把握することから始める事が有効である。具体的には種々の基本骨格、官能基などを有するモデル修飾剤群を用いて、超臨界水熱合成条件下での同時表面修飾ナノ粒子合成および市販ナノ粒子の表面修飾等を行い、それら表面修飾粒子の有機溶媒中への分散性および樹脂との相溶性等を評価し、またハイブリッド材料としての光学特性評価等を通じて分子設計指針の構築を進めてきた。その探索作業イメージを図2.5.3.2-2に示す。

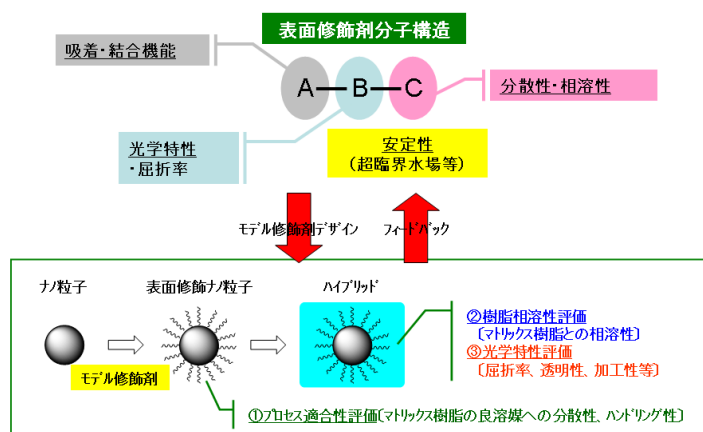


図 2.5.3.2-2 分子設計指針の探索作業イメージ

(3) ハイブリッド材料の試作と光学特性

上述の様な修飾剤探索過程で得た知見を基にしてハイブリッド材料の試作と光学特性の評価を進めてきており、図 2.5.3.2-3 はその光学特性の一例である。MS 樹脂をベースに高屈折型修飾剤—ジルコニア粒子を添加した系では屈折率 1.6 クラス以上のポテンシャルを有する材料系を確保できた (40wt%程度以上の添加量時、図中では赤のプロット)。また、カルド樹脂をベースに表面修飾チタニア粒子を添加した系では屈折率 1.7 クラス以上のポテンシャルを有する材料系を確保できた (40wt%程度以上の添加量時、図中では緑のプロット)。いずれの場合においても従来使用されてきた表面修飾剤 (図中では黒のプロット) と比較した場合に大幅な屈折率の向上が達成できており、表面修飾剤の分子構造の影響が大きいことがわかる。

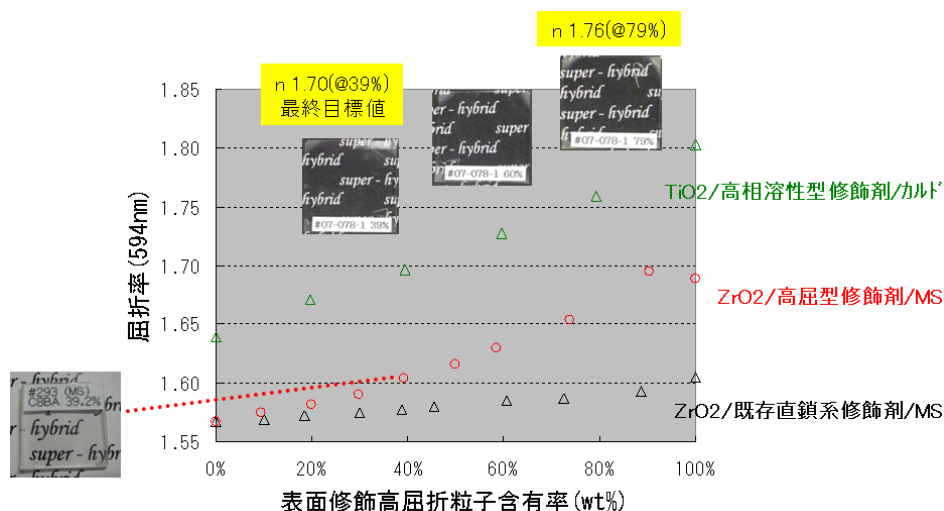


図 2.5.3.2-3 開発したハイブリッド材料の光学特性

更にバルク材料の試作も実施しており、カルド樹脂—チタニア粒子系バルク材料 (修飾粒子の含有量は 50wt%) では波長 594nm において屈折率は 1.7、透過率も 0.8mm 厚以下であれば 90%以上の特性を有していた。

(4) まとめ

以上述べてきた一連の検討により、以下の事を達成することができた。今後は残存技術課題整理、要求機能把握、コスト評価等の実用化に向けた取り組みが必要とされていると言える。

☆表面修飾剤の重要な設計指針が得られた

- ・樹脂の種類毎に最適な修飾剤構造が異なる
- ・分散性、相溶性の定量的予測の可能性を示せた
- ・修飾剤分子の基本骨格構造はハイブリッド材料屈折率に大きな影響を与える

☆最終目標値を満たす材料シーズを確保できた

- ・ $n \geq 1.7$ 、 $T \geq 90\%$ 、加工性

2.5.3.3 高屈折率光学材料の開発 2

光学用透明樹脂にチタニアやジルコニアといった高屈折率の無機ナノ粒子を分散させることにより屈折率を高めた高機能材料を目指す試みはこれまでも検討されている¹⁾が、近年においては、ナノ粒子の微細化技術の進歩に伴い、厚み数百ナノメートルレベルの薄膜材料のみに留まらず、レンズや透明封止材をターゲットとした、バルク用途への応用も期待されている。しかし、バルク用途では薄膜用途に比べて非常に小さいサイズの均一分散が必要であり、例えば、図 2.5.3.3-1 に示すように、薄膜で十分な透明性を発現する分散状態であっても、バルクでは分散不足というケースが発生する。また、ナノ粒子の分散サイズと透過率の関係性を求めた理論値計算¹⁾によると、シングルナノメートルサイズ (<10nm) の均一分散が望ましいことが示唆されている。(図 2.5.3.3-2) このような技術ハードルの高さから研究報告例も数少なく、実用化に至った例は報告されていないのが実状である。²⁾

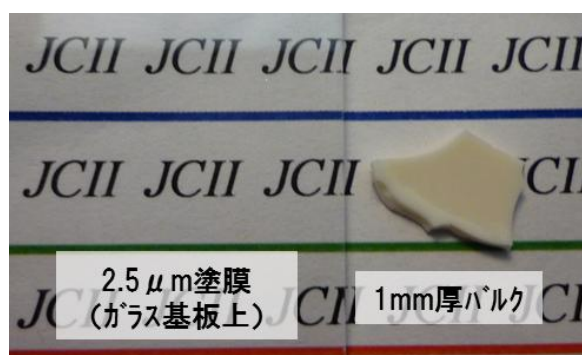


図 2.5.3.3-1 分散不足のケースにおける材料厚みと透明性

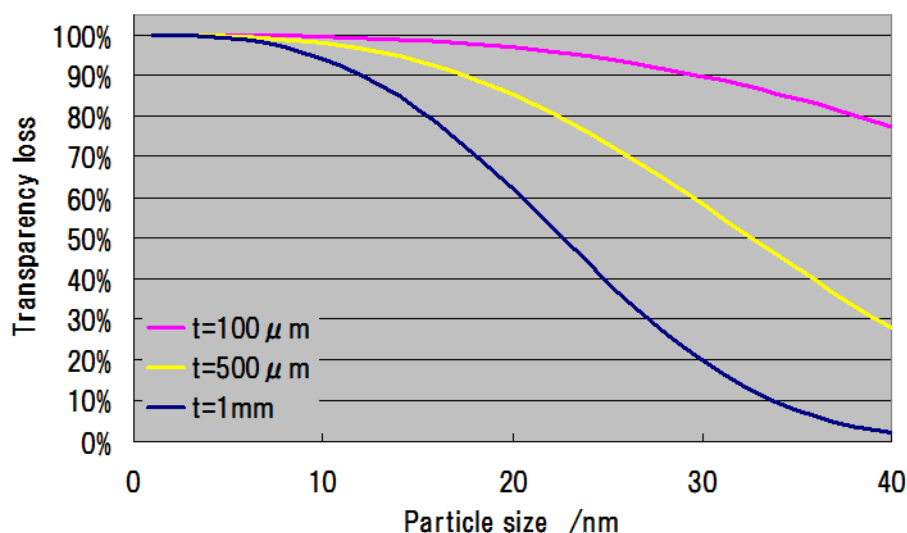


図 2.5.3.3-2 材料厚み毎の分散サイズと散乱による透過率ロスの関係 (モデルケースとして $\lambda=700\text{ nm}$ 、 $n_{\text{particle}}=2.0$ 、 $n_{\text{matrix}}=1.6$ 、 $\phi_{\text{particle}}=0.15$ の条件で算出)

そこで、本件の開発では、シングルナノメートルサイズのチタニア、ジルコニア粒子が、二次凝集することなくマトリクス樹脂中に均一分散した有機無機ハイブリッド型高屈折率光学材料を合成し、プロジェクト目標値である、屈折率 1.7 以上、光線透過率 90%以上を発現させることを目標とし、また、これらのポテンシャルを有する材料を基に 20mmφ×1mm 厚以上のサイズの高屈折率透明バルクサンプルの試作にも取り組んだ。

本件の開発方針としては、シングルナノメートルサイズのチタニア、ジルコニア粒子をマトリクス樹脂中に均一分散させるための粒子表面制御、すなわち粒子表面修飾に重点をおいた検討を行った。表面修飾は、様々な有機基をもつアルキルアルコキシシランによる修飾処理を中心に検討し、表面修飾粒子を分散させるマトリクス樹脂としては、ビスフェノール A 骨格およびビスアリルフルオレン骨格のエポキシ樹脂(図 2.5.3.3-3) を用いた。

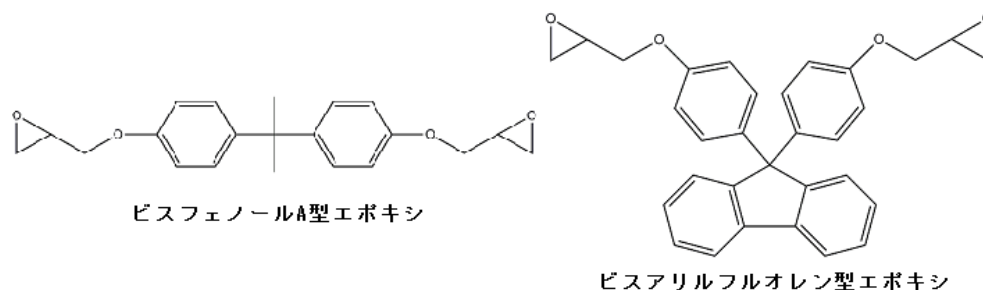


図 2.5.3.3-3 マトリクス樹脂構造 (モノマー)

上記マトリクス樹脂にジルコニアのシングルナノ粒子 (サイズ約 5nm, TEM 像:図 2.5.3.3-4) を透明分散させるための表面修飾構造探索を進めた結果、図 2.5.3.3-5 に示すように、従来型表面修飾では白濁していたが、透明性を改善することに成功した。

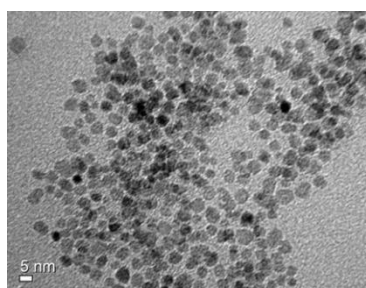


図 2.5.3.3-4 ジルコニアナノ粒子の TEM 像

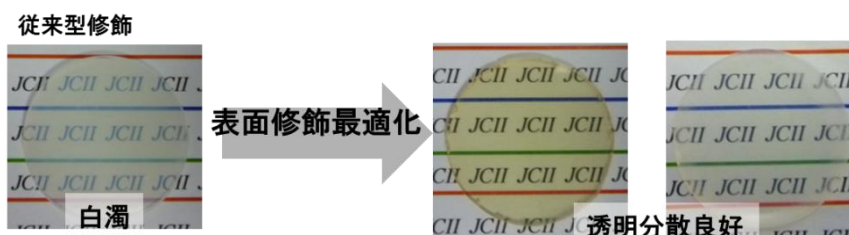


図 2.5.3.3-5 表面修飾構造最適化とバルクハイブリッドの透明性向上

透明性が向上したバルクサンプルにおいて、シングルナノメートルサイズの分散が実現できているかを確認するため、また、透明サンプルと光散乱の大きいサンプルの分散状態の差異を評価するため、3D-STEM による分散状態の 3 次元的評価を検討した結果、透明なサンプルでは、ナノ粒子がシングルナノメートルサイズで均一に分散していることが確認でき、一方、光散乱により透明性が劣るサンプルでは、粒子が偏って分散していることが確認できた。

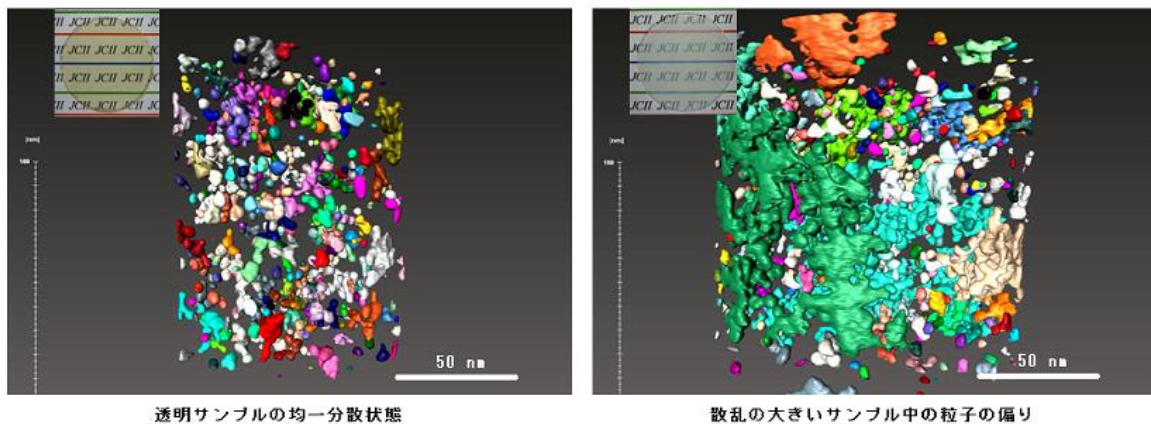


図 2.5.3.3-6 3D-STEM による粒子分散状態の 3 次元的評価

上記検討により選定した、表面修飾をルチル型チタニアナノ粒子に施して、マトリクス樹脂に分散したナノハイブリッドを作製したところ、5 μm 厚塗膜評価で、ビスフェノール A 骨格、ビスアリルフルオレン骨格のマトリクスともに、屈折率をプリズムカップラー法（メトリコン社 Model2010）により測定した結果、目標値である 1.7 を可視光波長ほぼ全域で達成することができた。また、同サンプルの透過率についても、ヘーズメーター（日本電色産業 MDH-2000）による全光線透過率測定の結果、目標値である 90%を達成できていることを確認した。

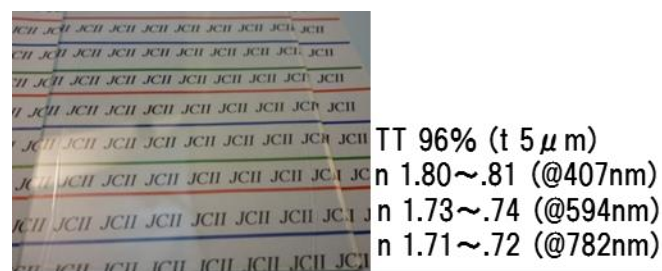
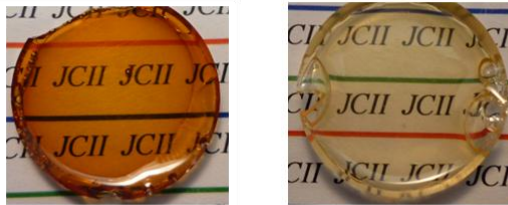


図 3.5.3.3-7 表面修飾チタニアナノ粒子分散ナノハイブリッドの光学特性

開発した表面修飾ルチル型チタニアおよび表面修飾ジルコニアとビスアリルフルオレン骨格エポキシ樹脂の組合せによって作製した 20mm ϕ \times 1mm 厚のバルクサンプルは、厚みを増したことによる不透明化も起こらず、透明性を維持（＝シングルナノメートルサイズ分散）しており、屈折率についてはチタニアでは 594nm 波長で目標値である 1.7 に到達しており、ジルコニアにおいても 400nm 波長で 1.7 に到達している。



表面修飾チタニア

表面修飾ジルコニア

図 2.5.3.3-8 ハイブリッド バルクサンプル (20 mm φ × 1mmt)

また、本件の開発では、バルク用途で顕著になったナノ粒子とマトリクス樹脂の相互作用による色調に対しても、より改善するための技術検討を進め、ジルコニアの系においては、表面修飾剤構造や修飾条件によって、ナノハイブリッドの色調が改善できることを明らかにした。

以上で述べた開発成果のまとめを表 2.5.3.3-1 に示す。また本件の成果として、特許 2 件の出願を計画中である。今後は、本件で開発したシングルナノ粒子の表面修飾技術を軸として、高屈折率付与材としての表面修飾シングルナノ粒子の実用化に向けた課題（機械特性、耐環境特性、ユーザープロセス適合性、コスト、量産・品質保証体制）の解決を進めていく。なお、本件について、2 件の特許の出願準備を進めている。

表 2.5.3.3-1 開発成果まとめ

	検討項目	最終目標値	達成状況	
高屈折率材料	屈折率	≥ 1.7	1.7 ~ 1.74 (594 nm)	○
	透明性	≥ 90%	96 % (5 μm)	○
	バルクモデルサンプル作製		20 mm φ, 1 mmt 以上のサイズの透明バルクサンプルを試作	

参考文献

- 1) C. Lü, B. Yang, *J. Mater. Chem.*, 19, 2884 (2009)
- 2) 2011 年プラスチック高機能化材料の現状と将来展望、富士キメラ総研出版

3. 研究開発項目毎の成果（三菱化学㈱・（独）産業技術総合研究所）

3.1 概要

近年の自動車用機器、情報・通信端末、ゲーム機、家電などの小型化、集積化の進展や自動車の環境負荷低減、燃費向上を目的とした HEV や EV などの開発に伴い、用いられる電子チップやモーターなどの放熱を効率的に行うことが重要となっており、それらは高熱伝導性とともにより電気絶縁性を同時に要求されている。一部の金属やセラミックスに匹敵する高熱伝導率を有する絶縁性の複合材料が開発されれば、その用途は一層拡大することが期待される（図 3.1-1）。

自動車用機器、情報・通信端末、ゲーム機、家電などの高性能化

発熱部はチップ集積部、モーター部などに集中
電氣的な絶縁性・高い放熱を求める分野が増加

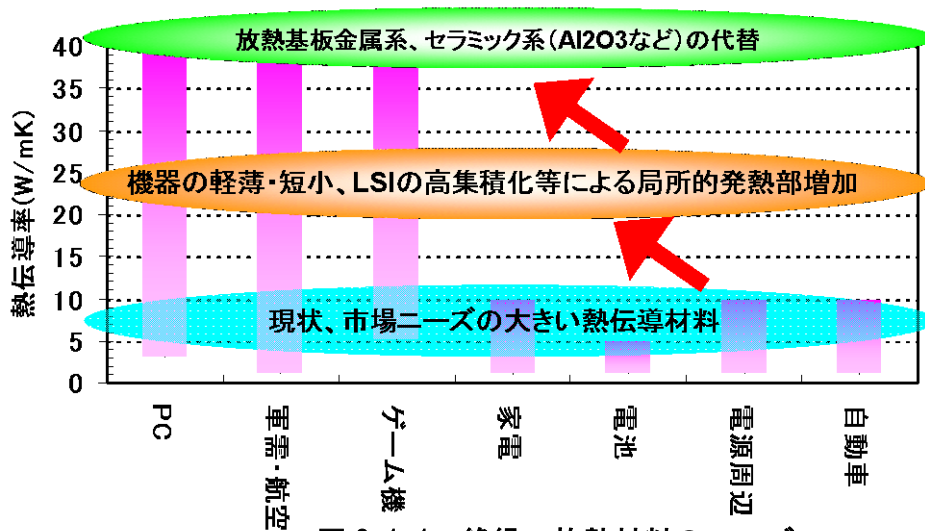


図 3.1-1 絶縁・放熱材料のニーズ

例えば、集積回路素子の放熱等に用いるシート状製品では、高熱伝導性や絶縁性という特性のほかに柔軟性が要求され、射出成形製品では高流動性、薄肉成形性、構造部材としての強度も要求される。また、セラミックス代替のような製品では、低線膨張係数であることが要求される（図 3.1-2）。

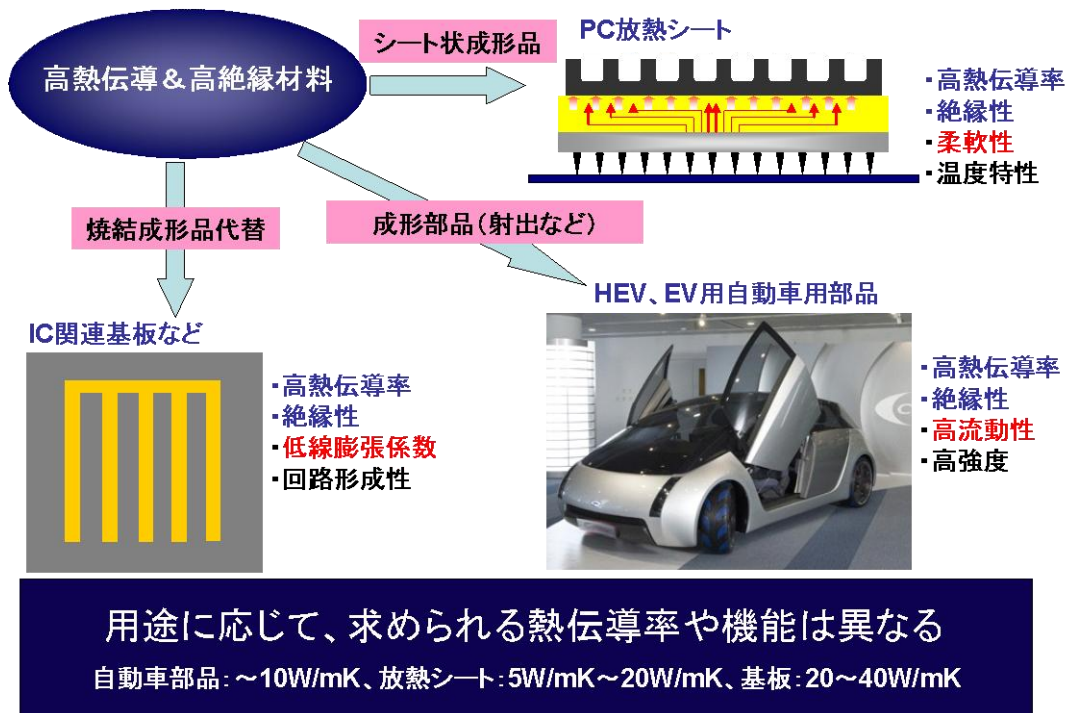


図 3.1-2 放熱材料の用途イメージ

要求される熱伝導率の範囲は様々であるが、同時に要求される柔軟性、成形性、強度などは、高熱伝導性を達成するためのフィラー高充填化に伴い低下することが多く、これらの相反する機能を両立することが必要となる。

複合材料で高熱伝導性を達成するためには、高熱伝導相をできるだけ連続させて熱伝導パスを形成させればよいが、単一の高熱伝導フィラーを充填するだけでは、低充填量ではフィラー同士の接触が少なく低熱伝導率であり、高熱伝導率にするために充填量を多くしようとしても充填量に限界（最密充填）があり、その付近では著しく流動性（成形性）が低下し、非常に加工しにくくなるという問題がある。そこで、我々は、高熱伝導ナノフィラーを用いて少量で熱伝導パスを形成（自己組織化、ハニカム状ネットワーク、配向制御等）させることにより、従来技術を上回る熱伝導率を低濃度で達成するという「低充填－高熱伝導」の戦略（コンセプト 1）と、成形性を低下させることなく高充填化を図り、高熱伝導率を達成するという「高充填－高熱伝導」の戦略（コンセプト 2）によって、相反機能を達成することを試みた（図 3.1-3）。

従来技術では、高熱伝導性と高流動性は相反する

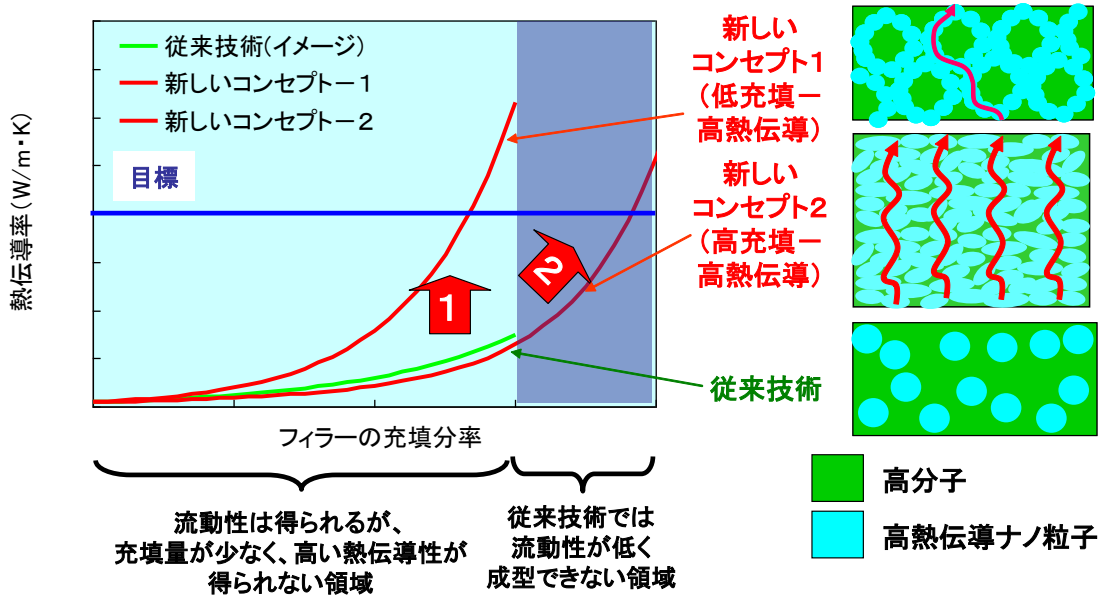


図 3.1-3 相反機能と従来技術の問題点

プロジェクトの推進に当たり設定した目標値は図 3.1-4 の通りである。

金属チタン (~20W/m·K)、アルミナ (~40W/m·K) 程度の高熱伝導性を持ち、樹脂の電気絶縁性、成形性をあわせ持つ超ハイブリッド材料の開発を目指す。

	中間目標	最終目標
熱伝導率	$\geq 20\text{W/m}\cdot\text{K}$	$\geq 40\text{W/m}\cdot\text{K}$
粘度	$\leq 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\leq 100\text{Pa}\cdot\text{s}$
比重	≤ 3.5	≤ 2.5
耐衝撃強度	$\geq 15\text{J/m}$	$\geq 24\text{J/m}$
電気抵抗値	$\geq 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$	$\geq 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$

図 3.1-4 超ハイブリッド材料開発プロジェクト目標値

相反機能の達成のための、各基盤技術（材料技術、統合処理）と戦略との関係を図 3.1-5 に示す。また、研究開発項目②、③の考え方を図 3.1-6、7 に示す。

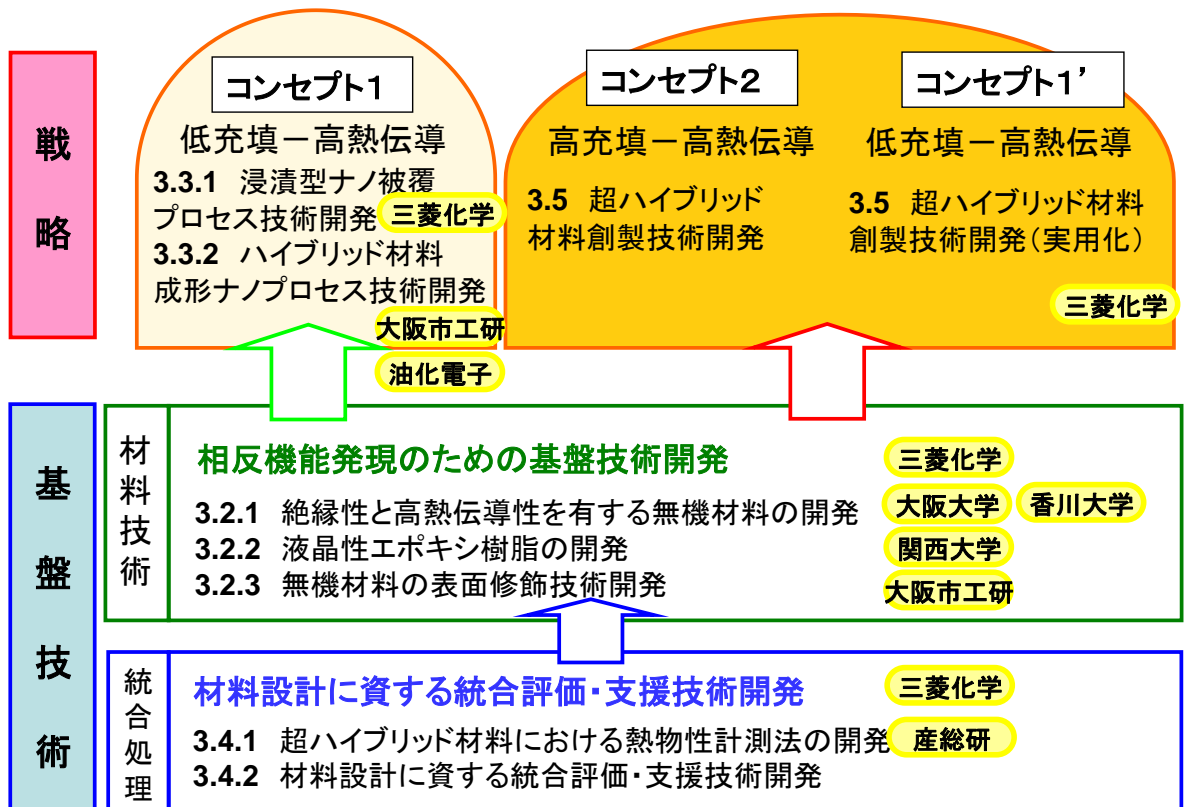


図 3.1-5 相反機能達成のための要素技術と戦略

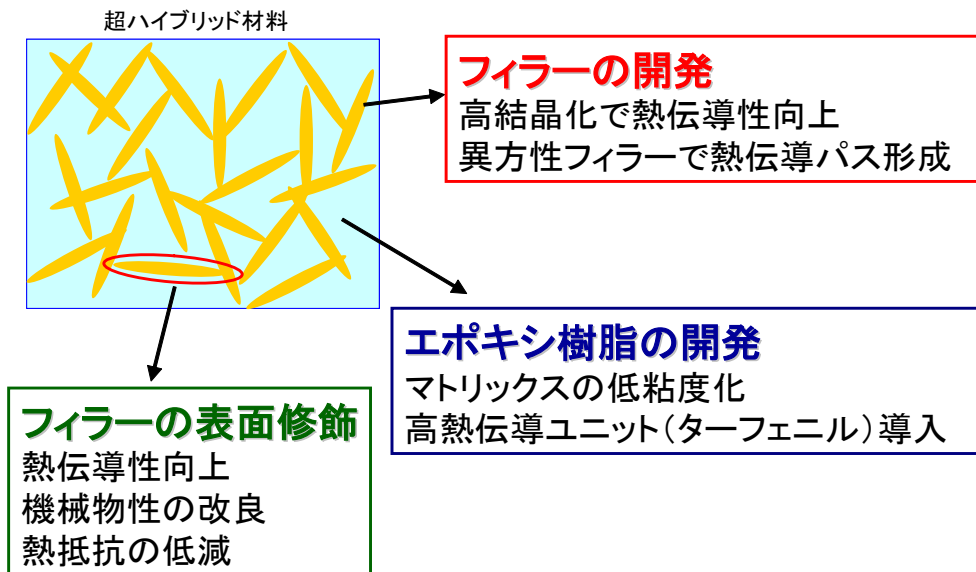


図 3.1-6 材料の高性能化

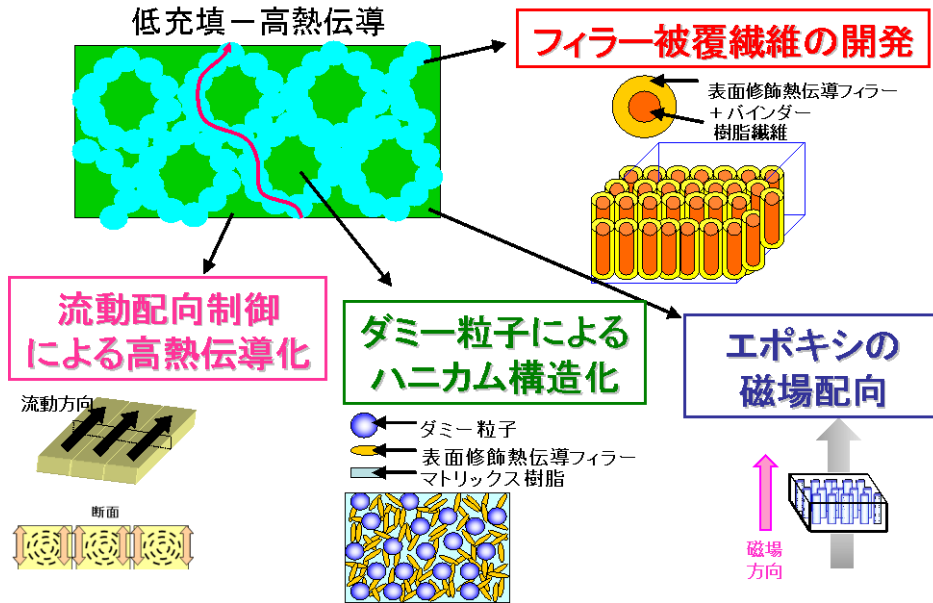


図 3.1-7 低充填—高熱伝導の戦略

鋭意検討の結果、各物性項目は表 3.1-1 に示すとおり、設定した最終目標値を達成した。また、各研究開発項目の成果および知的財産権、成果の普及に関して行った対外発表などの成果をまとめたものを表 3.1-2~4 に示す。詳細は次節以降に説明する。また、今後は最終目標値達成で得られた知見および各基盤技術開発により得られた高熱伝導化の要件を取り入れて実用化ターゲットの開発につなげていく。

表 3.1-1 目標達成状況

	最終目標	成果	達成度
熱伝導率 W/m·K	≥ 40	43	○
粘度 Pa·s	≤ 100	82	○
比重	≤ 2.5	1.9	○
耐衝撃強度 J/m	≥ 24	26	○
電気抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 10^{12}$	10^{14}	○

表 3.1-2 各研究項目の成果 1

研究開発項目	最終目標	成果	達成状況	コメント
②相反機能発現のための基盤技術開発	相反機能の発現機構を明らかにし、それに基づき相反機能発現材料のナノ空間・構造制御手法を確立する	1)TiO ₂ 被覆Agナノロッド、BNナノプレート、Si ₃ N ₄ ナノワイヤー合成、BNを更に高熱伝導化する合成条件を確立 2)液晶性エポキシ/BNへの磁場印加と熱伝導率との関係把握 3)表面修飾の粘度、熱伝導率、強度等への効果確認	○	高熱伝導材料の構成要素の基盤技術として更なる発展を通じて実用化への適用が期待できる
③相反機能プロセス基盤技術開発	相反機能を発現する材料を合成するプロセス技術を確立する	1)等方的高熱伝導材料を得るためのファイバーの凝集崩壊特性を把握 2)特殊な金型を用い射出成形の流動場による熱伝導率異方性制御手法の確立	○	実用化のための新規なファイバー設計に関する指針構築に繋がった

表 3.1-3 各研究項目の成果 2

研究開発項目	最終目標	成果	達成状況	コメント
④材料設計に資する統合評価・支援技術開発	複合的多元的に解明できる計測法を構築する。階層的なデータを統合処理し、知識体系化して、材料設計に反映させる	1)微小領域の熱伝導率評価技術を確立し、熱物性顕微鏡による熱浸透率分布解析を構造相関に応用 2)熱物性顕微鏡像のゆらぎ解析による構造のパラメータ化検討	○	スカラー量的測定ではなく、超ハイブリッド材料特有の構造情報を抽出できる手法として有望と考えられる
①超ハイブリッド材料創製技術開発	最終目標を達成する機能合目的的手法の提案 市場評価可能とする成果物の供試	1)粒子特性が制御されたファイバーを用い、混合プロセスを選択することにより40W/m ² ・K超の材料を得た。 2)実用化に向けた改良及びサンプル供試を実施	○	熱伝導率の要求レベルに応じた材料設計に関する知見が得られた

表 3.1-4 知的財産権、対外発表の成果

	H20	H21	H22	H23	計
特許出願 (うち外国出願)	0	3	2	7	12件
論文 (査読付き)	0	0	0	3	3件
研究発表 ・講演	12	15	21	13	61件
受賞実績	0	0	0	0	0件
新聞・雑誌等への 掲載	0	1	1	0	2件
展示会への 出展	0	1	1	1	3件

3.2 ②相反機能発現基盤技術開発

3.2.1 大阪大学、香川大学担当

達成状況

- 1.ポリオール法を用いた Ag ナノロッドの合成および異方成長のメカニズムを解明した。
- 2.Ag ナノロッドの合成で得られた知見をもとに、Cu ナノロッドの合成を行ったが、ロッド状物質の収率は極めて低く、形状もアスペクト比が低いものしか得られなかった。
- 3.チタン酸テトライソプロポキシドを添加したポリオール法を開発することにより、絶縁被覆 Ag ナノロッド（チタニア被覆 Ag ナノロッド）の合成に成功した。

3.2.1.1 金属ナノファイラー

近年、ロッド、ワイヤー、あるいはチューブ等の形状を有する一次元(1D)の金属ナノ物質は、その形状に起因する特異な電気、磁気、光学、熱、触媒特性を示すため、ナノテクノロジーの様々な形態の利用を目指す有望なナノ材料として期待されている。特に、有意な特性発現のための手法として、金属ナノ物質の構造や形状の制御に関する研究が盛んに行われている¹⁻⁷⁾。

熱伝導に着目すると、銀をはじめとする貴金属は熱伝導材料開発素材に必須になる。その代表的な貴金属である金や銀等のナノ粒子、ナノロッド及びナノシートは様々な合成方法が報告されており、このうち、液相合成法は収率やサイズ、形状の制御が可能な方法の一つである。特に、ポリオール法はそのプロセスが単純且つ容易であるため、多くの注目を集めている。

Sun ら及び Tsuji らは、ポリオール法における原料混合プロセスや反応温度、微量の金属塩添加等の合成条件を検討し、銀ナノワイヤー、銀及び金の立方体状粒子の合成を報告している。しかしながら、ナノワイヤーの収率が 70%程度と低く、その改善が必要である。また、微量な金属塩添加物の濃度が形状に強く影響するため、その再現性に問題を残している^{8,9)}。

Wiley らは $\text{Fe}^{2+/3+}$ イオンを使って銀の種子の表面から酸素を取り除きながら銀のナノワイヤーを合成することにより、その収率が改善される事を示した。しかし、銀ナノワイヤーの形状・収率と塩濃度・反応温度等の合成条件の関係、銀以外の金属の形態学に関する詳細な調査は報告されておらず、成長メカニズムの十分な理解には至っていない^{10,11)}。当研究グループは、既に銀のナノワイヤー合成における各種パラメータの制御方法の検討を行い、高収率を達成するための指針を得ている¹²⁾。本開発では、ナノロッドの最適収率条件をもとに一次元金属ナノ物質に期待される長さ方向での高熱伝導性に着目し、以下の内容について研究を行った。

- 1.ポリオール法における Ag ナノロッドの高収率化、形状制御法、および生成機構について検討した。
- 2.任意の形状を有する金属ナノ物質を合成するために、金属ナノ物質形状、原料の種類や混合比、反応温度、金属塩等の添加物濃度といった種々の合成条件依存性評価を行い、成長メカニズムについて検討した。
- 3.通常金属ナノロッドは導電体あるため、ファイラーとして用いるときは通電しないように

、絶縁体にすることが望ましい。金属ナノロッドの表面に絶縁 TiO_2 コーティングについて検討した。

3.2.1.1.1 ポリオール法を用いた Ag ナノロッドの合成

3.2.1.1.1.1 実験方法

AgNO_3 とポリビニルピロリドン K90 (PVP) をエチレングリコールに溶解させる (A 液)。また、別に FeCl_3 をエチレングリコールに溶解させたものも準備しておく (B 液)、これら 2 つのエチレングリコール溶液を混合して $150\sim 180^\circ\text{C}$ で加熱する。得られた沈殿物を遠心分離器を用いて採取する。

3.2.1.1.1.2 Ag ナノロッドの高収率合成及び形状制御

本方法で得られた Ag ナノ物質は、直径が 100nm 程度の球状粒子と、同程度の直径を有するロッド状粒子の混合物である。既報¹²⁾で得られた合成条件を元に、さらにその混合比率についての検討を行い、PVP/ AgNO_3 のモル比 : 1-1.5、 FeCl_3 濃度 : $18\text{-}24\mu\text{M}$ 、合成温度 : $150\text{-}160^\circ\text{C}$ 、合成時間 : 1.5 時間の合成条件下において、安定した Ag ナノロッド含有率 95% 以上を達成した。合成温度を $150\sim 180^\circ\text{C}$ と変化させたところ、合成温度の上昇に伴い、ロッド長は $10\mu\text{m}$ 以上から約 $2\text{-}3\mu\text{m}$ へと減少し、一方、直径は約 60nm から約 100nm へと増加する傾向が見られ、低アスペクト比の形状へと変化することが判明した (図 3.2.1.1.1.2-1(a)-(d))。

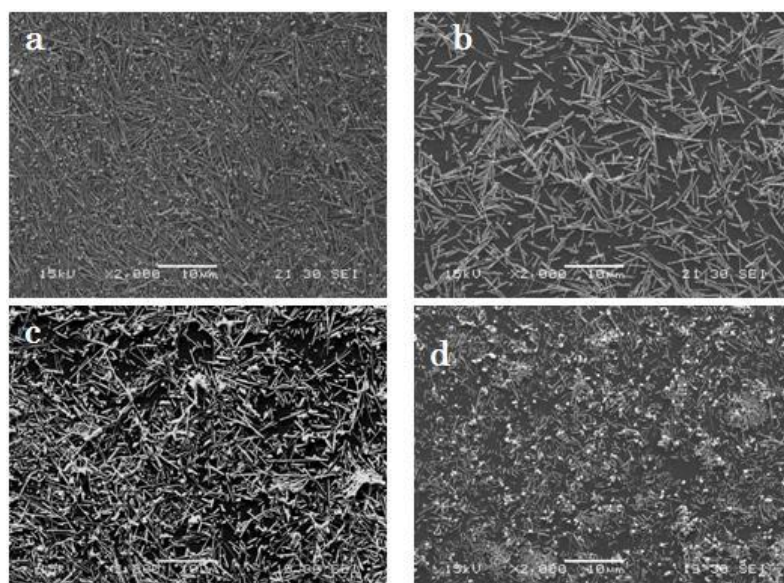


図 3.2.1.1.1.2-1 各温度で合成した Ag ナノロッド (PVP/ $\text{AgNO}_3=1.28$ 、 $[\text{FeCl}_3]=30\mu\text{M}$ 、SEM) (a) 150, (b) 160, (c) 170, (d) 180°C

また、添加物(FeCl_3)濃度を $18\text{-}30\mu\text{M}$ で変化させた場合も、その濃度の増加に伴って低アスペクト比形状へと変化することが判明した。これらのどの条件においても、Ag ナノロッドの含有率は約 90% 以上であった。

Ag ナノロッドの異方性成長メカニズムを解明するため、ナノロッド形状の経時変化を TEM 観察・UV-VIS 分析により評価した。ナノロッド断面の TEM 観察結果より、ナノロッドは

5つの結晶から成る双晶構造を有していることが明らかとなった（図 3.2.1.1.1.2-2(d)）。また、合成開始から 10 分後には既に先の双晶構造を有する球状粒子が生成しており、合成時間の経過と共に、それらの粒子が一方方向に成長する様子が観察された（図 3.2.1.1.1.2-2(b)、(c)）。これらから、最終的に得られるナノロッドの直径は、合成初期段階での粒子サイズによってほぼ決定される事が明らかとなった。

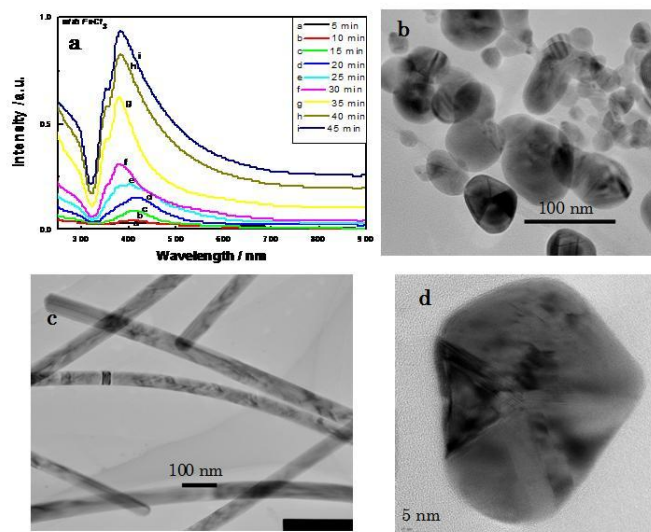


図 3.2.1.1.1.2-2 (a) UV-visible スペクトル（1500C、モル比：PVP/AgNO₃=1.28、[FeCl₃]=20μM）(b)合成開始から 10 分後の TEM 写真、(c)45 分後の TEM 写真、(d) (c)のナノロッド断面

一方、添加物である FeCl₃ を加えずに合成した試料では、双晶構造及び異方成長は観察されなかった（図 3.2.1.1.1.2-3(b)-(d)）。これらの結果から、添加物である FeCl₃ の存在が合成初期の核生成に強く影響し、Ag ナノロッド合成において極めて重要な役割を持つ事が明らかとなった。

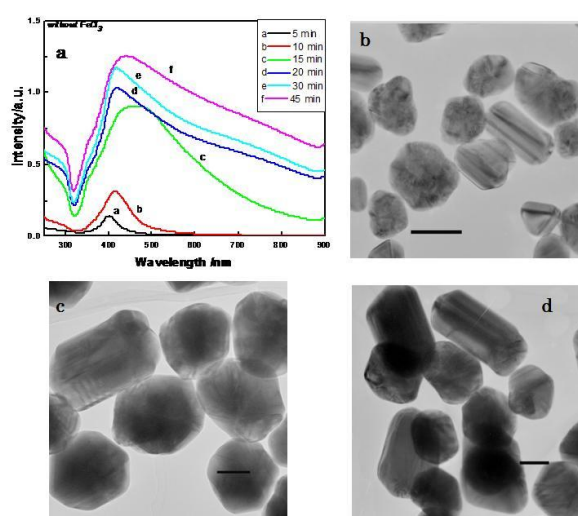


図 3.2.1.1.1.2-3 (a)UV-visible スペクトル（1500C、モル比：PVP/AgNO₃=1.28、[FeCl₃]=0μM）、(b)合成開始後 10 分の TEM 写真、(c)45 分後、(d)90 分後

FeCl₃ 無添加で合成した試料の UV-Vis スペクトルは波長約 400nm に吸収ピークを持ち、合成時間が進むに従って、その吸収度が増加する傾向を示した (図 3.2.1.1.1.2-3(a))。一方、FeCl₃ を加えて合成した試料では、合成開始から 20 分経過頃までは同様に波長約 400nm に吸収ピークを持つものの、その後の時間経過に伴い、波長 380nm に吸収ピークがシフトしていく事が判明した (図 3.2.1.1.1.2-2(a))。この吸収波長のシフトは TEM 観察におけるナノロッドの成長と良く対応していることから、形状変化に伴うプラズマ周波数の変化に依るものであると考えられる。

次に、本合成方法のスケールアップの可能性を評価するため、これまでに述べた実験時と比較して、原材料の使用量を 100 倍とし、Ag ナノロッドの合成を試みた。得られた Ag ナノロッドの形状、収率は従来のもと同程度であり、本方法が大量生産に対応可能な有望な方法であることが示唆された。

3.2.1.1.1.3 Ag ナノロッド成長メカニズムの解明

FeCl₃ を添加することによって Ag ナノロッドの合成が可能になる。FeCl₃ を添加した場合は、反応初期に双晶物質が生成する。そして時間の経過とともに双晶物質が消失し、代わりにロッド状物質が生成することが確認できた。添加しない場合では、等軸状の Ag 粒子しか観察されなかった (図 3.2.1.1.1.3-1)。

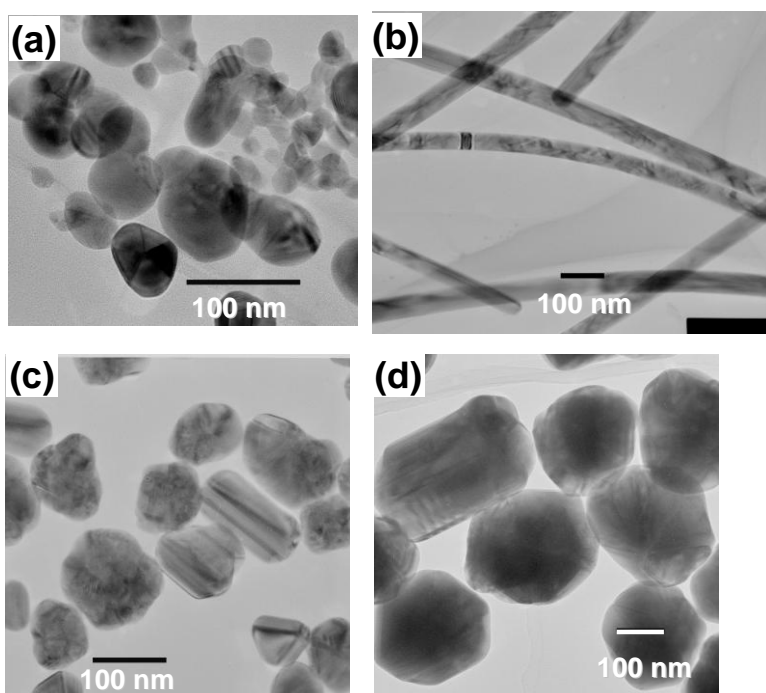


図 3.2.1.1.1.3-1 ポリオール方を用い合成した Ag ナノ材料の SEM 観察。FeCl₃ 添加 (a) 10 分および (b) 60 分後、FeCl₃ 添加無し (c) 10 分後および (d) 60 分後。

A 液に B 液を投入する時間を変化させて実験を行ったところ、A 液と B 液を混合後に加熱する 2.1.1.1 の手法では均一な Ag ナノロッドの生成が確認されたが、B 液の投入を A 液加熱 2 分後に投入したところ、等軸状粒子の生成も観察された (大部分はナノロッド)。さらに 10 分後に B 液を投入したものでは等軸状の粒子しか観察されなかった。これよ

り FeCl_3 は、 Ag 粒子の初期の生成に影響し、ナノロッド形状への成長を促していると考えられる (図 3.2.1.1.1.3-2)。

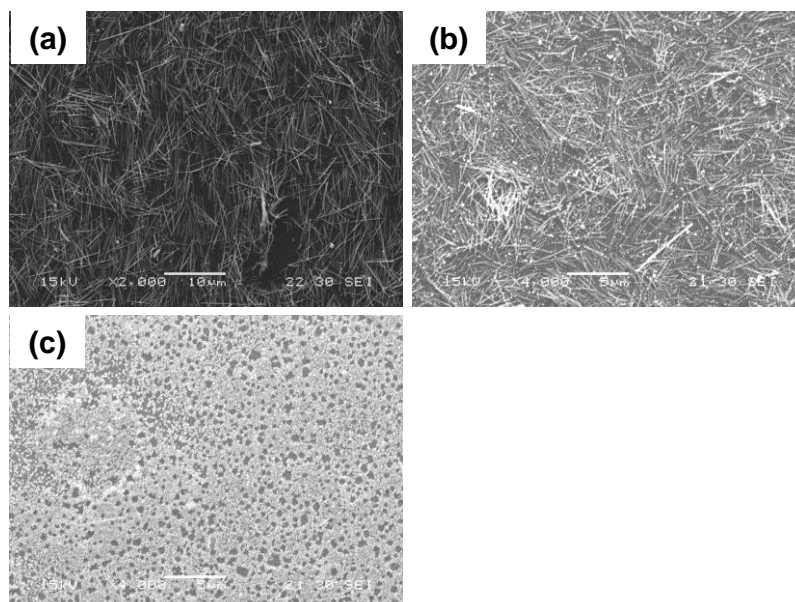


図 3.2.1.1.1.3-2 AgNO_3 エチレングリコール溶液に FeCl_3 エチレングリコール溶液を加えるポリオール法により合成した Ag ナノ材料の SEM 観察。 AgNO_3 エチレングリコール溶液加熱後 (a)0 分, (b)2 分, (c)10 分。

FeCl_3 が Ag ナノロッドの生成に影響していることは上記の結果より明らかになったが、 Fe イオンまたは Cl イオンの効果を調べるために、他の陽イオンおよび陰イオンの組み合わせによる無機塩の効果について調べた。その結果を以下の表に示す。これらのデータより Cl イオンが Ag ナノロッドの生成に影響していることが分かり、さらに Cl イオン以外の陰イオン (SO_4 イオン、 CO_3 イオン、 I イオン、 S イオン) でもナノロッドの生成に効果があることが分かった。これより、 Ag ナノロッドの生成には、初期段階で形成される銀イオンと陰イオンの化合物である相晶物質の溶解度が強く影響していることが予想される。

表 3.2.1.1.1.3-1 各種イオンと Ag ナノロッドの生成有無

無機塩	Ag ナノロッド有無	無機塩	Ag ナノロッド有無	無機塩	Ag ナノロッド有無
FeCl_3	○	NaCl	○	NaNO_3	×
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	×	CuCl_2	○	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$	×
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	×	ZnCl_2	○	Na_2SO_4	○
		SnCl_2	○	Na_2CO_3	○
				NaI	○
				Na_2S	○

3.2.1.1.2 任意の形状を有する金属ナノ物質を合成

3.2.1.1.2.1 Au ナノシートの高収率合成及び形状制御

本方法で得られた Au ナノ物質は、直径が 100-200nm 程度の球状粒子と、厚さ数十-数百 nm で直径数 μm の三角及び六角形状ナノシートの混合物であった。金属塩添加物を混合しない場合、PVP/HAuCl₄ のモル比が 3 以上の条件では、生成物は金粒子のみであった (図 3.2.1.1.2-1(a))。

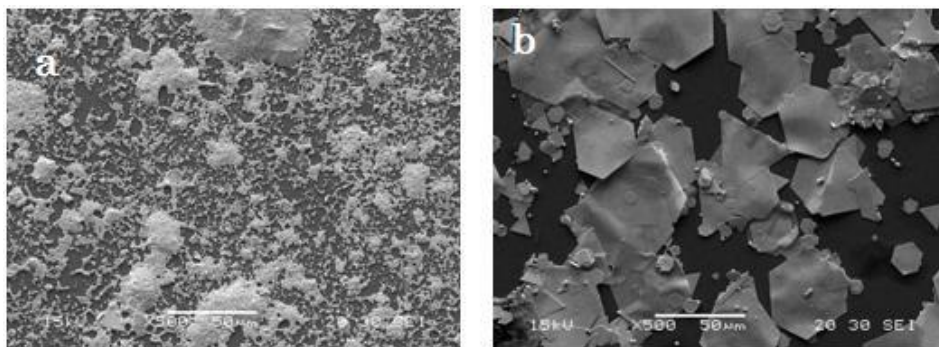


図 3.2.1.1.2.1-1 Au ナノ物質 (1500°C、モル比 : PVP/HAuCl₄=3) .

(a) 添加物無し、(b) FeCl₃ 添加

PVP/HAuCl₄ のモル比を 2.5 以下にすることで、金ナノシートが多く生成されるが、生成物には未だ幾分か金の粒子が含まれていた。FeCl₃ を添加した場合には、PVP/HAuCl₃ のモル比に依らず、どの条件においても Au ナノシートの含有率約 95% 以上の高収率合成が確認された (図 3.2.1.1.2.1-1(b))。

また、FeCl₃ 以外の塩として NaCl、CuCl₂、NaNO₃ 等を添加し、その影響を評価した結果、どの塩を添加した場合においても、金ナノシートの合成が確認された。特に NaNO₃ 添加時には、厚さ約 40nm とこれまで得られたものの中では比較的薄い金ナノシートが合成された (図 3.2.1.1.2.1-2)。今後、他の合成条件の最適化も含めて、金ナノシートの形状制御法の検討を行う。

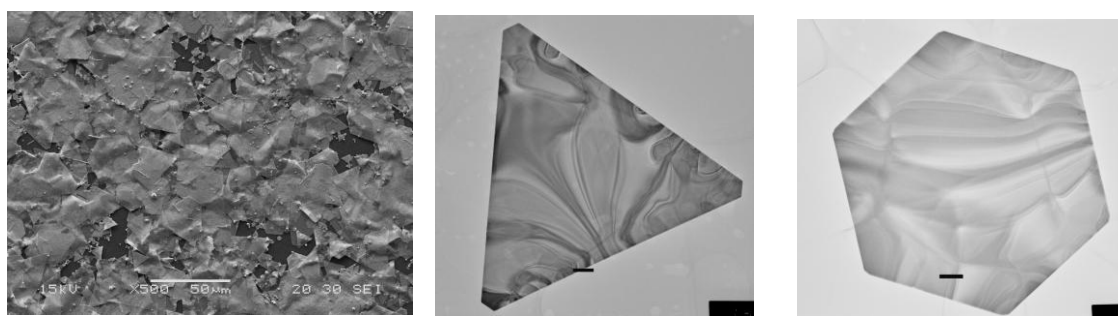


図 3.2.1.1.2.1-2 Au ナノシートの組織 (1500°C、[NaNO₃]=370 μM)

3.2.1.1.2.2 銅ナノロッドの合成

ポリマーの熱伝導を上げるためには、40vol% 以上の無機ナノフィラーの添加が必要になると考えられる。実用化を考えた場合、高価な Ag フィラーの多量添加は、最善の選択肢としてはなり得ないことが容易に予想される。コストと熱伝導の両面を考慮すると Ag (

419W/mK) よりも Cu (394W/mK) に高熱伝導フィラーとして大きな可能性を見いだすことが出来る。

3.2.1.1.2.2.1 ポリオール法を用いた Cu ナノ物質の合成法

Ag ナノロッドと同様に、エチレングリコールを溶媒としたポリオール法を用い Cu ナノ物質の合成を行ったが、生成物に CuO が多く、さらに等軸状粒子がほとんどであったため、還元性の高いプロピレングリコールを用い合成を行った。以下に無機塩を添加する場合の作製法を示す。CuNO₃ とポリビニルピロリドン K90 (PVP) をプロピレングリコールに溶解させる (A 液)。また、別に FeCl₃ をプロピレングリコールに溶解させた 180℃ の溶液も準備しておく (B 液)、これら 2 つのプロピレングリコール溶液を混合して 150～200℃ で加熱する。得られた沈殿物を遠心分離器を用いて採取する。

3.2.1.1.2.2.2 ポリオール法による Cu ナノロッドの合成における無機塩の添加効果

プロピレングリコール 12.5ml に対し CuNO₃ を 0.029～0.147g になるように濃度を変化させて合成を行ったところ、CuNO₃ 濃度の増加に伴い生成する粒子形状がロッド状から等軸状になることが分かった (図 3.2.1.1.2.2.2-1)。Ag ナノロッドの合成には無機塩が必要であったため、Cu ナノロッドの合成においても無機塩の効果は期待できる。3.2.1.1.1.1 の B 液に加える無機塩として FeCl₃、Na₂CO₃、NaI、Na₂S を検討した。しかしながら、全ての無機塩を加えた反応においてロッド状生成物は観察できず、無機塩の添加効果を確認することはできなかった。

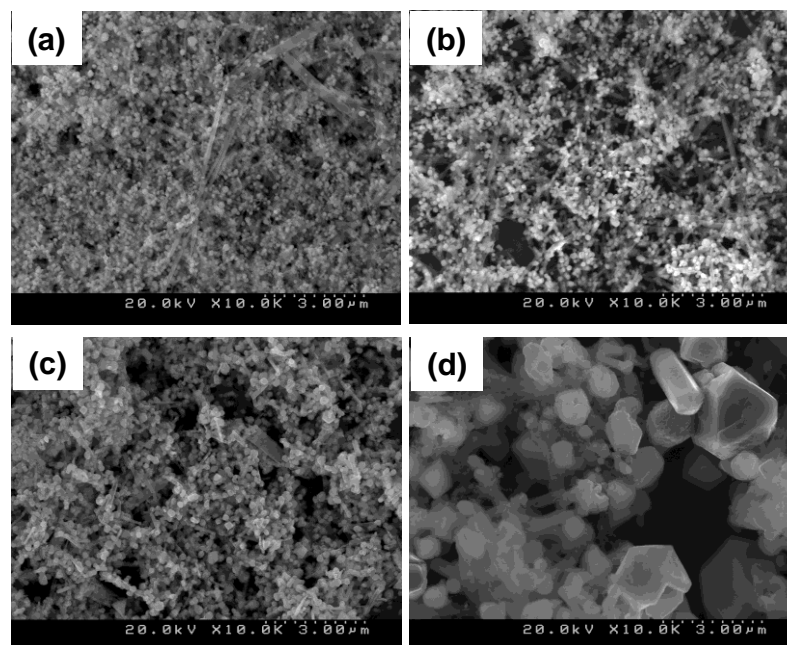


図3.2.1.1.2.2.2-1 異なる CuNO₃/プロピレングリコールの濃度比を用いポリオール法により合成した Cu ナノ材料の SEM 観察 ; CuNO₃/プロピレングリコール= (A) 0.029g/12.5ml, (B) 0.039g/12.5ml, (c) 0.072g/12.5ml, (D) 0.147g/12.5ml .

3.2.1.1.3 絶縁被覆 Ag ナノロッド

カーボンナノチューブなどの導電性一次元ナノ材料をポリマーに添加したときわずか 2～3vol%以下の添加量でも導電性が発現することが報告されている。本研究においても、導電性のフィラーを用いた場合、高熱伝導化と同時に絶縁処理も行わなければならない。

3.2.1.1.3.1 絶縁被覆 Ag ナノロッドの合成

エチレングリコール 50ml にチタン酸テトライソプロポキシド (TIPT) と AgNO_3 を加え、100～170℃で加熱するポリオール法によって、 TiO_2 被覆 Ag ナノロッドの合成を行った。

3.2.1.1.3.2 絶縁被覆 Ag ナノロッドの合成条件

AgNO_3 : TIPT のモル比および合成温度を変化させて、Ag ナノ粒子の合成を行った (図 3.2.1.1.3.2-1)。熱処理温度の上昇に伴ってナノロッドのアスペクト比も上昇した。150～170℃で熱処理を行った場合、 AgNO_3 の割合が多くなるとロッド状粒子以外に綿状の微粒子が観察された。高温で TIPT 過剰の組成で反応を行うとアスペクト比の高い絶縁被覆 Ag ナノロッドが得られることが分かった。

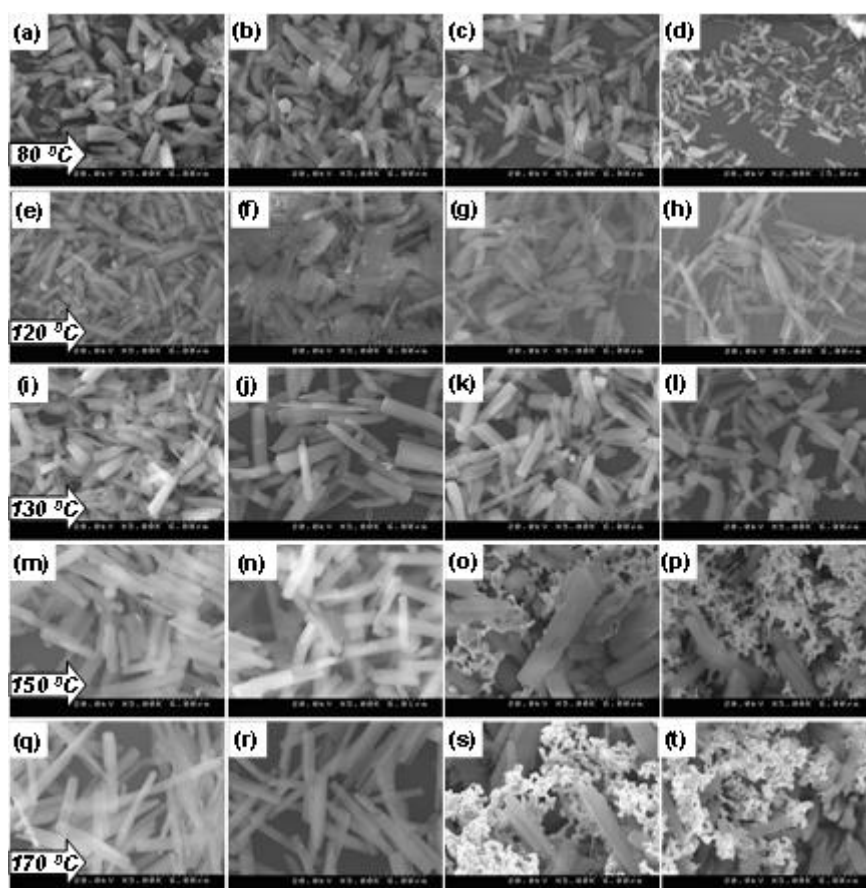


図 3.2.1.1.3.2-1 異なる合成温度および異なる AgNO_3 /TIPT モル比を用いたポリオール法により合成した TiO_2 被覆 Ag ナノ材料の SEM 観察; (a～d) 80 °C, (e～h) 120 °C, (i～l) 130 °C, (m～p) 150 °C, (q～t) 170 °C; AgNO_3 /TIPT モル比=0.2 (a, e, i, m, q), 0.6 (b, f, j, n, r), 1.0 (c, g, k, o, s), and 2.0 (d, h, l, p, t).

3.2.1.1.4 金属ナノフィラーのまとめ

- 1.ポリオール法を用いた Ag ナノロッドの合成および異方成長のメカニズムを解明した。
- 2.Ag ナノロッドの合成で得られた知見をもとに、Cu ナノロッドの合成を行ったが、ロッド状物質の収率は極めて低く、形状もアスペクト比が低いものしか得られなかった。
- 3.チタン酸テトライソプロポキシドを添加したポリオール法を開発することにより、絶縁被覆 Ag ナノロッド（チタニア被覆 Ag ナノロッド）の合成に成功した。

3.2.1.2 セラミックスナノファイラー

達成状況

1.金属触媒を添加することによって、 Si_3N_4 の生成温度を低下させることができた。また得られる Si_3N_4 はナノワイヤー形状であった。

2. 1250°C 1時間の熱処理の後、 1400°C 熱処理を行うと、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ナノワイヤーは $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ナノワイヤーに変化した。 1400°C の熱処理時間の上昇と共に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の生成率が上昇した。

3.窒素加圧雰囲気中で熱処理を行うことにより、ナノワイヤー形状を有した状態で Si_3N_4 の β 化率を上げることができた。

4. MgO または Y_2O_3 の添加により β 化が促進されることが分かった。 MgO 添加のものでは一部ワイヤー形状のものが確認されたが、 Y_2O_3 添加ではワイヤー形状の生成物が観察されなかった。

5.ワイヤー形状で β 化率の高い Si_3N_4 ファイラーほどエポキシ樹脂の熱伝導度の改善に硬化があった。 β 化率の高い Si_3N_4 ナノワイヤーを60vol%添加したエポキシハイブリッド材料は、ナノワイヤーの配向方向で 8.7W/mK 、またその垂直方向で 6.0W/mK の高い熱伝導度を達成することができた。

金属は金属陽イオンとその間を自由に動き回る自由電子との弱い金属結合により形成されており、その自由電子の存在により良好な電気伝導性と熱伝導性を示す。つまり金属材料においては、高熱伝導性であるということは高電気伝導性であるということである。本プロジェクトでは、絶縁性の高放熱樹脂の開発を目的としているため、熱伝導の改善と共に電気伝導性が発現することは望ましくない。そこで、金属結合ではなく、主にイオン結合や共有結合で形成されているセラミックスに注目した。元素またはイオンの結合強度は、金属結合、イオン結合、共有結合の純に大きくなり、自由電子ではなくフォノン（格子振動）により熱が伝達される場合は、結合強度が高い共有結合性の材料ほど高熱伝導を示すことが報告されている。身近なセラミックスとしては Al_2O_3 や ZrO_2 などの金属酸化物が連想されるが、金属酸化物は金属元素とOが周期表上でも離れていることから明らかなように、金属陽イオンと酸素イオンのイオン結合成分が高いことが分かる。しかしながら、セラミックスの中でも非酸化物と呼ばれている窒化物や炭化物に含まれるNやCは、周期表上でもSi、Al、Bなどの陽イオンと近いため、電気陰性度に大きな差が無く、共有結合成分が高いことが知られている。共有結合性の他にも、構成元素が軽いことや、対称性の高い結晶構造であるほどフォノンの伝達が良くなり、熱伝導が上昇することが報告されている。代表的なセラミックスや金属の熱伝導度を図3.2.1.2-1に示す。以上のことを考慮すると、高熱伝導が達成出来る物質としては Si_3N_4 、BN、AlN、SiCなどが考えられ、さらに絶縁体となると Si_3N_4 、BN、AlNが候補になる。これらの非酸化物セラミックスを用いた高熱伝導ファイラーの合成とそれらを添加した樹脂複合材の評価をおこなった。

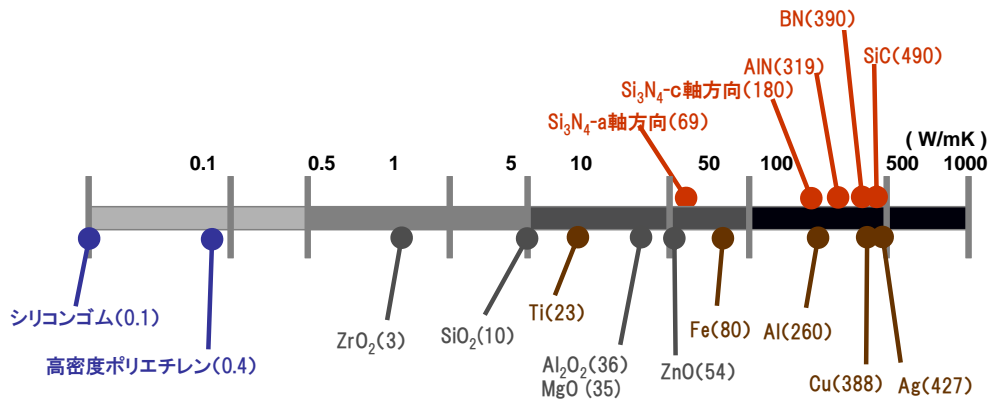


図 3.2.1.2-1 代表的な材料の熱伝導度

3.2.1.2.1 β-Si₃N₄ ナノワイヤー

著しく低熱伝導の有機高分子材料（ポリマー材料）に高熱伝導のセラミックスフィラーを添加した場合、有機高分子とセラミックスの間での熱損失が大きく、ポリマー材料の高熱伝導が達成されることが報告されている。有機高分子とセラミックスの熱損失を低減させるために、接触回数を減らすことが有効に働くと考えられる。有機高分子とセラミックスフィラーの界面数を減らすためには、熱伝導パスが長くとれる一次元形状を有するフィラーが有効に働くと考えられる。高熱伝導非酸化物の中で容易に一次元構造を達成できる材料としては Si₃N₄ ナノワイヤーが考えられる。Si₃N₄ ナノワイヤーは SiO₂ にカーボンと触媒金属を加え窒素雰囲気中で熱処理することにより合成可能である。Si₃N₄ には α 型と β 型があり、β-Si₃N₄ が高熱伝導タイプであることが知られているが、報告されている Si₃N₄ ナノワイヤーは全て α 型である。本研究では β-Si₃N₄ ナノワイヤーの合成を検討するとともに、その樹脂複合材料を合成し熱伝導度の評価を行った。

3.2.1.2.1.1 Si₃N₄ フィラーの合成方法

Si₃N₄ の合成は、シリカとカーボンの混合物を窒素雰囲気中約 1450°C で熱処理する炭素還元窒化反応を行い合成する方法が一般的である。この方法でも表面に少量 Si₃N₄ ナノワイヤーは生成するが、さらに収率を上げるために金属触媒の添加を行う。水を溶媒として用い、シリカ粉末とカーボン粉末、さらに硝酸コバルトを超音波ホモジナイザーを用い十分混合させる。カーボン粉末の添加量は SiO₂ 中の O が CO ガスとして消費されるように SiO₂ の 39.9 重量% 加えられた。続いて乾燥し、熱処理用粉末とした。熱処理は常圧から 9.5 気圧の窒素雰囲気中、1200~1850°C で行った。また、β 相の生成を促進するために、出発原料に Y₂O₃ または MgO を加えたものについても生成物の評価を行った。

3.2.1.2.2 実験結果：Si₃N₄ フィラーの作製およびハイブリッド材料の熱伝導度

3.2.1.2.2.1 金属触媒の添加効果

シリカにカーボンを加え窒素雰囲気中で熱処理（シリカの炭素還元窒化反応）を行うと約 1400~1450°C で Si₃N₄ が生成し始める。Si₃N₄ の生成温度は狭く、1400°C ではほとんど反応が進まず、しかも 1450°C を越えてしまうと、常圧の窒素雰囲気下ではカーボン発熱体から発生するカーボン含有ガスとの反応により SiC の生成が優先されてしまう。しかしながら、先の研究でシリカに不純物として Fe が含まれる場合に、ファイバー状の α-Si₃N₄

が生成することが報告されていることから、本研究ではこの反応を利用して、触媒となる金属元素が生成する Si_3N_4 の 1vol% となるように金属塩(硝酸コバルト)を添加して、 Si_3N_4 ナノワイヤーの合成を検討した。触媒として、酸化コバルトではなく硝酸コバルトを添加した理由としては、硝酸コバルトが溶媒に可溶なため、乾燥工程で SiO_2 粉末表面に均一に被覆可能であり、さらに加熱により酸化コバルトに変化することができるからである。

図 3.2.1.2.2.1-1 には、触媒として硝酸コバルト添加または未添加の原料を熱処理温度（熱処理条件；C,D：1250°C10 時間窒素雰囲気、A,B：1450°C10 時間窒素雰囲気）を変化させて合成したサンプルの XRD および熱処理直後の写真を示した。金属触媒の添加により Si_3N_4 の生成が促進されていることがわかる。1250°C 熱処理では、触媒を添加した合成物は Si_3N_4 の色に似た灰色を示しているが、触媒を添加していない反応物に関しては熱処理前と同様にカーボンの黒色が目立った。実際、触媒無添加の原料を 1250°C で炭素還元窒素化した生成物の XRD は原料と同様にほぼ非晶質であった。これより、触媒として硝酸コバルトを加えることによって、ナノワイヤー形状の Si_3N_4 を低温で合成することが可能になることがわかった。

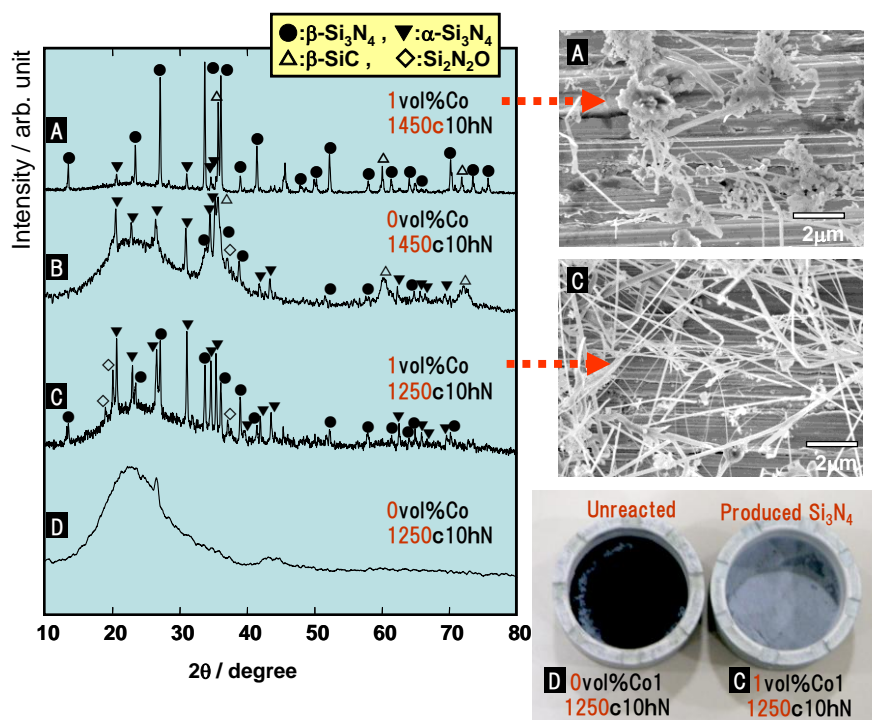


図 3.2.1.2.2.1-1 シリカ、カーボン、窒素ガスを用いた窒化珪素の合成における金属触媒の影響

- A: SiO_2 , C, 1vol%Co ; 1450°C10 時間窒素雰囲気
- B: SiO_2 , C, Co 無添加 ; 1450°C10 時間窒素雰囲気
- C: SiO_2 , C, 1vol%Co ; 1250°C10 時間窒素雰囲気
- D: SiO_2 , C, Co 無添加 ; 1250°C10 時間窒素雰囲気

3.2.1.2.2.2 熱処理温度が Si₃N₄ ナノワイヤーの生成条件に与える影響

図 3.2.1.2.2.2-1 に、図 3.2.1.2.2.1-1 同様 1vol% の Co が生成するように硝酸コバルトを加え、熱処理温度を変化して合成したサンプルの XRD を示す。1200°C というかなり低温で α -Si₃N₄ が生成しはじめることが確認できた。さらに、合成温度の上昇に伴って β -Si₃N₄ の生成比が増大していることがわかった。しかしながら、図 3.2.1.2.2.2-1 の SEM 写真からは、1250°C の熱処理で最もワイヤーの生成率が多く、温度の上昇とともにワイヤー以外の等軸状粒子の割合が増えていく様子が観察された。 α -Si₃N₄ は結晶構造上、微量であるが酸素を結晶内に取り込みやすく 100W/mK 以上の高熱伝導が望めないと考えられている。一方、 β -Si₃N₄ は不純物を取り込みにくく、現在、高熱伝導が達成されている Si₃N₄ の結晶型は全て β 型である。本研究でも、従来報告されている α -Si₃N₄ ナノワイヤーよりも、 β -Si₃N₄ ナノワイヤーの方が高熱伝導フィラーとして適しているため、より高い温度での合成が望ましい。しかしながら、常圧窒素雰囲気下で熱処理温度が高い場合、ワイヤーの生成率が減るばかりか、カーボンヒーターから発生するカーボン含有ガスとの反応により 1450°C 以上では SiC の生成が優先される。カーボン含有ガスとの反応を防ぐためには、1400°C 程度の温度で長時間熱処理を行うか、窒素加圧下で焼成を行うことが有効に働くと考えられる。そこで次に、1250°C の熱処理で α -Si₃N₄ ワイヤーを高収率で生成し、続いて 1400°C で長時間熱処理を行うことにより β -Si₃N₄ への転換を検討する (3.2.1.2.2.3)。または、高温窒素加圧下で β -Si₃N₄ に転換していくプロセス (3.2.1.2.2.4) の検討を行った。

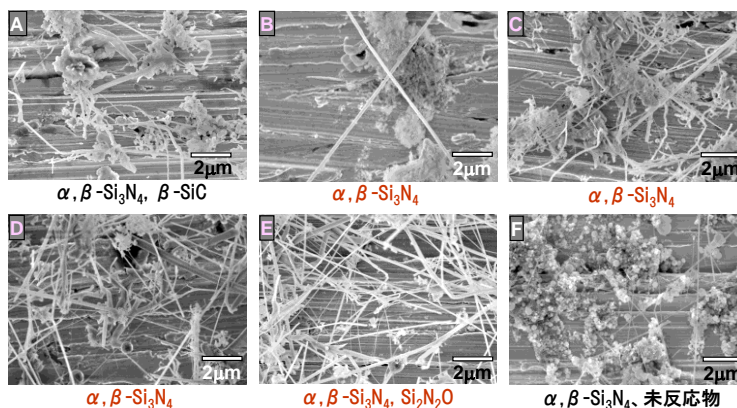
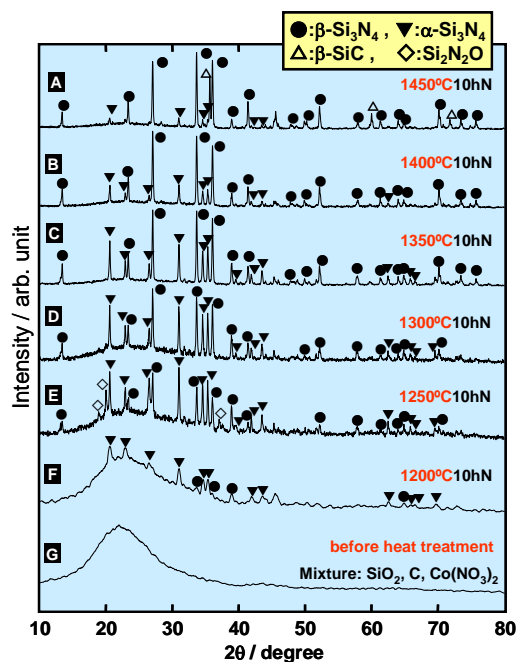


図 3.2.1.2.2.2-1 シリカ、カーボン、硝酸コバルト混合物を窒素ガス雰囲気中 1200°C～1450°Cで 10 時間熱処理を行った生成物の XRD パターンと SEM 観察

3.2.1.2.2.3 熱処理条件が β 相生成率に与える影響

先の実験において、熱処理温度が高いほど β 相の生成率が上がることを報告した。しかしながら、熱処理温度が 1450°C 以上になると、熱処理雰囲気に混入するカーボンガス（カーボンガスはカーボン発熱体から発生）との反応により SiC が生成する。このため、1400°C での熱処理時間を変化させて β 相の生成率に与える影響を調べた。熱処理条件としては、1250°C 1 時間の熱処理でナノワイヤー構造を成長させた後に、1400°C まで温度を上げ、0～20 時間熱処理を行った。図 3.2.1.2.2.3-1 から分かるように、1400°C での熱処理時間の増加とともに、β 相の生成率が上昇した。しかしながら、長時間（20 時間）熱処理を行うと、SiC の生成も確認された。これより窒素雰囲気中での熱処理には限界があることが予想される。そこで次に窒素加圧雰囲気での熱処理について検討した。

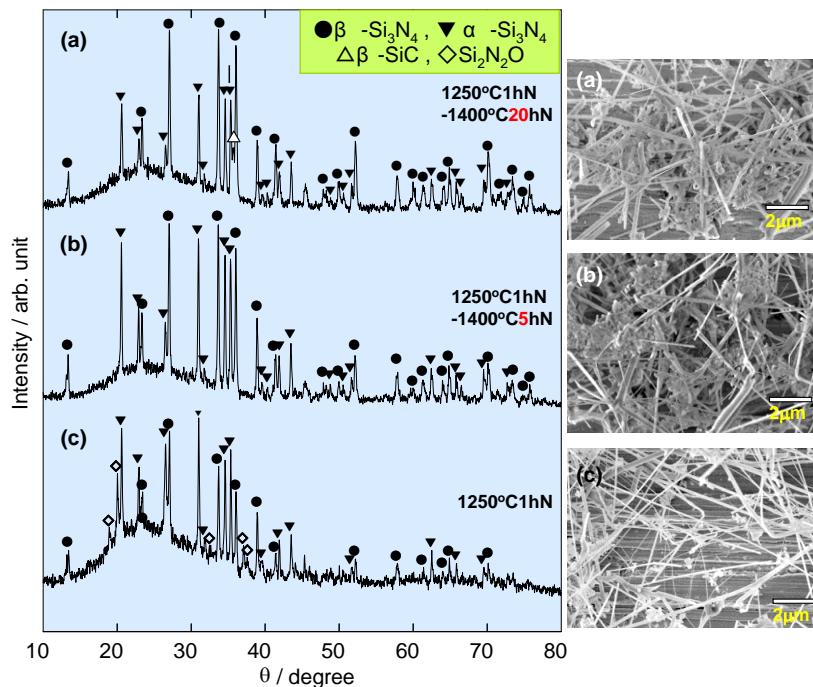
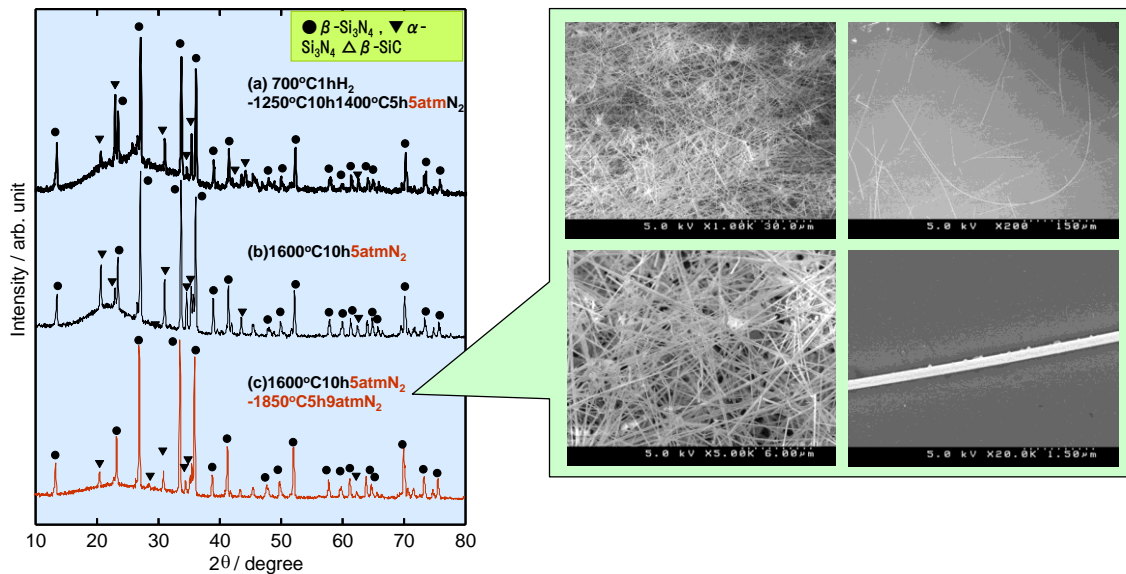


図 3. 2. 1. 2. 2. 3-1 β - Si_3N_4 の合成における 1400°C での熱処理時間が与える影響 (a) $1250^\circ\text{C}1\text{h}-1400^\circ\text{C}20\text{h}$ in N_2 , (b) $1250^\circ\text{C}1\text{h}-1400^\circ\text{C}5\text{h}$ in N_2 , (c) $1250^\circ\text{C}1\text{h}$ in N_2 .

3. 2. 1. 2. 2. 4 窒素ガス圧および高温熱処理の影響

常圧窒素雰囲気下 1400°C での長時間の熱処理では、 β 化率は上昇するが、 SiC が生成するという問題点が生じた。そこで、 SiC の生成を抑制するために窒素ガス圧 9.5atm まで上昇させて合成を行った。雰囲気のガス圧を上昇させることによって、ヒーターからのガスの発生を抑制できる可能性がある。その結果、図 3.2.1.2.2.4-1 からわかるとおり、生成物のワイヤー構造が崩れることなく β 化率が増加することがわかった。ワイヤーは長いもので 1mm 近いものもあり（直径 200nm ）、図 3.2.1.2.2.4-2 に示すようにバインダー無しで不織布の形成が可能であった。雰囲気窒素ガス圧を上げることによって SiC の生成が抑制されるため、 1400°C 以上での熱処理が可能となり、熱処理温度の上昇に伴って β 化が促進されることもわかった。このように、合成時の窒素ガス圧を上げることによって、ワイヤー収率の高い β - Si_3N_4 ナノワイヤーが合成可能であることを見いだした。



金属触媒、焼成温度、窒素圧などの合成条件制御により、β-Si₃N₄ ナノワイヤーの高収率合成に成功

図 3.2.1.2.2.4-1 β-Si₃N₄ ナノワイヤーの合成における熱処理雰囲気窒素ガス圧の影響



図 3.2.1.2.2.4-2 Si₃N₄ ナノワイヤーから作られた不織布

3.2.1.2.2.5 MgO および Y₂O₃ 添加が β 相生成率に与える影響

MgO および Y₂O₃ とともに Si₃N₄ の α-β 相転位を引き起こすことが報告されている。また、Si₃N₄ に固溶することなく粒内酸素を除去する働きがあるため、Si₃N₄ の高熱伝導助剤として有名である。MgO または Y₂O₃ がそれぞれ 2wt% になるように、硝酸マグネシウムまたは硝酸イットリウムをシリカ、カーボン、硝酸コバルトに加え、常圧の窒素雰囲気中で Si₃N₄ の合成を行った。熱処理条件は、1250°C でナノワイヤー構造を成長させた後に、1400°C まで温度を上げ、5 時間熱処理を行った。図 3.2.1.2.2.5-1 からわかるように、MgO および Y₂O₃ の添加により β 相への相転位が促進されていることがわかる。しかしながら、ワイヤー形状の生成率が悪く、特に Y₂O₃ 添加のものではナノワイヤーの生成は確認できなかった。

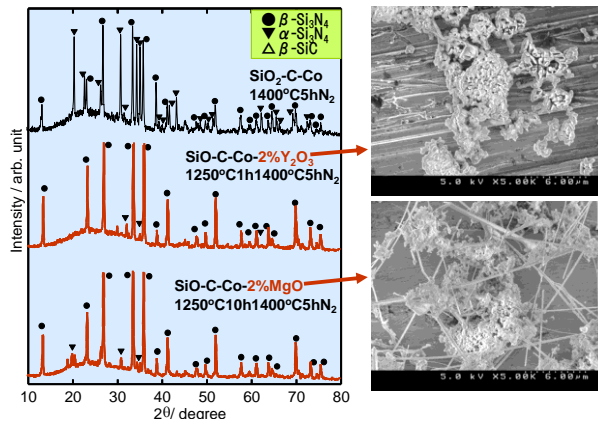
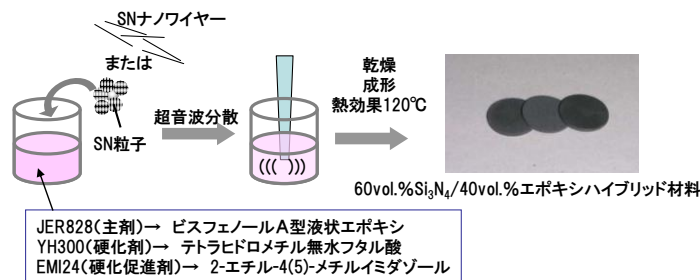


図 3.2.1.2.2.5-1 SiO₂、カーボン、硝酸コバルト混合物からのβ-Si₃N₄ ナノワイヤーの合成における MgO または Y₂O₃ の添加効果

3.2.1.2.2.6 Si₃N₄/エポキシハイブリッド材料の作製

ハイブリッド材料は、Si₃N₄成分を 60vol%、エポキシ樹脂成分を 40vol%となるように原料が以下のように調整された。ビスフェノール A 型液状エポキシ（主剤：JER828）、テトラヒドロメチル無水フタル酸（硬化剤：YH300）、2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール（硬化促進剤：EMI24）を重量比で 100：80：2 になるようにアセトン中に溶解し、さらに合成した Si₃N₄ 粉末を加え、超音波ホモジナイザーを用い 5 分間混合を行った。続いてエバポレーターを用いアセトンを除去し、得られた粉末を金型に入れて 100MPa 一軸加圧下 120°C で 2 時間硬化処理を行いハイブリッド材料を作製した。図 3.2.1.2.2.6-1 に合成イメージと作製されたハイブリッド材料の写真およびエポキシ複合材料の熱伝導率測定結果を示す。



Specimen	面内方向 Thermal Conductivity ^{*,1)} (W/mK)	厚さ方向 Thermal Conductivity ^{*,2)} (W/mK)
Epoxy/Si ₃ N ₄ -5wt% Y ₂ O ₃	3.5	2.6
Epoxy/Si ₃ N ₄ -5wt% MgO	3.8	2.4
Epoxy/Si ₃ N ₄ nanowire 1600°C10h5N	4.9	3.1
Epoxy/Si ₃ N ₄ nanowire 1850°C10h9.5N	8.7	6.0
Epoxy/市販 Si ₃ N ₄	1.1	1.4

*ハイブリッド材料は60vol.%Si₃N₄と40vol.%エポキシ樹脂からなり、成形プレスの加圧と平行方向の熱伝導度¹⁾ および垂直方向の熱伝導²⁾

ナノワイヤー化により熱伝導率が4~8倍の複合材料が得られた

図 3.2.1.2.2.6-1 Si₃N₄/エポキシ樹脂ハイブリッド材料の作製イメージおよびエポキシ複合材料の熱伝導率測定結果

3.2.1.2.2.7 Si₃N₄/エポキシハイブリッド材料の熱伝導度

得られたハイブリッド材料の相対密度は90~95%であった。熱伝導は成形時のプレス平行方向（成型体ペレットの厚さ方向）とプレス垂直方向（ペレットの面内方向）の2方向で測定を行い、データを図3.2.1.2.2.6-1に示した。

Si₃N₄ナノワイヤーを一軸加圧プレスを行ってエポキシ樹脂と成型した場合、プレス垂直方向（つまりペレット面内方向）に熱伝導フィラーが配向するため、面内方向の熱伝導が高くなることが予想される。市販の平均粒径0.2μmの等軸状BN粒子（宇部興産：SN-E10）を複合化したハイブリッド材料の熱伝導は、面内1.1W/mK、厚さ1.5W/mKであった。粉末が低温で合成されているため、結晶性が低く比較的低熱伝導を示したと考えられる。また、MgOやY₂O₃はSi₃N₄に固溶することなく粒成長とβ化を促進し、さらにSi₃N₄粒子内の固溶酸素を除去する働きもあることから、高熱伝導化が期待される。しかしながら、シリカ、カーボン、硝酸コバルトに生成するSi₃N₄の5wt% Y₂O₃またはMgOを加えた混合粉末を1600°C 3時間6atm窒素雰囲気中で熱処理したSi₃N₄サンプルは粒径1~2μm程度の等軸状を示し、これから作製したハイブリッド材料の熱伝導は、面内3.5~3.8W/mK、厚さ2.4~2.6W/mKであり、大きな改善は確認できなかった。これらの等軸状Si₃N₄粒子とは異なり、3.2.1.2.2.4で説明した窒素加圧雰囲気下で高温熱処理合成したSi₃N₄ナノワイヤーを混合し作製したハイブリッド材料の熱伝導は、厚さ方向6.0W/mK、面内方向8.7W/mKであり、実用可能な5W/mKを超える熱伝導を達成することができた。

3.2.1.2.3 まとめ：β-Si₃N₄ナノワイヤー

1.金属触媒を添加することによって、Si₃N₄の生成温度を低下させることができた。また得られるSi₃N₄はナノワイヤー形状であった。

2.1250°C 1時間の熱処理の後、1400°C熱処理を行うと、Si₂N₂O ナノワイヤーはα-Si₃N₄ ナノワイヤーに変化した。1400°Cの熱処理時間の上昇と共にβ-Si₃N₄の生成率が上昇した。

3.窒素加圧雰囲気中で熱処理を行うことにより、ナノワイヤー形状を有した状態でSi₃N₄のβ化率を上げることができた。

4.MgO または Y₂O₃の添加によりβ化が促進されることが分かった。MgO添加のものでは一部ワイヤー形状のものが確認されたが、Y₂O₃添加ではワイヤー形状の生成物が観察されなかった。

5.ワイヤー形状でβ化率の高いSi₃N₄フィラーほどエポキシ樹脂の熱伝導度の改善に硬化があった。β化率の高いSi₃N₄ナノワイヤーを60vol%添加したエポキシハイブリッド材料は、ナノワイヤーの配向方向で8.7W/mK、またその垂直方向で6.0W/mKの高い熱伝導度を達成することができた。

3.2.1.3 BN フィラー

達成状況

BN フィラーの熱伝導異方性を改善するために、焼結助剤を用いた BN の凝集粒子の作製を検討した。助剤として Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 の希土類酸化物を添加し液相焼結することにより、BN の緻密な凝集粒子を合成することができた。そして、この BN 凝集粒子を 70vol% 添加したエポキシハイブリッド材料は、17W/mK の高い熱伝導度を示した。高熱伝導化の要因としては、BN の結晶性向上も考えられるが、凝集粒子径の増大が大きく寄与していると予想される。また、助剤として MgO のみの添加効果は確認できなかったが、 Y_2O_3 などの助剤と混合して使用することにより、緻密な凝集粒子とハイブリッド材料の高い熱伝導を達成することができた。

h-BN は、グラファイトと同じ結晶構造をとっており、B と N の強い共有結合からなる六角網面のシートが弱いファンデルワールス力で c 軸方向に積層されている。そのため h-BN の a 軸方向である六角網面のシート方向には 390W/mK 近い高い熱伝導を持つが、c 軸方向である積層方向では 1~3W/mK の著しく低い熱伝導をもつ。h-BN のシート面内にあたる a 軸方向は原子が密に詰まっているが、c 軸方向はシート層間にあたり原子密度が疎であるため、h-BN の結晶形態は a 軸方向に成長した平板構造をとっている。そのため、h-BN を複合化したハイブリッド材料では、BN 配向方向とその垂直方向で熱伝導異方性が大きくなるという問題点があった。そのため、熱伝導異方性の少ないハイブリッド材料を作製するためには、熱伝導異方性の少ない BN 粒子を作製する必要がある。熱伝導異方性を低減させる方法として、本研究では図 3.2.1.3-1(A)に示すような平板状粒子を焼結させて、擬似的に熱伝導性異方性をなくした焼結性 BN と (3.2.1.3.1)、図 3.2.1.3-1 (B) に示すようなホウ化物を経由した BN の合成法を利用して c 軸方向に BN を成長させた等軸状 BN について (3.2.1.4 および 3.2.1.5) 報告する。

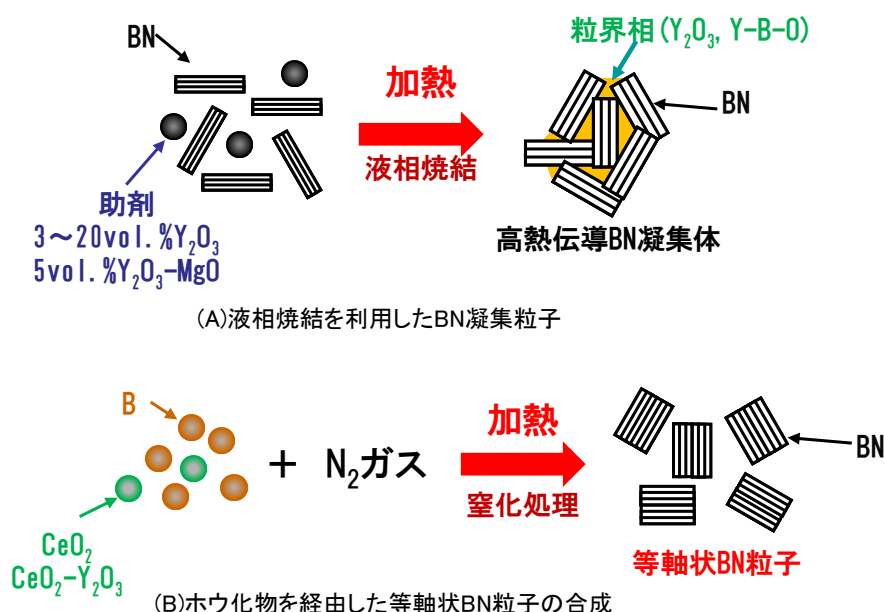


図 3.2.1.3-1 熱伝導異方性の少ない BN 粒子の作製イメージ

3.2.1.3.1 焼結助剤を添加して作製した BN フィラー

熱伝導異方性の少ないランダムな BN 凝集体を作製するために、BN の微小焼結体の作製を行う。BN は B と N の強い共有結合により形成されており難焼結性材料であるが、焼結助剤の添加により緻密な多結晶体を得ることができる。また、BN の粒子径が細かく、酸素含有量が数 wt%あるものは焼結性に優れていることも分かっている。そこで、出発原料として一次粒子径 50nm (二次粒子径 3 μ m)、酸素含有量 6.5wt%の BN ナノ粒子粉末を選んだ。含有されている酸素は酸化ホウ素の形で存在しており、焼結助剤と同様に粒成長と緻密化を促進することが報告されている。用いる焼結助剤としては、本研究者の別の研究で BN の粒成長に効果が見られた希土類酸化物と MgO を用いる。これらの酸化物は低温で酸化ホウ素と反応し液相を生成するため、液相焼結によって BN の緻密化が進行する。

3.2.1.3.1.1 焼結助剤を添加して作製した BN フィラーの実験方法

3.2.1.3.1.1.1 フィラーの作製方法

ビーカーに、BN 粉末 (一次粒径 50nm、日新リフフラテック ABN)、焼結助剤として希土類酸化物または MgO、カーボン粉末 (平均粒径 0.013 μ m、三菱化学、カーボンブラック #2600) が加えられた。助剤成分は BN と助剤の総量の 3~30vol%になるように、またカーボン粉末は過剰な酸化物成分を除くために BN の 2.4wt%になるように計算された。さらに、これら粉末に溶媒としてエタノールを 150ml 加え、均一に混合するために超音波ホモジナイザー (イカソニック (Ikasonic) U200S-イカ・ラボルテヒニク (IKA Labortechnik)) を用い、5 分間超音波処理を行った。得られたスラリーのエタノール溶媒をエバポレーターで除去し、乾燥した混合粉末を得た。混合粉末を BN が塗布されたカーボン坩堝に入れ、多目的高温炉 (富士電波工業株式会社、ハイマルチ 5000) を用い窒素雰囲気中 ~2000 $^{\circ}$ C まで熱処理を行い、窒化ホウ素凝集体を得た。

3.2.1.3.1.1.2 ハイブリッド材料の作製方法

ハイブリッド材料は、BN 成分を 70vol%、エポキシ樹脂成分を 30vol%となるように原料が以下のように調整された。ビスフェノール A 型液状エポキシ (主剤 : JER828)、テトラヒドロメチル無水フタル酸 (硬化剤 : YH300)、2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール (硬化促進剤 : EMI24) を重量比で 100 : 80 : 2 になるようにアセトン中に溶解し、さらに合成した助剤添加 BN 粉末を乳鉢で 5 分間粉砕したものを加え、超音波ホモジナイザーを用い 5 分間混合を行った。続いてエバポレーターを用いアセトン除去し、得られた粉末を金型に入れて 100MPa 一軸加圧下 120 $^{\circ}$ C で 2 時間硬化処理を行いハイブリッド材料を作製した。

3.2.1.3.2 実験結果 : 焼結助剤を添加して作製した高熱伝導 BN フィラーおよびハイブリッド材料の熱伝導度

3.2.1.3.2.1 Y₂O₃ 助剤の添加効果

図 3.2.1.3.2.1-1 には BN の 0~30vol%になるように Y₂O₃ を、そして BN の 2.4wt% となるようにカーボン粉末を添加して 2000 $^{\circ}$ C 5 時間窒素雰囲気中で熱処理した生成物の XRD パターンを示す。Y₂O₃ を添加した系で、h-BN と Y₂O₃ の両方のピークを同定

できた。 Y_2O_3 としては単斜晶と立方晶が確認できるが、添加量 16vol%以上では立方晶のピーク割合が著しく大きくなった。 Y_2O_3 の添加量に伴ってBNのピークがシャープになっていることがわかる。さらに、 Y_2O_3 を添加することによって(100)および(102)のピークが明確に確認できるようになった。これにより、 Y_2O_3 助剤を添加することにより、BNの結晶性が向上していることが予想される。また表 3.2.1.3.2.1-1には、h-BNの(002)面の回折ピークの半価幅と70vol%BNを複合化させたエポキシ樹脂の熱伝導度を示している。

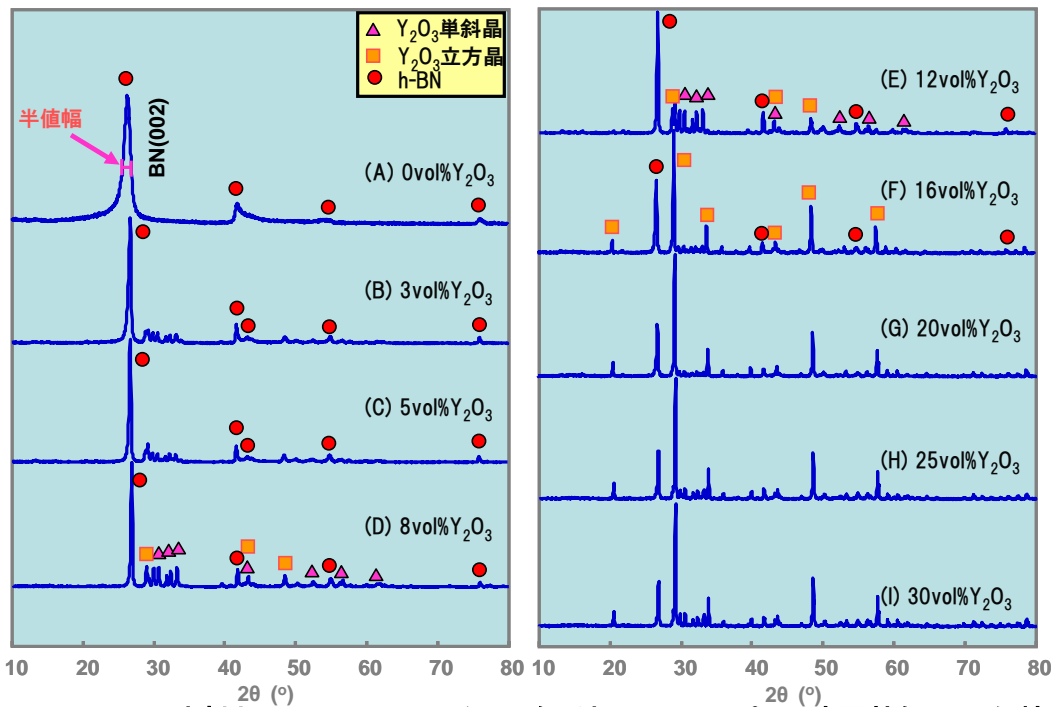


図 3.2.1.3.2.1-1 助剤として 0~30vol% Y_2O_3 を添加して 2000°C5 時間熱処理した焼結体の XRD

表 3.2.1.3.2.1-1

助剤として 0~30vol% Y_2O_3 して 2000°C5 時間熱処理して作製したフィラーの h-BN (002) 面の回折ピークの半価幅とハイブリッド材料の熱伝導度

助剤	Fig.20との対応	h-BN(002) 半価幅(°)	ハイブリッド材料の熱伝導度* プレス 平行(W/mK)	ハイブリッド材料の熱伝導度* プレス 垂直 (W/mK)
0 vol.% Y_2O_3	(A)	1.18	3.3	4.3
3 vol.% Y_2O_3	(B)	0.41	7.9	11.4
5 vol.% Y_2O_3	(C)	0.29	9.5	15.4
8 vol.% Y_2O_3	(D)	0.24	15.8	20.9
12 vol.% Y_2O_3	(E)	0.21	16.2	16.5
16 vol.% Y_2O_3	(F)	0.26	11.3	12.7
20 vol.% Y_2O_3	(G)	0.23	17.1	22.6
25 vol.% Y_2O_3	(H)	0.22	12.9	-
30 vol.% Y_2O_3	(I)	0.22	7.5	-

*ハイブリッド材料は70vol.%BNと30vol.%エポキシ樹脂からなる

Y_2O_3 の添加と共に半価幅は小さくなり、8~12vol%以上の添加量で、半価幅が 0.21° ~ 0.24° の低い値で下限界値に達していると考えられる。このデータからも Y_2O_3 添加により結晶性が向上していることが予想される。また、ハイブリッド材料の熱伝導も、 Y_2O_3 が 8~20vol%添加で安定して 16~17W/mK の高い値が得られた。これより、 Y_2O_3 添加により、BN の結晶性が向上しフィラーとしての熱伝導度も向上していることが期待される。

図 3.2.1.3.2.1-2 に 0~20vol% Y_2O_3 を添加し焼成した BN の組織観察を示す。また【 】にはハイブリッド材料のプレス平行方向の熱伝導、()にはプレス垂直方向の熱伝導も示す。

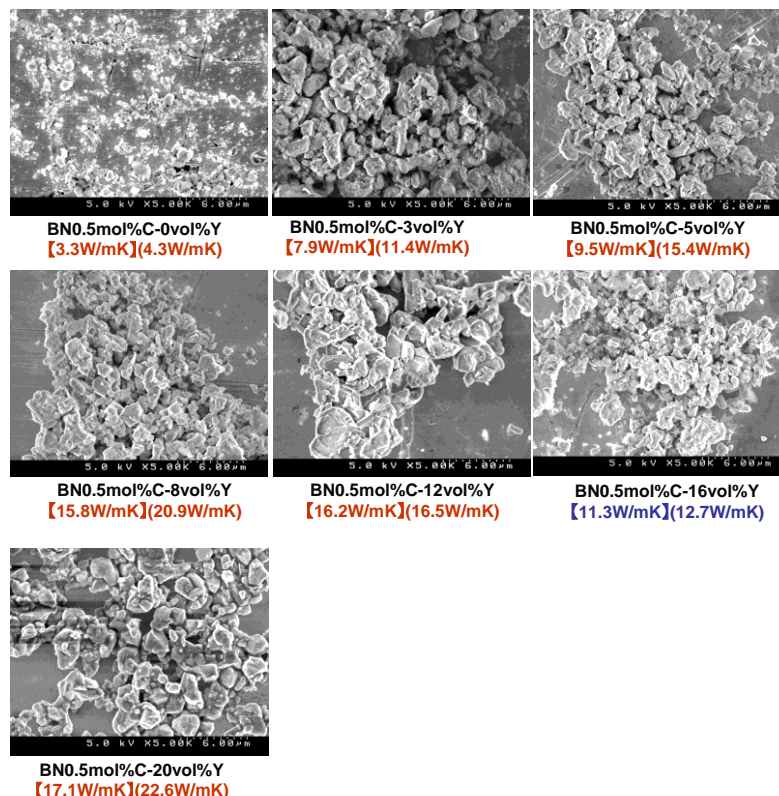


図 3.2.1.3.2.1-2 助剤として 0~20 vol%の Y_2O_3 を添加して 2000℃で 5 時間熱処理することにより作製した BN フィラーの SEM 観察。【 】は 70vol%BN と 30vol%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の成形プレスの加圧平行方向の熱伝導度、および垂直方向の熱伝導度 ()。

SEM 観察用のサンプルは次のように作製した。まず、得られた助剤添加 BN 粉末を 5 分間乳鉢粉碎後に、アセトン中溶媒中で超音波ホモジナイザーを用い 5 分間超音波分散する。この分散液を観察用ホルダー上に滴下し乾燥させたものを SEM 観察を行った。この作製方法は 3.2.1.3.1.3 で説明したハイブリッド材料の作製方法とほぼ同じである。つまり観察されたフィラー形状はハイブリッド材料中のフィラーとほぼ同じであることが予想される。 Y_2O_3 を添加して焼成したものは 1~4 μ m 程度の破碎粒状の粒子が観察された。おそらく、高温で Y_2O_3 単独または Y_2O_3 と BN に含まれる酸化ホウ素成分の反応により液相の生成し液相焼結が起こる。この液相焼結によって形成され

た BN 凝集体が乳鉢およびホモジナイザーで粉碎されて図 3.2.1.3.2.1-2 のような写真になったと考えられる。Y₂O₃ 添加量 3~20vol% までほぼ似たような粒子形状であったことから、図 3.2.1.3.2.1-2 に見られる BN 凝集体の粒径は SEM サンプル作製時の粉碎工程に依存していると考えられる。Y₂O₃ の添加により BN の微細な焼結体のような BN 結晶の強い凝集体が形成されるため、フィラーとしてのサイズが助剤未添加のものより大きく、しかも凝集体中では BN がランダムに配向しているため、擬似的に凝集体中の熱伝導異方性が低減されている。Y₂O₃ 助剤添加 BN によるハイブリッド材料の熱伝導の改善には、フィラーサイズの増大と熱伝導異方性の減少も寄与していることが期待される。

3.2.1.3.2.2 Y₂O₃ 助剤以外の効果

高熱伝導非酸化物の焼結助剤としては、Y₂O₃ より他の希土類酸化物やアルカリ土類酸化物なども効果があることが報告されている。そこで、Yb₂O₃、CeO₂、MgO の添加効果についても検討を行った。図 3.2.1.3.2.2-1 に SEM 観察写真を示す。

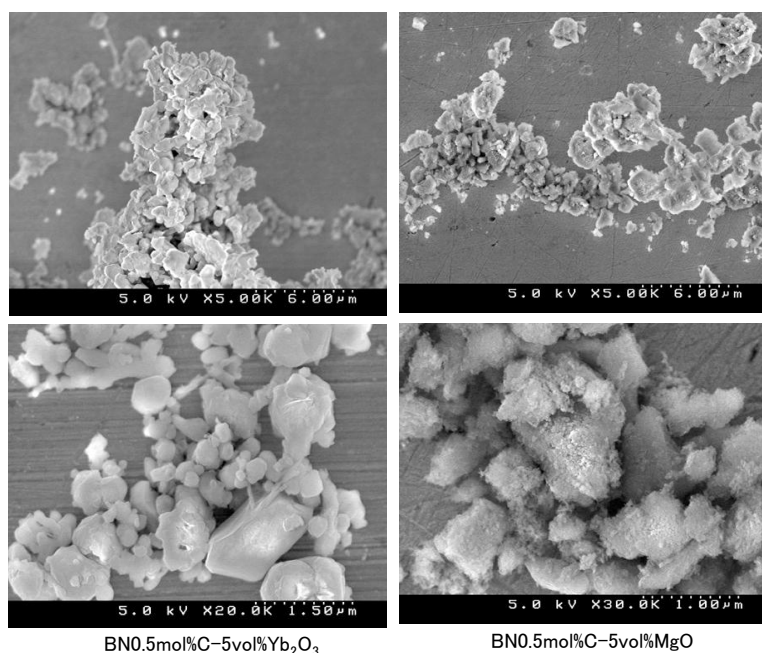


図 3.2.1.3.2.2-1 Yb₂O₃ または MgO 焼結助剤を添加して 2000°C5 時間熱処理して作製した BN の組織観察。

Yb₂O₃ 添加のものでは Y₂O₃ 添加のときと同様に 1~4µm 程度の凝集体が形成されている様子が観察されたが、MgO 添加のものでは綿の様に崩れた弱い凝集体と出発原料からほとんど成長していない微細な BN 粒子が観察された。おそらく、MgO は BN の焼結助剤として寄与していないと考えられる。表 3.2.1.3.2.2-1 に Y₂O₃ 以外の助剤を用い合成した BN フィラーを 70vol% 添加し作製したエポキシハイブリッド材料の熱伝導度を示す。Yb₂O₃、CeO₂ 助剤添加 BN のものでは Y₂O₃ 助剤添加 BN と同等の高い熱伝導度が得られることがわかったが、MgO 添加のものでは、熱伝導度の大きな改善は見

られなかった。熱伝導はフィラーサイズを大きくすることによって改善されることが分かっている。MgO 添加 BN で熱伝導度が改善されなかった理由としては、MgO が助剤として働かなかつたために、フィラーサイズが大きくなつたことが考えられる。

表 3.2.1.3.2.2-1 酸化物助剤を添加して 2000°C5 時間熱処理して合成した BN フィラーを用い作製したハイブリッド材料の熱伝導度

助剤種類	BNに対する助剤添加量 (vol.%)	ハイブリッド材料の熱伝導度*(W/mK)
Yb ₂ O ₃	3	7.7
Yb ₂ O ₃	5	8.4
Yb ₂ O ₃	8	17
Yb ₂ O ₃	12	17
CeO ₂	5	9.2
MgO	5	2.4

*70vol.%BNと30vol.%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の成形プレスの加圧平行方向の熱伝導度

3.2.1.3.2.3 酸化物混合助剤の効果

酸化物は混合することにより液相の生成温度が下がることが分かっている。ハイブリッド材料の高熱伝導化に効果のあった希土類酸化物は高価な材料であり、実用化のためには原料費の低下を検討する必要がある。MgO は非常に安価であるが、先に報告したように BN の焼結助剤として働かなかつた。しかしながら、Y₂O₃ や Yb₂O₃ と混合することによって液相の生成促進することが期待される。図 3.2.1.3.2.3-1 に酸化物混合助剤を添加し熱処理した BN フィラーの SEM 写真を示す。

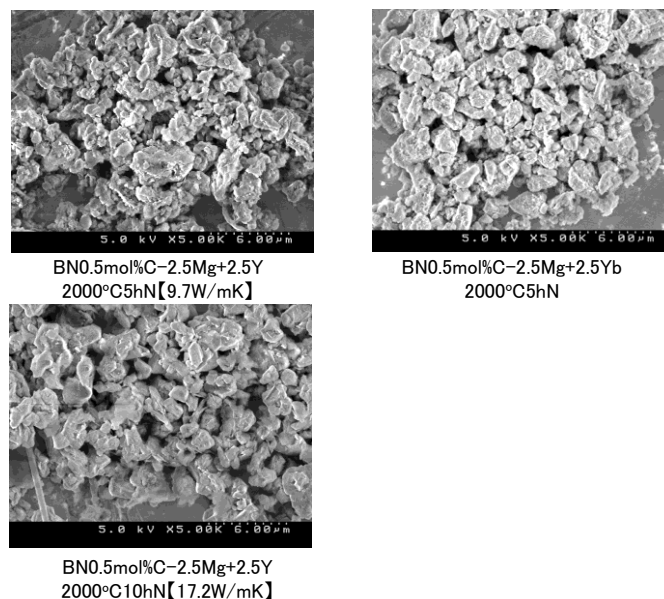


図 3.2.1.3.2.3-1 酸化物混合助剤を添加して合成した BN フィラーの SEM 観察。【 】内は、70vol%BN と 30vol%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の成形プレスの加圧平行方向の熱伝導度。

MgO を添加しても Y₂O₃ 助剤のみのときと同様に、BN の緻密な凝集体が観察された。また、2000℃10 時間熱処理した BN フィラーは、2000℃5 時間熱処理した BN フィラーより BN の凝集粒子径が大きくなっている様子が観察された。表 3.2.1.3.2.3-1 に酸化物複合助剤を用い作製した BN フィラーを 70vol% 添加し作製したエポキシハイブリッド材料の熱伝導度を示す。Y₂O₃ のみの助剤または希土類酸化物同士の混合助剤である Y₂O₃-CeO₂ 系のときと同様に MgO を添加しても高い熱伝導度が得られることが分かった。また Y₂O₃-MgO 系において、2000℃10 時間の熱処理で 5 時間の熱処理に比べ特に高い熱伝導度が得られた。これは先の SEM 写真からも予想されるように凝集粒子が大きくなったためと予想される。このように、安価な MgO を用いても複合助剤とすることにより希土類酸化物と同等の効果を得ることができた。

表 3.2.1.3.2.3-1 酸化物混合助剤を添加して合成した BN フィラーを用い作製したハイブリッド材料の熱伝導度

混合助剤種類		熱処理条件(温度・時間)	ハイブリッド材料の熱伝導度*(W/mK)
2.5vol.%Y2O3	2.5vol.%MgO	2000℃・5時間	9.7
2.5vol.%Y2O3	2.5vol.%MgO	2000℃・10時間	17.2
2.5vol.%Y2O3	2.5vol.CeO2	2000℃・5時間	10.7

*70vol.%BNと30vol.%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の成形プレスの加圧平行方向の熱伝導度

3.2.1.3.2.4 硝酸塩を用いた助剤添加

助剤として金属酸化物を添加する場合、原料の粒径は 0.1~0.5μm 程度になる。助剤量が 5vol% のように少ないとき、BN 粒子の周囲に均一に助剤粒子を分散させることは困難である。焼結により凝集粒子を作製する場合、液相は BN 粒子周辺で均一に生成することが望ましい。そこで BN 粒子周辺に均一に助剤成分を分散できるように、硝酸塩を用いた助剤添加を行った。金属硝酸塩は極性溶媒に可溶なため、超音波混合の過程でアルコール溶媒に溶かすことができる。溶媒に溶けた硝酸塩は、次のエバポレーターを用いた乾燥工程で BN 粒子表面に均一に析出することが考えられる。硝酸塩は 350℃以上で熱分解し、酸化物に変化するため、酸化物助剤を加えた場合と同じ組成になるが、分解時に生じる硝酸ガスによって BN が若干酸化されて酸化ホウ素成分が増えるため、図 3.2.1.3.2.4-1 (A) に示されるように、生成したフィラー中にホウ酸イットリウム (Y₃BO₆) が含まれる場合があった。

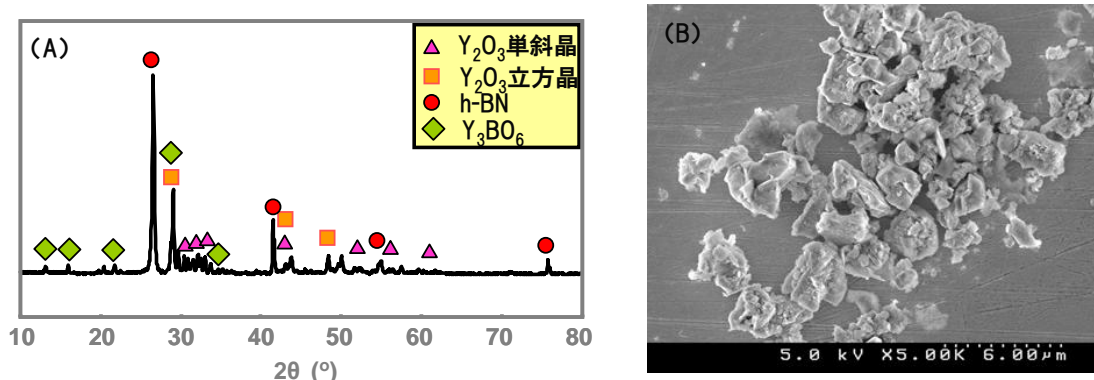


図 3. 2. 1. 3. 2. 4-1 硝酸イットリウムを添加して 2000°C5 時間熱処理した BN フィラーの XRD と SEM 写真 (硝酸イットリウムは 5vol% Y_2O_3 を生成するように加えられた)

また図 3.2.1.3.2.4-1 (B) に (A) の SEM 観察を示す。硝酸イットリウム添加においても、 Y_2O_3 添加と同様な BN 凝集粒子が観察された。表 3.2.1.3.2.4-1 に分解後に 5vol% 酸化物が生成するように硝酸塩助剤を加え、窒素雰囲気中 2000°C5 時間熱処理することにより合成した BN フィラーを 70vol% 複合化して作製したエポキシハイブリッド材料の熱伝導度を示す。硝酸イットリウムまたは硝酸イッテルビウム添加のものは、酸化物添加に比べ微増であるが熱伝導度が向上した。しかしながら、効果的なプロセスであると断定できるほどの明確な差は得られなかった。また、硝酸マグネシウム添加のものは酸化物添加のものと同様であった。今回、硝酸塩を用いても大きな改善が見られなかった理由の一つとして、5vol% という添加量に対して、 $0.1\sim 0.5\mu m$ の酸化物の粒径は十分小さく、BN の液相焼結を均一に行うことができると考えられる。

表 3. 2. 1. 3. 2. 4-1 酸化物助剤として硝酸塩を添加して 2000°C5 時間熱処理した BN フィラーを用い作製したハイブリッド材料の熱伝導度

酸化物助剤の原料	BN に対する酸化物助剤量 (vol.%)	ハイブリッド材料の熱伝導度* (W/mK)
硝酸イットリウム	5vol.% Y_2O_3	11
硝酸イッテルビウム	5vol.% Yb_2O_3	11.2
硝酸マグネシウム	5vol.%MgO	2.5

*70vol.%BN と 30vol.%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の成形プレスの加圧平行方向の熱伝導度

3.2.1.3.2.5 BN フィラー低濃度添加ハイブリッド材料

これまでは、ハイブリッド材料中のフィラー添加量が 60～70vol% の高濃度添加について報告してきたが、成形性を改善するためにスラリーの低粘度が実現できるフィラー濃度 30vol% 前後のハイブリッド材料について検討した。フィラー低濃度添加ハイブリッド材料の作製方法は、合成した BN フィラーとエポキシ成分を三本ロール混練により粉碎混合したものを熱硬化させた。表 3.2.1.3.2.5-1 にフィラー低濃度添加および高濃度添加ハイブリッド材料の熱伝導度を示す。フィラー低濃度ハイブリッド材料では、著しく熱伝導度が低下していることがわかる。70vol% フィラー添加では熱伝導度に差が見られたサンプルでも、三本ロール混練により低濃度のフィラーを粉碎混合することにより 1W/mK 前後の低い熱伝導になることがわかった。これより、3.2.1.3.2.1 で考察された BN の結晶性向上による高熱伝導化よりも、凝集粒径の増大による高熱伝導化の寄与が大きいことが予想される。

表 3.2.1.3.2.5-1 フィラー低濃度添加エポキシハイブリッド材料の熱伝導度

助剤 (量・種類)	[フィラー低濃度] フィラー添加量	[フィラー低濃度] 熱伝導度 (W/mK)	[フィラー高濃度] フィラー70vol.%ハイブリッド材 料の熱伝導度*(W/mK)
16vol.%Y ₂ O ₃	30.5vol.%	0.87	11.3
20vol.%Y ₂ O ₃	29.6vol.%	0.86	17.1
2.5vol.%Y ₂ O ₃ 2.5vol.%MgO	33.3vol.%	1.0	17.2

*ハイブリッド材料は70vol.%BNと30vol.%エポキシ樹脂からなる

3.2.1.3.3 まとめ：焼結助剤を添加した BN フィラー

BN フィラーの熱伝導異方性を改善するために、焼結助剤を用いた BN の凝集粒子の作製を検討した。助剤として Y₂O₃、Yb₂O₃、CeO₂ の希土類酸化物を添加し液相焼結することにより、BN の緻密な凝集粒子を合成することができた。そして、この BN 凝集粒子を 70vol.% 添加したエポキシハイブリッド材料は、17W/mK の高い熱伝導度を示した。高熱伝導化の要因としては、BN の結晶性向上も考えられるが、凝集粒子径の増大が大きく寄与していると予想される。また、助剤として MgO のみの添加効果は確認できなかったが、Y₂O₃ などの助剤と混合して使用することにより、緻密な凝集粒子とハイブリッド材料の高い熱伝導を達成することができた。

3.2.1.4 ホウ素を BN 源として用いた高熱伝導フィラーの開発

達成状況

熱伝導異方性の少ない BN フィラーを作製するために酸化ホウ素を介さない BN の合成法として、ホウ素と窒素ガスとの反応による BN の合成について検討した。ホウ素の直接窒化反応でも BN の合成は可能であるが、生成する BN が低結晶性であるため、ハイブリッド材料の高い熱伝導は得られなかった。しかしながら、ホウ素に助剤として金属酸化物を添加することによって、金属ホウ化物系の液相を経由した BN の生成プロセスに変わり、適度な BN 粒子の成長と緻密な凝集により、9~13/mK 程度の高い熱伝導度が得られるようになった。特に低温でホウ化物が生成する TiO_2 、 Fe_2O_3 助剤を用いた方が、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 の希土類助剤を用いた場合より高熱伝導フィラーが合成されることがわかった。

先の実験において、擬似的に BN フィラーの熱伝導異方性を改善するためにランダム配向した BN の凝集粒子を液相焼結法を用い合成した。しかしながら、この方法では凝集粒子を粉砕することによって熱伝導が著しく低下することから、BN 本来の熱伝導の改善が不十分であることが予想された。そこで、BN 本来の熱伝導を改善し、さらに粒子形の異方性を低減させるプロセスについて検討を行った。我々の従来の研究により、BN の結晶異方性による板状粒子の成長は、高温熱処理時に酸化ホウ素成分が多くなると顕著になることが観察されている。本研究では酸化ホウ素を原料に用いない BN の合成法として、ホウ素と窒素の反応による BN の合成法に注目した。ホウ素と窒素のみの直接窒化反応によっても BN の合成は可能であるが、図 3.2.1.4-1(K) および図 3.2.1.4-2(K)に示されるように XRD の回折ピークがブロードであることと、一次粒径が微細であり緻密な凝集構造が観察されないことから、ホウ化物を経由する合成法についても検討した。ホウ化物を軽油する合成法とは、金属ホウ化物や希土類ホウ化物から BN ナノチューブやコニカル形状の BN が生成することが知られている。ホウ素に金属酸化物を添加することにより、低温で B-N-O-金属系の液相が生成し、平板状でない BN の成長が期待できる。また液相からの生成はひずみがなく結晶成長することが予想されるため、結晶性の高い本質的に高熱伝導の BN の生成が期待される。

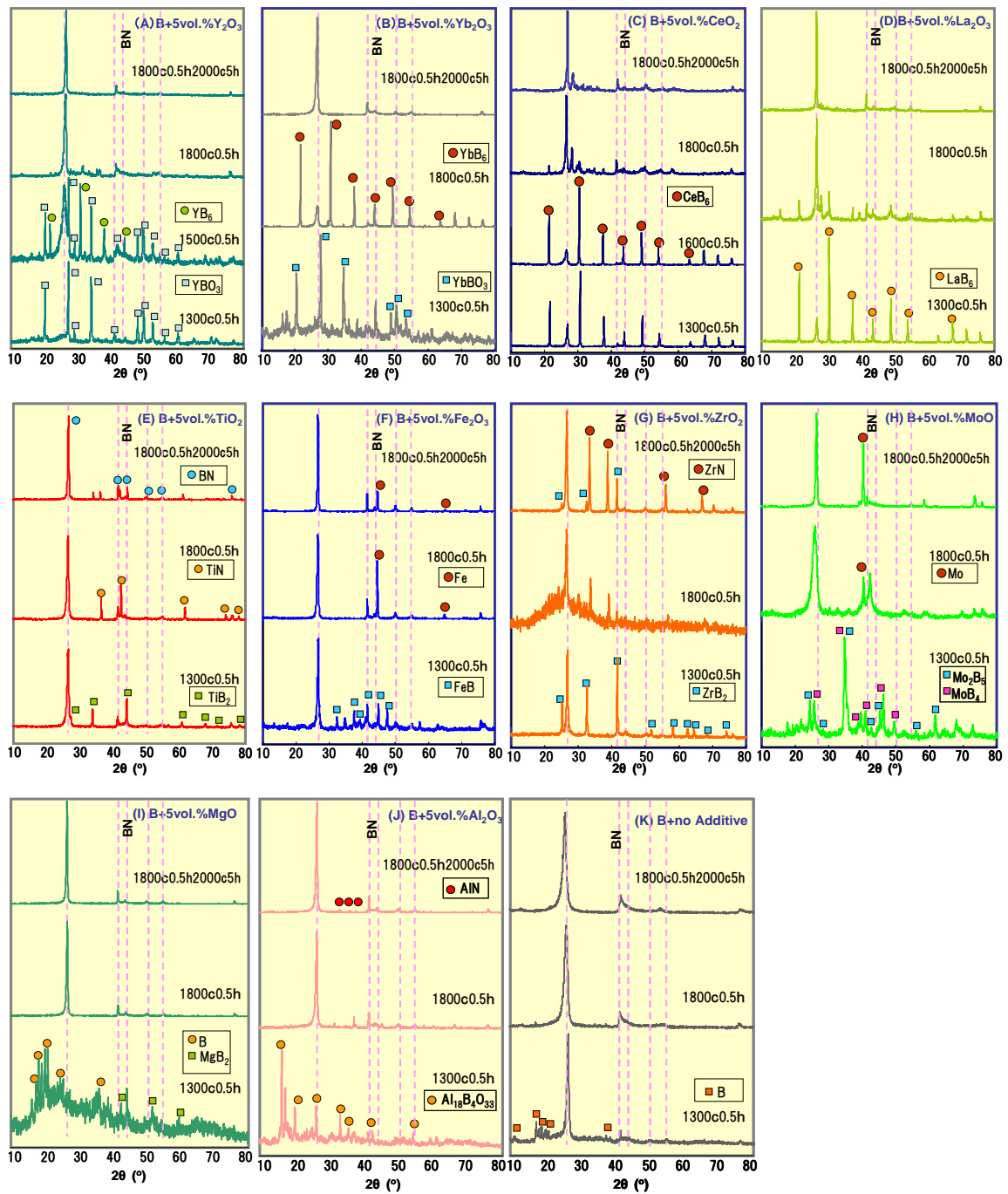


図 3. 2. 1. 4-1 ホウ素と金属酸化物の混合物を窒素雰囲気中 1300℃～2000℃まで熱処理温度変化させて合成した BN フィラーの結晶相の変化。金属酸化物の量は生成する BN の 5vol% になるように計算された。(A) 5vol%Y₂O₃ (B) 5vol%Yb₂O₃ (C) 5vol%CeO₂ (D) 5vol%La₂O₃ (E) 5vol.%TiO₂ (F) 5vol%Fe₂O₃ (G) 5vol%ZrO₂ (H) 5vol%MoO₃ (I) 5vol%MgO (J) 5vol%Al₂O₃ (K) no Additive

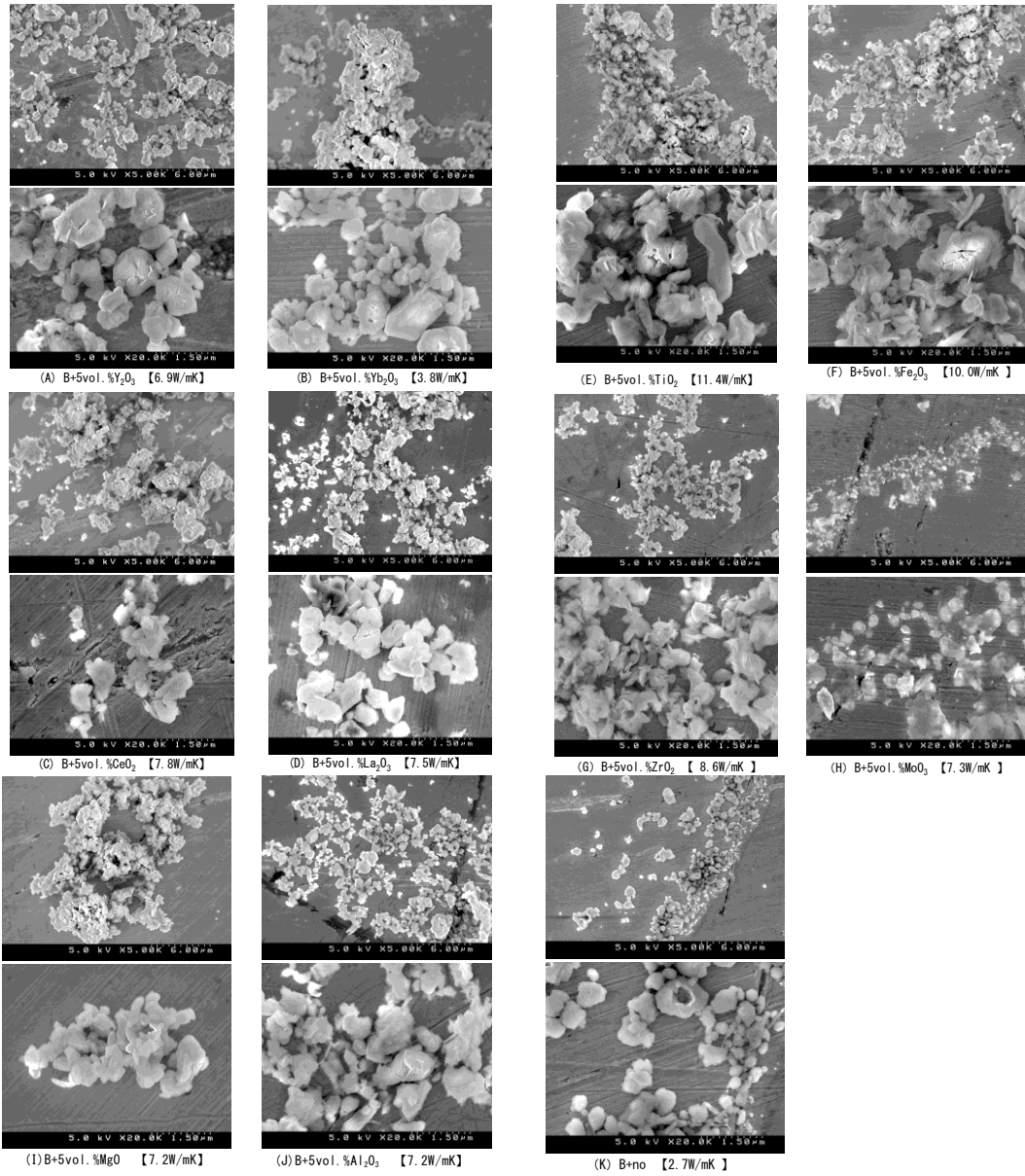


図 3.2.1.4-2 出発原料にホウ素と金属酸化物を用い 2000°C5 時間熱処理して合成した BN フィラー【 】内は、70vol%BN と 30vol%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の熱伝導。熱伝導は成形プレスの加圧と平行方向で測定。

3.2.1.4.1 ホウ素を BN 源として用いた高熱伝導フィラーおよびハイブリッド材料の作製方法

平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の非晶質ホウ素粉末に、そのホウ素粉末から生成する BN の 5vol% となるように金属酸化物粉末 (Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 MoO_3 、 MgO 、 Al_2O_3) を加えた。混合は、200ml ビーカーにホウ素粉末 5g と計算量の酸化物粉末を入れ、100ml のエタノールを加え、超音波ホモジナイザーを用い、5 分間超音波分散を行った。得られたスラリーをエバポレーターを用い溶媒を乾燥することにより、焼成用の混合粉末を作製した。得られた混合粉末を、窒素雰囲気中で熱処理を行うことにより BN フィラーの合成を行った。

ハイブリッド材料の作製方法については、先の「3.2.1.3.1.3 ハイブリッド材料の作製方法」と同様の方法で行った。

3.2.1.4.2 実験結果：ホウ素を BN 源として用いた高熱伝導フィラーおよびハイブリッド材料

3.2.1.4.2.1 ホウ素を BN 源として用いた高熱伝導フィラーの合成

図 3.2.1.4-1 には、助剤として 5vol% の (A) Y_2O_3 、(B) Yb_2O_3 、(C) CeO_2 、(D) La_2O_3 、(E) TiO_2 、(F) Fe_2O_3 、(G) ZrO_2 、(H) MoO_3 、(I) MgO 、(J) Al_2O_3 を用い、窒素雰囲気中 $1300^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ で熱処理を行ったサンプルの XRD を示す。また、比較のために助剤無添加のものも (K) に示す。金属酸化物助剤を添加することによって、BN の生成が促進され、さらに回折ピークの鋭い結晶が得られていることが確認できた。助剤を添加したほとんどの材料において、ホウ化物の形成を経て、BN が生成していることがわかった。 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Al_2O_3 添加のサンプルでは、ホウ化物の形成の前に複合酸化物である YBO_3 、 YbBO_3 、 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ が生成していた。金属酸化物は、ホウ化物を形成後に雰囲気中の窒素ガスとの反応により BN を生成することが予想される。全てのホウ素が BN に変化したとき、金属酸化物成分は、窒化物または金属として BN フィラー中に残ることが 2000°C 5 時間で熱処理したサンプルの XRD からわかった。

3.2.1.4.2.2 ホウ素を BN 源として用いた高熱伝導 BN フィラーを添加して作製したハイブリッド材料の熱伝導

表 3.2.1.4.2-1 に、ホウ素と金属酸化物を用い 1900°C 10 時間または 2000°C 5 時間熱処理して合成した BN フィラーを 70vol% 複合化し作製したハイブリッド材料の熱伝導度を示す。また、図 3.2.1.4-2 には 2000°C 5 時間熱処理したフィラーの SEM 写真を示す。高熱伝導を示した TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 添加の BN フィラーの形状は、BN の板状晶が c 軸方向である厚さ方向にも成長し、それが凝集している様子が観察された。特に、 TiO_2 、 Fe_2O_3 に関しては BN 粒子が明確に確認できた。それに対し、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 助剤添加サンプルでは緻密な凝集体の形成は見られるが、構成する BN 粒子が小さな薄片状であるため、一つの粒子を確認することが困難であった。助剤を添加していないホウ素の直接窒化粉末は、微細な BN の綿の様な凝集体であり、緻密な凝集体は得られていなかった。そのためハイブリッド材料の熱伝導も、助剤添加のサンプルに比べかなり低い値を示した。 TiO_2 および Fe_2O_3 添加で見られた、BN の粒成長には金属ホウ化物の融点に関係し

ていると考えられる。ホウ化物からの BN 生成機構としてはカーボンナノチューブと同じような VLS 機構が関与していると考えられる。まずホウ素と金属酸化物そして雰囲気中の窒素ガスが反応し、B-N-O-金属系の液相が生成する。この液相に、周りの原料からホウ素と雰囲気中の窒素が供給され、固溶限を超え飽和した B と N は BN の結晶として液相からはき出されると考えられる。B-N-O-金属系の液相が低温で生成すれば、粒成長も容易になると予想されるため、1300°C で生成していたホウ化物の融点について調べたところ、表 3.2.1.4.2.2-1 に示すように若干であるが TiB₂ と FeB で希土類ホウ化物よりも低い融点を持つことがわかった。実際の反応では、金属とホウ素だけでなく、酸素や窒素も含まれるので、融点が一層低下することが推測される。また、高熱伝導 BN が生成している場合は、BN の結晶性も高い物ができていると考えられるので、BN の (002) 面の回折ピークの半価幅について調べたところ、表 3.2.1.4.2.2-1 に示すような関係が得られた。ハイブリッド材料の熱伝導度と半価幅に絶対的な関係は見いだせなかったが、TiO₂、La₂O₃、MoO₃ の序列を除いては、半価幅が小さな物ほど高熱伝導を示す傾向が概ね見られた。

表 3.2.1.4.2.2-1 ホウ素と金属酸化物から合成した BN を添加したハイブリッド材料の熱伝導度

Epoxy/70vol%BN サンプル	2000°C5h		1900°C10h	1300°C0.5h
	熱伝導 W/mK*	半価幅(°)	熱伝導 W/mK*	ホウ化物の生成 (ホウ化物の融点)
B+5Y ₂ O ₃	6.9	0.376	7.8	YBO ₃
B+5Yb ₂ O ₃	3.8	0.554	10.0	YbBO ₃
B+5CeO ₂	7.8	0.332	7.1	CeB ₆ (2380°C)
B+5La ₂ O ₃	7.5	0.276	9.7	LaB ₆ (2715°C)
B+5TiO ₂	11.4	0.366	11.9	TiB ₂ (2190°C)
B+5Fe ₂ O ₃	10.0	0.290	13.3	FeB (1650°C)
B+5ZrO ₂	8.6	0.432	9.7	ZrB ₂ (2250°C)
B+5MoO ₃	7.7	0.498	9.0	Mo-B (1800°C)
B+5MgO	7.2	0.370	11.1	?
B+5Al ₂ O ₃	7.7	0.425	9.3	Al ₁₈ B ₄ O ₃₃
B	2.7	1.110	3.0	未反応B

*ハイブリッド材料は70vol. %BNと30vol. %エポキシ樹脂からなり、成形プレスの加圧と平行方向の熱伝導度

3.2.1.4.3 まとめ：ホウ素をBN源として用いた高熱伝導フィラー

熱伝導異方性の少ないBNフィラーを作製するために酸化ホウ素を介さないBNの合成法として、ホウ素と窒素ガスとの反応によるBNの合成について検討した。ホウ素の直接窒化反応でもBNの合成は可能であるが、生成するBNが低結晶性であるため、ハイブリッド材料の高い熱伝導は得られなかった。しかしながら、ホウ素に助剤として金属酸化物を添加することによって、金属ホウ化物系の液相を経由したBNの生成プロセスに変わり、適度なBN粒子の成長と緻密な凝集により、9~13W/mK程度の高い熱伝導度が得られるようになった。特に低温でホウ化物が生成するTiO₂、Fe₂O₃助剤を用いた方が、Y₂O₃、Yb₂O₃、CeO₂、La₂O₃の希土類助剤を用いた場合より高熱伝導フィラーが合成されることがわかった。

3.2.1.5 炭化ホウ素 (B₄C) を BN 源として用いた高熱伝導フィラーの開発

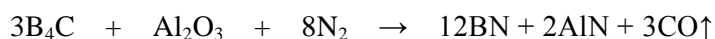
達成状況

B₄C と Al₂O₃ に助剤として金属酸化物を添加し、熱処理することによって、BN フィラーの合成を行った。希土類酸化物助剤では、ホウ化物の液相を経由して BN が生成されるために結晶性の高い高熱伝導 BN フィラーが生成されたが、遷移金属酸化物助剤ではホウ化物になる前に窒化物または炭化物に変化して安定に存在するために、ホウ化物の生成割合が低く低結晶性の BN になることが予想された。そして、得られたハイブリッド材料の熱伝導度は h-BN (002) の半価幅と相関関係があり、半価幅が小さい BN フィラーほどハイブリッド材料の熱伝導度が上昇する傾向が観察された。

先のホウ素を BN として用いる方法ではホウ素の価格が高いため、実用化が不可能であった。そこで、酸素を含まないホウ素源として安価な炭化ホウ素を BN 源として用いるプロセスを検討した。炭化ホウ素と窒素ガスから BN を生成する場合、次の反応によりカーボンも生成する。



本条件では、カーボンはグラファイトの形で存在することが予想される。グラファイトは高熱伝導を有するが、同時に導電性もあるため、絶縁体ポリマー用の高熱伝導フィラーを作製する目的であれば除去する必要がある。カーボンを除去するために、Al₂O₃ を添加し、次の反応により BN と同時に高熱伝導性を有する AlN を生成させることを行った。



3.2.1.4 で得られた知見を生かし、ホウ化物を経由して高熱伝導 BN フィラーを合成するために、出発原料として B₄C と Al₂O₃ に加え、3.2.1.3 と同様に金属酸化物助剤の添加について検討を行った。

3.2.1.5.1 B₄C を BN 源として用いた高熱伝導フィラーおよびハイブリッド材料の作製方法

平均粒径 0.6μm の B₄C 粉末に、 $3\text{B}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{N}_2 \rightarrow 12\text{BN} + 2\text{AlN} + 3\text{CO}$ の反応に必要な酸化アルミナ粉末と、生成する BN の 5vol% となるように以下の表の酸化物粉末を加えた。上記の反応が行われると、生成する BN の 20vol% の AlN が生成することになる。混合は、200ml ビーカーに B₄C 粉末 4g と酸化アルミニウム粉末 2.462g と計算量の酸化物粉末を入れ、100ml のエタノールを加え、超音波ホモジナイザーを用い、5 分間超音波分散を行った。得られたスラリーをエバポレーターを用い溶媒を乾燥することにより、焼成用の混合粉末を作製した。得られた混合粉末を、窒素雰囲気中で熱処理を行うことにより高熱伝導フィラーの合成を行った。

また、ハイブリッド材料の作製方法については、先の「3.2.1.3.1.3 ハイブリッド材料の作製方法」と同様の方法で行った。

3.2.1.5.2 実験結果： B_4C を BN 源として用いた高熱伝導フィラーおよびハイブリッド材料の熱伝導度

3.2.1.5.2.1 B_4C を BN 源として用いた高熱伝導フィラーの合成

図 3.2.1.5.2.1-1 に出発原料として B_4C 、 Al_2O_3 、金属酸化物を用い $2000^{\circ}C$ 10 時間熱処理して合成した BN フィラーの XRD パターンを示す。図の中の【 】には、合成した BN フィラーをエポキシ樹脂に 70vol% 複合化して作製したハイブリッド材料の熱伝導も示す。全ての生成物から BN と AlN のピークが確認できた。また、助剤として TiO_2 、 ZrO_2 を加えたサンプルでは、BN と AlN のピークの他に、 TiN や ZrN の窒化物が、 MoO_3 添加のものでは Mo が観察された。しかしながら、窒化物が大気中で不安定な Fe 、 Mg 、希土類金属では窒化物の明確なピークを観察することができなかった。 Y_2O_3 助剤添加において、 $2000^{\circ}C$ 10 時間熱処理後すぐに XRD を測定したところ明確な YN のピークが確認されたことから、助剤成分の化合物が観察されなかったサンプルにおいては、非晶質の形で助剤成分が残存している可能性が考えられる。また、 h -BN (002) 面の回折ピークは、希土類酸化物助剤を添加したサンプルで、よりシャープなピークが観察された。これは、BN の原料としてホウ素を用いた先の 3.2.1.4 の実験においては、遷移金属酸化物添加のサンプルで h -BN (002) 面のより鋭いピークが観察されたことと異なる結果となった。

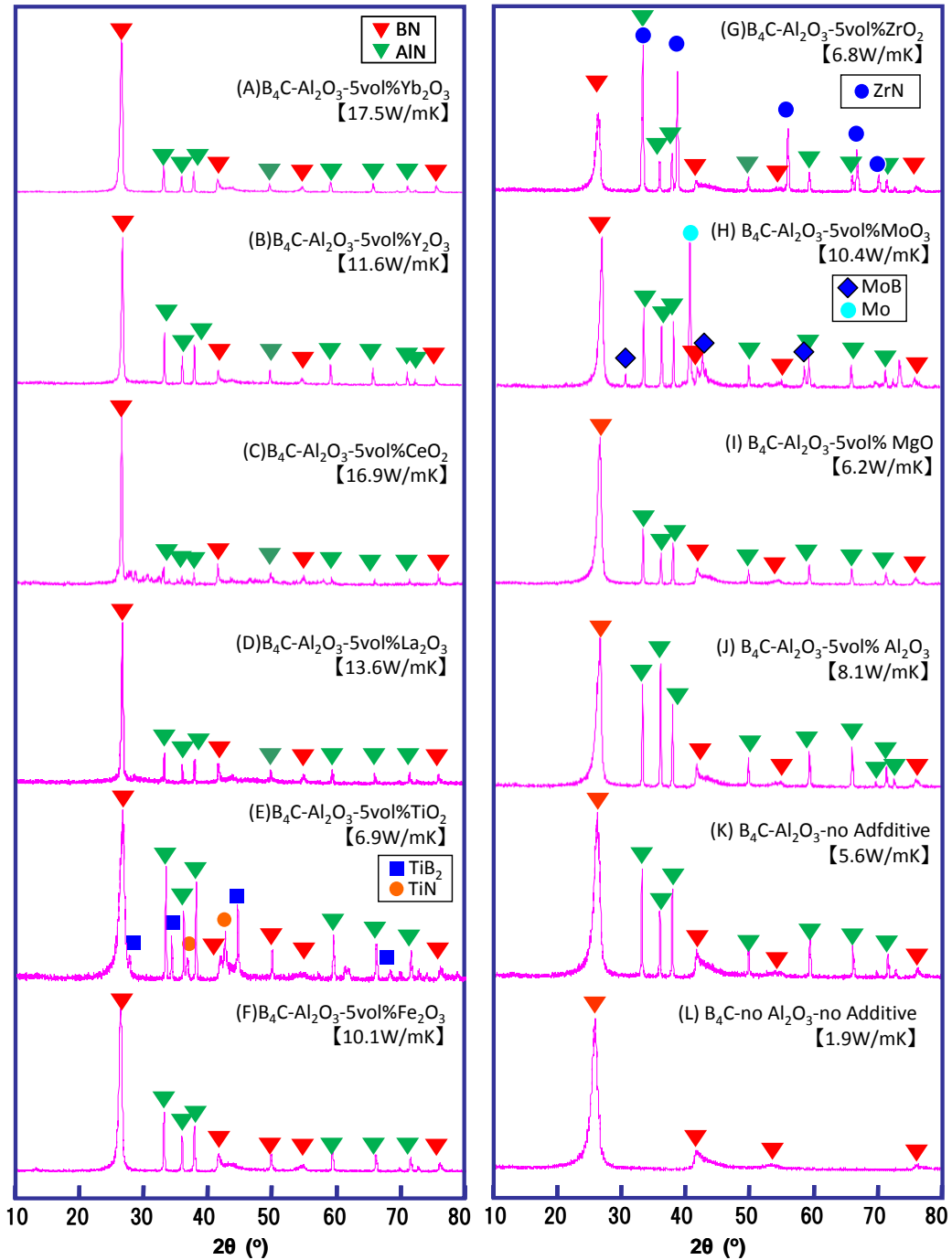
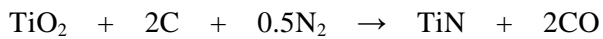


図 3. 2. 1. 5. 2. 1-1 出発原料に B_4C 、 Al_2O_3 、金属酸化物を用い $2000^{\circ}C$ 10 時間熱処理して合成した BN フィラーの XRD パターン。(A~K) 加えた金属酸化物の量は生成する BN の 5vol% になるように計算された。(L) は B_4C のみの熱処理。【 】内は、70vol%BN と 30vol%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の熱伝導。熱伝導は成形プレスの加圧と平行方向で測定。

図3.2.1.5.2.1-2には、 B_4C と Al_2O_3 に助剤として CeO_2 または TiO_2 を添加して $1500^\circ C$ 、 $1700^\circ C$ 、 $1800^\circ C$ で1時間熱処理したサンプルのXRDを示す。 CeO_2 添加のサンプルでは、 $Ce-Al-O$ 系の複合酸化物がまず生成し、それが B_4C によって還元されて、 CeB_6 と AlN になり、 CeB_6 から BN が生成されると考えられる。しかしながら、 TiO_2 を助剤としたものでは、大部分の TiO_2 が助剤として作用する前に、つまり TiB_2 を形成する前に安定な TiN に変化すると考えられる。 TiO_2 は高温窒素雰囲気中で容易に TiN に変化することが知られている。さらに、カーボンが存在すると、以下の様に容易に窒化反応が進行する。



またカーボン量が過剰にある場合は、 $TiC_{1-x}N_x$ も生成する。そのため、ホウ化チタンの液相を介した BN の成長が起こらなくなり、より結晶性の低いブロードな BN のピークになったと考えられる。

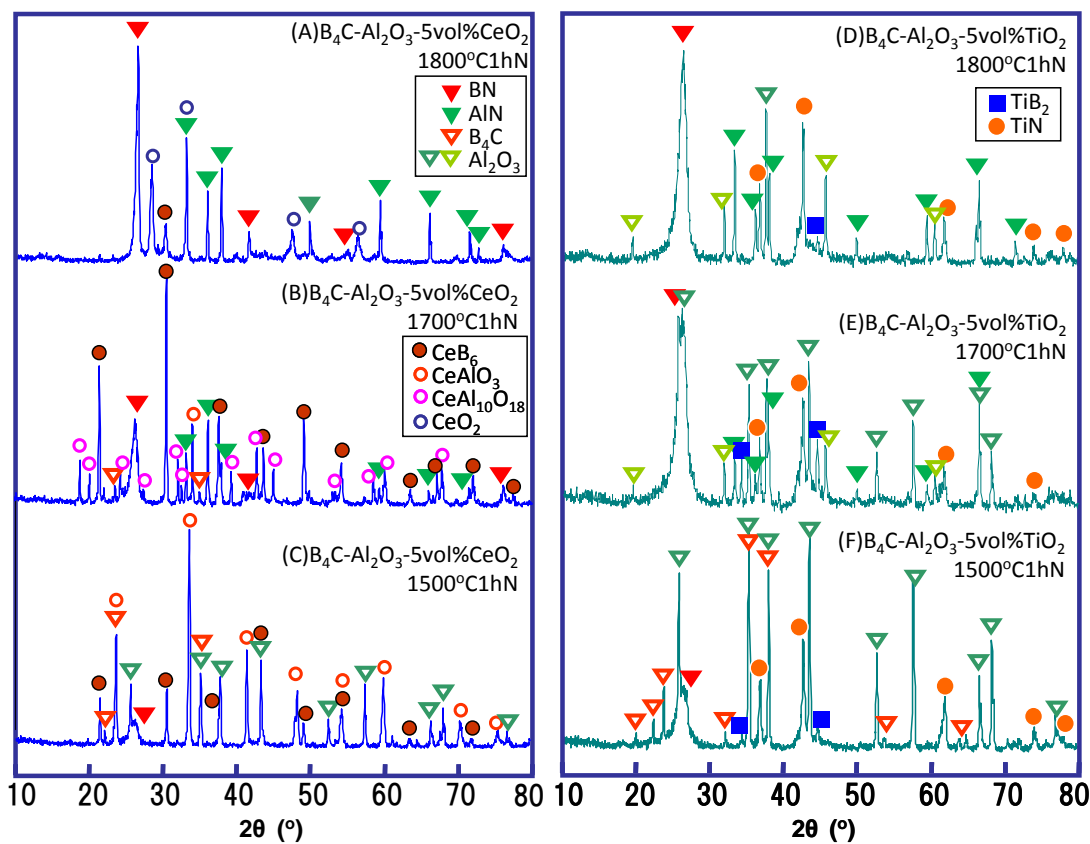


図 3.2.1.5.2.1-2 出発原料として B_4C 、 Al_2O_3 に CeO_2 または TiO_2 を加え、 1500 、 1700 、 $1800^\circ C$ 1時間熱処理して合成した BN フィラーのXRDパターン。加えた CeO_2 および TiO_2 の量は、生成する BN の $5vol\%$ となるように計算された。

図 3.2.1.5.2.1-3 には B_4C 、 Al_2O_3 に助剤として希土類酸化物を加え、 $2000^\circ C$ 10時間熱処理したサンプルのSEM観察を示す。全てのサンプルにおいて、 BN に典型的な板状結晶は観察されず等軸状粒子の凝集体が観察された。特に、 CeO_2 および La_2O_3 添加のサンプルで等軸状の緻密な凝集構造が観察された。

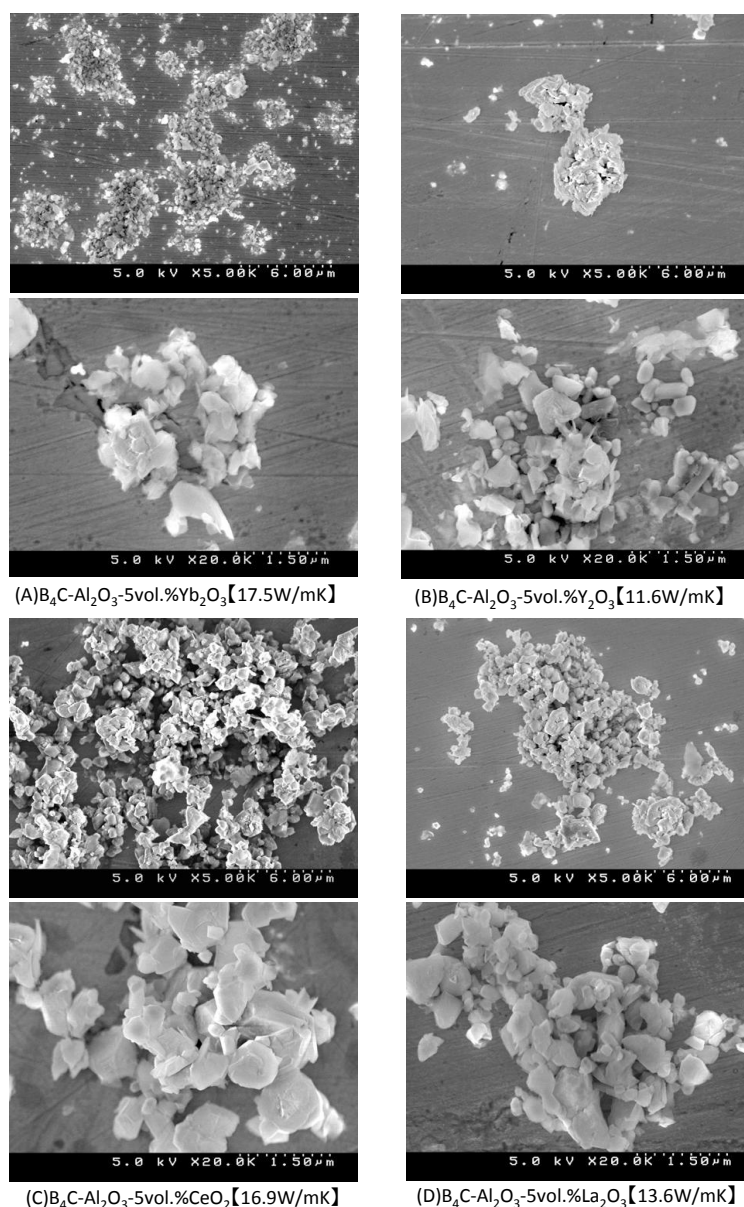


図 3.2.1.5.2.1-3 出発原料として B_4C 、 Al_2O_3 に希土類酸化物を加え、 $2000^\circ C$ 10 時間熱処理して合成した BN フィラーの SEM 観察。加えた希土類酸化物の量は、生成する BN の 5vol% となるように計算された。【 】内は、70vol%BN と 30vol%エポキシ樹脂からなるハイブリッド材料の熱伝導。熱伝導は成形プレスの加圧と平行方向で測定。

3.2.1.5.2.2 B_4C を BN 源として用い作製した高熱伝導 BN フィラーを含むハイブリッド材料の熱伝導度

図 3.2.1.5.2.2-1 には、 B_4C と Al_2O_3 に金属酸化物助剤を添加して $1700\sim 2000^\circ C$ で 10 時間熱処理することにより作製した BN フィラーを 70vol% 含むエポキシハイブリッド材料の熱伝導を示す。希土類酸化物添加のサンプルで高い熱伝導度が得られていることがわかる。希土類酸化物助剤を用いた BN フィラーは、図 3.2.1.5.2.1-1 の XRD チャートからも明らかのように、h-BN (002) 面の回折ピークが鋭く、結晶性が良い BN フィラーが得られてい

ることが予想される。そこで、ハイブリッド材料の熱伝導度と BN フィラーの (002) 面回折ピークの半価幅の関係について調べた。図 3.2.1.5.2.2-2 には 1900°C および 2000°C で 10 時間熱処理した BN フィラーの半価幅とハイブリッド材料の熱伝導度を示す。絶対的ではないが、半価幅の小さなフィラーほどハイブリッド材料が高い熱伝導を示す傾向が確認できる。希土類酸化物助剤で、小さな半価幅が得られた理由としては、図 3.2.1.5.2.1-2 で見られたように、加えた助剤が窒化物や炭化物として安定することなくホウ化物を形成し、希土類ホウ化物系の液相を介した BN の成長過程を通るためと考えられる。

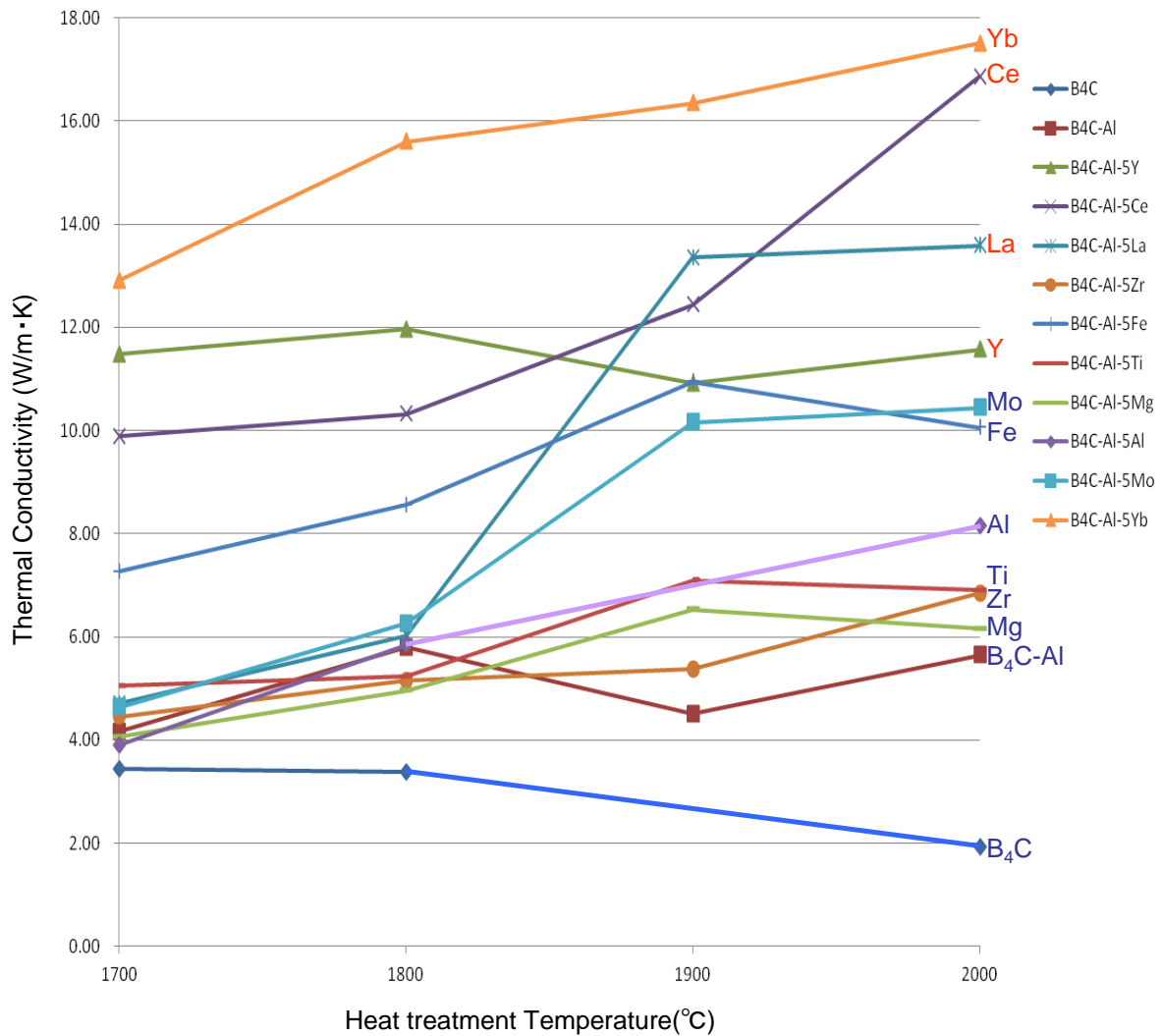


図 3.2.1.5.2.2-1 B₄C、Al₂O₃、金属酸化物の混合物を 1700~2000°C まで熱処理温度を変化させ 10 時間熱処理して合成した BN フィラーをエポキシ樹脂に 70vol% 複合化したハイブリッド材料の熱伝導度。熱伝導は成形プレスの加圧と平行方向で測定。(B₄C : B₄C のみ、B₄C-Al : B₄C の 61.55wt% の Al₂O₃ を添加、B₄C-Al-5Y~Yb : B₄C、Al₂O₃ に加え、生成する BN の 5vol% になるように金属酸化物を添加)

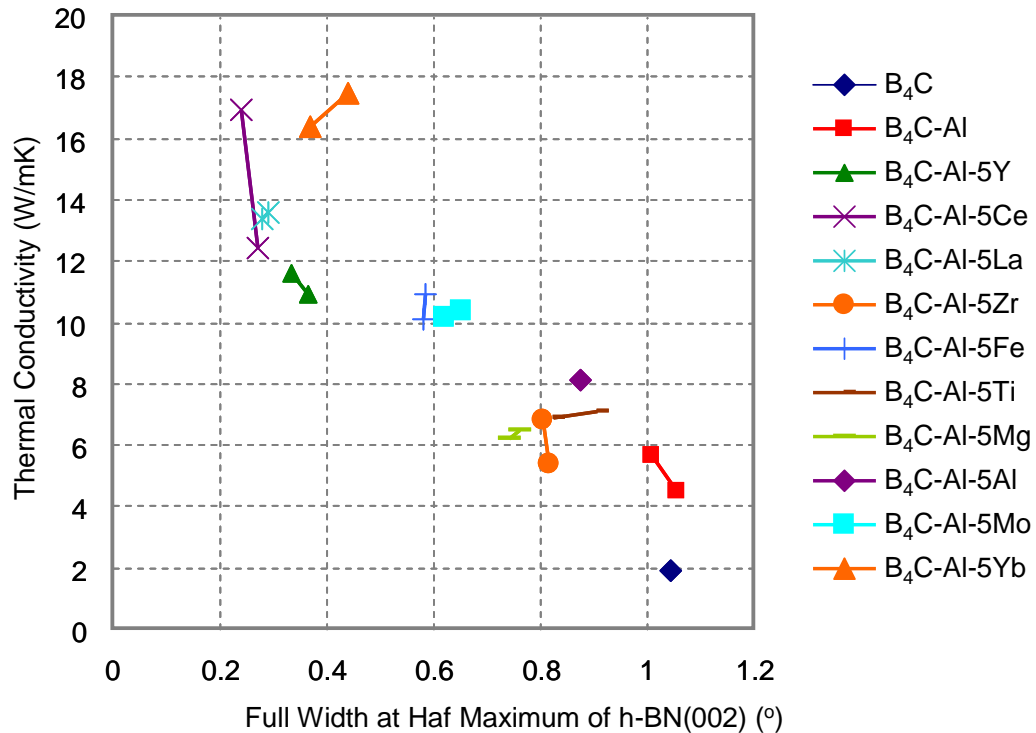
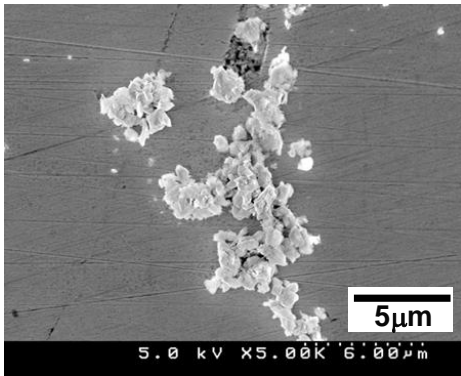


図 3.2.1.5.2.2-2 B₄C、Al₂O₃、金属酸化物の混合物を 1900 および 2000°C で 10 時間熱処理して合成した BN フィラーの半価幅と、そのフィラーをエポキシ樹脂に 70vol% 複合化したハイブリッド材料の熱伝導度の関係。熱伝導は成形プレスの加圧と平行方向で測定。(B₄C : B₄C のみ、B₄C-Al : B₄C の 61.55wt% の Al₂O₃ を添加、B₄C-Al-5Y~Yb : B₄C、Al₂O₃ に加え、生成する BN の 5vol% になるように金属酸化物を添加)

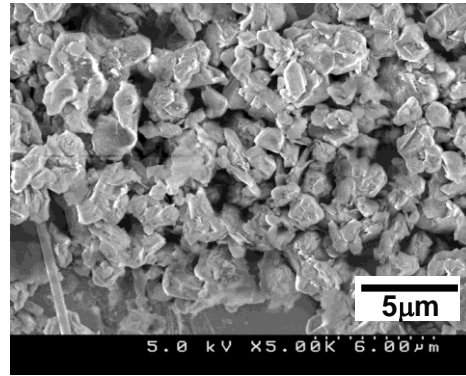
3.2.1.5.2.3 BN フィラー低濃度添加ハイブリッド材料

先の BN の反応合成を行わない BN 粉末に助剤として Y₂O₃ を添加した実験では、3.2.1.3.2.5 に示したように、BN フィラー低濃度添加のハイブリッド材料で著しく低い熱伝導を示し、BN 粒子自身の本質的な熱伝導の改善は達成されていない可能性が示唆された。そこで、本質的な熱伝導の改善を目指し B₄C を BN 源として用い合成した BN フィラーを低濃度 (30.8vol%) 複合化して熱伝導の測定を行った。図 3.2.1.5.2.3-1 に示すように、B₄C を BN 源として用い合成した BN フィラーの粒径は、先の表 3.2.1.3.2.5-1 で用いた BN フィラーよりも小さかったが、低濃度添加でも 1.54W/mK の比較的高い熱伝導を得ることができた。B₄C を B 源として BN を反応合成することにより、市販 BN を原料として用いた BN フィラーよりも本質的に高い熱伝導が得られたと考えられる。



(A) $B_4C-Al_2O_3-5vol\%Yb_2O_3$
1900°C10hN (Fig. 30)

30.8 vol. % : 1.54W/mK



(B) $BN0.5mol\%C-2.5vol.\%MgO+2.5vol.\%Y_2O_3$
2000°C10hN (Table 6)

33.3 vol. % : 1.01W/mK

図 3.2.1.5.2.3-1 (A) B_4C と Al_2O_3 に Yb_2O_3 を添加して 1900°C10 時間熱処理した BN フィラーの SEM 観察と低濃度添加 (30.8vol%) ハイブリッド材料の熱伝導度、(B) 比較のために Table 6 のサンプルの SEM 写真と低濃度添加 (33.3vol%) ハイブリッド材料の熱伝導を示す。

3.2.1.5.3 まとめ： B_4C を BN 源として作製した BN フィラーとそのハイブリッド材料

B_4C と Al_2O_3 に助剤として金属酸化物を添加し、熱処理することによって、BN フィラーの合成を行った。希土類酸化物助剤では、ホウ化物の液相を経由して BN が生成されるために結晶性の高い高熱伝導 BN フィラーが生成されたが、遷移金属酸化物助剤ではホウ化物になる前に窒化物または炭化物に変化して安定に存在するために、ホウ化物の生成割合が低く低結晶性の BN になることが予想された。そして、得られたハイブリッド材料の熱伝導度は h-BN (002) の半価幅と相関関係があり、半価幅が小さい BN フィラーほどハイブリッド材料の熱伝導度が上昇する傾向が観察された。

参考文献

- (1) Morales, A. M.; Lieber, C. M. *Science*, 279 (1998) 208.
- (2) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3757.
- (3) Y Song, C., J. medforth, E. Pereira, A.K.Singh, H. Xu,
Y. Jiang, J. Brinker, F.V. Swol, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 635.
- (4) J. Chen, B. J. Wiley, Y. Xia, *Langmuri*, 23 (2007) 4120.
- (5) Bockrath, M.; Liang, W.; Bozovic, D.; Hafner, J.H.; Lieber, C. M.; Tinkham, M.;
Park, H. *Science*, 291 (2001) 283.
- (6) R. Jin, Y. Cao, E. Hao, G.S. Metraux, G.C. Schatz, C.A. Martin, *Nature* 425 (2003) 487.
- (7) F. Puntès, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, *Science* 291 (2001) 2115.
- (8) Y. Sun, Y. Yin, B. Mayer, T. Herricks, Y. Xia, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4736.
- (9) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, 11 (2005)
440.
- (10) B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.*, 4 (2004) 1733.
- (11) B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Langmuir*, 21 (2005) 8077.

3.2.2 液晶エポキシ開発

3.2.2.1 分岐構造の異なる2種のターフェニル骨格モノメソゲンエポキシ樹脂(DGETP-Me, DGETP-tBu)の合成と特性評価

達成状況

骨格中に剛直なメソゲン基を導入した液晶性エポキシ樹脂は、汎用のエポキシ樹脂に比べ、優れた熱的機械的性質を示すことが知られている。我々の研究室においても、液晶性エポキシ樹脂の耐熱性がメソゲン基の剛直構造に起因する一方、メソゲン基の再配向による力学エネルギーの消費が、優れた強靱性に寄与することを明らかとしてきた。

メソゲン基は一般にシッフ塩基やエステル基などの極性基を有するため、酸性条件下などで分解反応を起こす可能性があり、化学的な安定性の面において問題があった。そこで、骨格に導入するメソゲン基として高い耐薬品性を示す無極性のメソゲン基に着目した。これまで、無極性のメソゲン基としてビフェニル骨格を構造中にもつエポキシ樹脂の研究は多く報告されているものの、ビフェニル骨格はメソゲン長が短いため、液晶性が低い。

そこで、ビフェニル骨格に比べてメソゲン基が大きく、液晶の発現が容易になるものと考えられるターフェニル骨格に着目した。しかしながら、ターフェニル骨格の結晶性が非常に高いため、溶媒に対する溶解性が低く、ターフェニル骨格をメソゲン基として用いたエポキシ樹脂の合成に関する報告はされていない。したがって、分岐構造や柔軟なスペーサーなどの導入によって、ターフェニル骨格の結晶性を低下させることが非常に重要となってくる。

本研究では、分岐構造を導入したターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂を合成し、分岐構造の違いが樹脂モノマーの液晶性に及ぼす影響を検討した。モノマー状態での液晶性の違いによって、液晶相を異なる硬化度で形成する硬化系を調製し、液晶相形成時の硬化度が磁場配向性に及ぼす影響について検討を行った。その結果、メチル分岐あるいは t -ブチル分岐を有する2種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂が合成された。得られた樹脂は、分岐構造の立体障害性の違いにより、メチル分岐型の樹脂のみがモノマー状態で液晶相を発現した。さらに、これらの樹脂を芳香族ジアミンで硬化したところ、非磁場印加条件下では、両系とも同程度の液晶性を示すポリドメイン硬化物が得られたが、磁場印加条件下では、液晶相を硬化の初期段階で形成するメチル分岐系のみが、マクロオーダーでの配列性を示した。また、メソゲン基がマクロオーダーで配列することで、配列方向において熱伝導率が約2倍にまで向上した。

3.2.2.1.1 実験

3.2.2.1.1.1 試薬

3.2.2.1.1.1.1 2種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂の合成

ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂の合成に用いた試薬を表 3.2.2.1.1.1.1-1 に示す。

4,4'-ジヒドロキシ-3-メチルターフェニル

(DHTP-Me, 本州化学工業(株)製, Mw = 276, m.p. 258)

4,4''-ジヒドロキシ-3-*t*-ブチルターフェニル

(DHTP-*t*Bu, 本州化学工業(株)製, Mw = 318, m.p 212°C)

エピクロロヒドリン (和光純薬工業(株)製, Mw = 92, 純度 99.0%, b.p. 116°C)

DMSO (和光純薬工業(株)製, 純度 99.0%, b.p. 189°C)

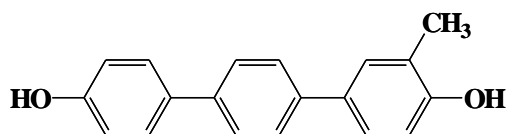
テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド (東京化成工業(株)製, Mw = 278, 純度 98.0%)

クロロホルム (和光純薬工業(株)製, 純度 99.0%, b.p. 62°C)

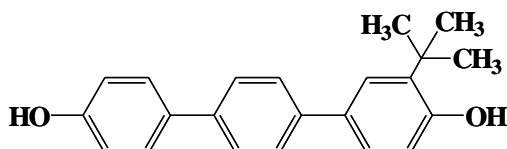
水酸化ナトリウム (和光純薬工業(株)製, Mw = 40, 純度 97.0%)

表 3.2.2.1.1.1.1-1 ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂の合成に用いた試薬

4,4''-Dihydroxy-3-methylterphenyl (DHTP-Me)



4,4''-Dihydroxy-3-*t*-butylterphenyl (DHTP-*t*Bu)



Epichlorohydrin



Solvent: DMSO

Catalyst: *t*-*n*-Butylammonium chloride

Chloroform

NaOHaq. 50wt%

3.2.2.1.1.1.2 ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂/*m*-PDA 系硬化物の調製

ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂の硬化に用いた試薬を表 3.2.2.1.1.1.2-1 に示す。

・エポキシ樹脂

3-メチルターフェニル型エポキシ樹脂 (DGETP-Me, Mw = 388, C 179 SmA 208 N 227 I)

3-*t*-ブチルターフェニル型エポキシ樹脂 (DGETP-*t*Bu, Mw = 430, C 190 I)

・硬化剤

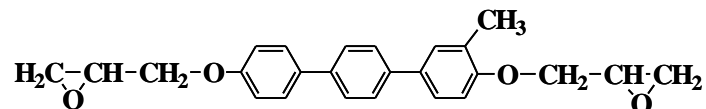
m-フェニレンジアミン (*m*-PDA, 和光純薬工業(株)製, Mw = 108, 純度 95%, m.p. 64°C)

表 3.2.2.1.1.1.2-1 ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂の硬化に用いた試薬

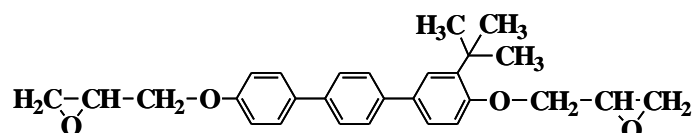
Epoxy resin

Terphenyl type mono mesogenic epoxy resin

DGETP-Me (Mw = 388, C 179 SmA 208 N 227 I)

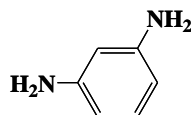


DGETP-tBu (Mw = 430, C 190 I)



Curing agent

m-Phenylenediamine (*m*-PDA, m.p. 64°C)



3.2.2.1.1.2 合成

3.2.2.1.1.2.1 DGETP-Me の合成

500ml のセパラブルフラスコに DHTP-Me 10.0g (0.036mol) を入れ、そこに DHTP-Me の 12 倍モルに相当するエピクロロヒドリン 40.2g (0.44mol)、DMSO 120ml、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド 0.05g を加え、80°C、1 時間加熱攪拌した。攪拌後、DHTP-Me のフェノール性水酸基に対して 2.4 倍モルに相当する NaOH 3.5g (0.087mol) を用いて調製した 50wt% 水溶液を 30 分かけて滴下した。滴下後、さらに 80°C、3 時間加熱攪拌した。

反応後、得られた混合溶液を室温まで冷却し生成物を析出させた。冷却後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物クロロホルム 240ml を用いて再結晶を行った。再結晶後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物を 80°C で 4 時間減圧乾燥し、白色固体 8.1g (0.021mol) を収率 57% で得た。これら一連の合成手順を図 3.2.2.1.1.2.1-1 に示した。

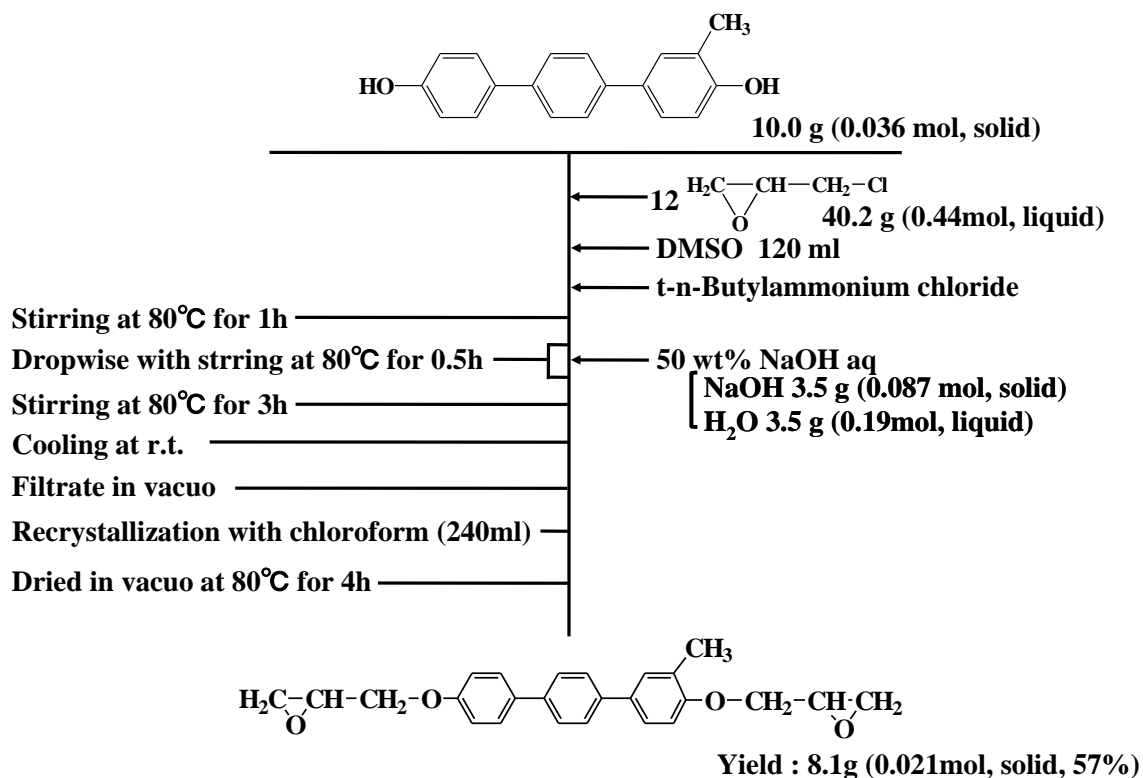


図 3.2.2.1.1.2.1-1 DGETP-Me の合成手順

3.2.2.1.1.2.2 DGETP-tBu の合成

500ml のセパラブルフラスコに DHTP-tBu 10.0g (0.032mol) を入れ、そこに DHTP-tBu の 12 倍モルに相当するエピクロロヒドリン 34.9g (0.38mol)、DMSO 70ml、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド 0.05g を加え、80°C、1 時間加熱攪拌した。攪拌後、DHTP-tBu のフェノール性水酸基に対して 2.4 倍モルに相当する NaOH 3.0g (0.076mol) を用いて調製した 50wt% 水溶液を 30 分かけて滴下した。滴下後、さらに 80°C、3 時間加熱攪拌した。

反応後、得られた混合溶液を室温まで冷却し生成物を析出させた。冷却後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物クロロホルム 120ml を用いて再結晶を行った。再結晶後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物を 80°C で 4 時間減圧乾燥し、白色固体 8.3g (0.019mol) を収率 60% で得た。これら一連の合成手順を図 3.2.2.1.1.2.2-1 に示した。

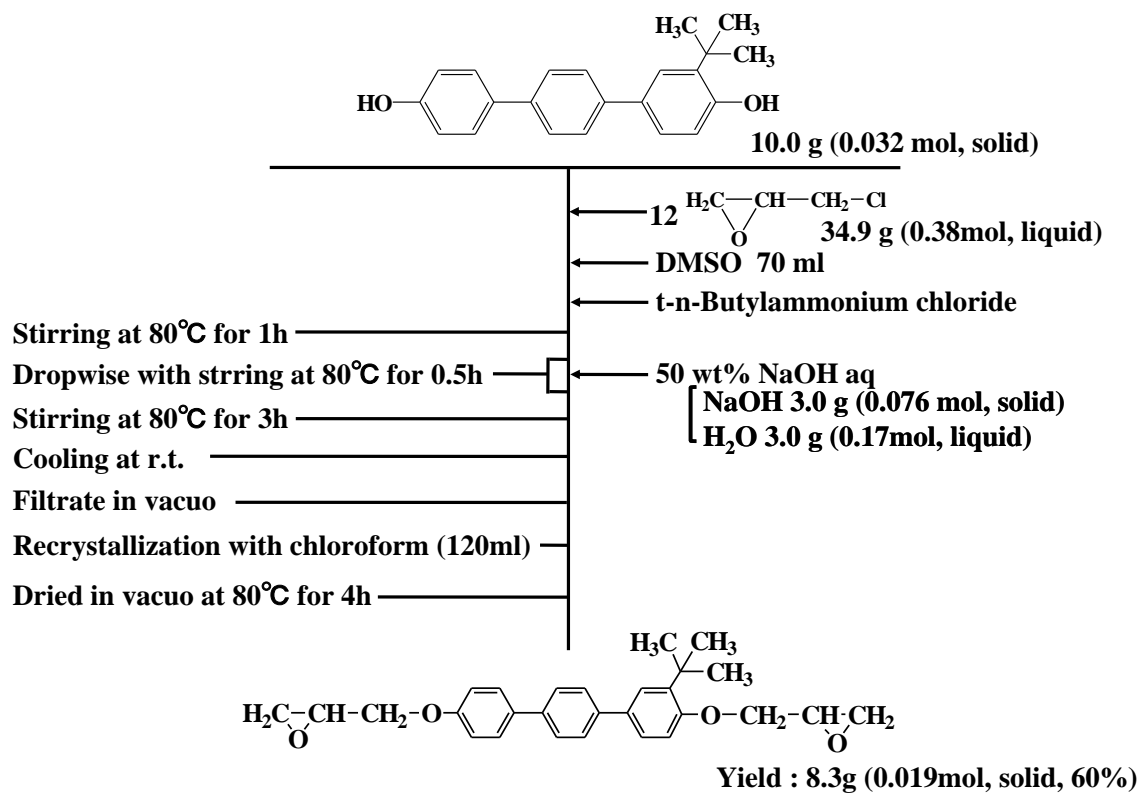


図 3. 2. 2. 1. 1. 2. 2-1 DGETP-tBu の合成手順

3.2.2.1.1.3 硬化

・ DGETP-Me/*m*-PDA 系硬化物の調製

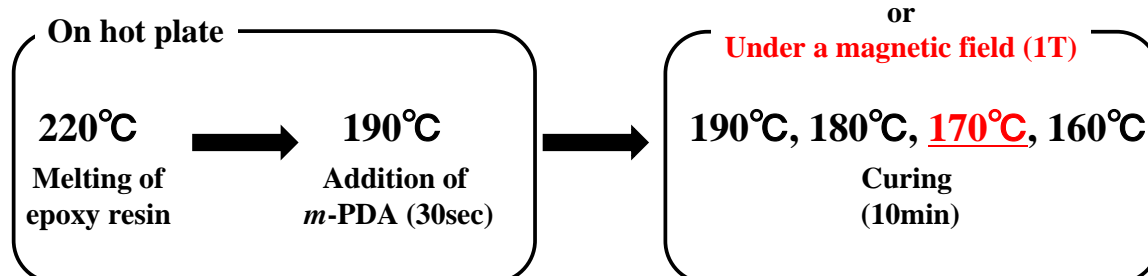
DGETP-Me 0.60g (1.5×10^{-3} mol) をアルミカップ ($15 \times 15 \times 10 \text{mm}^3$) に入れ、220°Cに設定したホットプレート上で完全に溶融させた。溶融後、190°Cに設定したホットプレートへ移し、これに予め溶融させた化学当量の *m*-PDA 0.084g (7.7×10^{-4} mol) を加え、30 秒間攪拌混合した。これを、190°C、180°C、170°C及び160°Cに設定した恒温槽、あるいは170°Cに設定した磁場印加装置に入れ、10分加熱硬化した。

・ DGETP-tBu/*m*-PDA 系硬化物の調製

DGETP-tBu 0.60g (1.4×10^{-3} mol) をアルミカップ ($15 \times 15 \times 10 \text{mm}^3$) に入れ、210°Cに設定したホットプレート上で完全に溶融させた。溶融後、190°Cに設定したホットプレートへ移し、これに予め溶融させた化学当量の *m*-PDA 0.077g (7.1×10^{-4} mol) を加え、30 秒間攪拌混合した。これを、190°C、180°C、170°C及び160°Cに設定した恒温槽、あるいは170°Cに設定した磁場印加装置に入れ、10分加熱硬化した。

これら一連の手順を図 3.2.2.1.1.3-1 に示した。なお、磁場印加装置は以下の装置を用いた。

DGETP-Me system



DGETP-tBu system

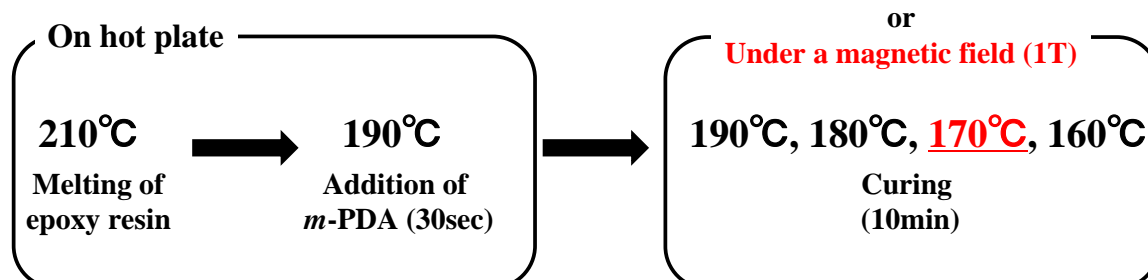


図 3.2.2.1.1.3-1 DGETP-tBu/*m*-PDA 系硬化物の調製手順

電磁石 TMD-120-100W (東洋磁気工業㈱)

直流安定化電源 PAD-72-30LA (菊水電子工業化㈱)

温調機温度コントローラー SOL1-100 (八光電機製作所)

電流 : 22A

電圧 : 50.71V

磁場強度 : 1T

3.2.2.1.1.4 測定

3.2.2.1.1.4.1 FT-IR 測定

合成した生成物の同定及びエポキシ基反応率の算出には、FT-IR スペクトル測定を用いた。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計（Spectrum 100, PERKIN ELMER 社製）を用いた。粉末の試料を測定するために KBr 板成型時に粉末試料を混合して加工することにより測定試料を得た。

測定範囲：450～4000 cm^{-1}

積算回数：4 回

測定分解能：4.0 cm^{-1}

3.2.2.1.1.4.2 $^1\text{H-NMR}$ 測定

合成した生成物の同定には $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を用いた。測定には超伝導フーリエ変換型核磁器共鳴装置（JNM-EX400, 日本データム(株)製）を用いた。

サンプル量：約 1.0mg

測定溶媒：重クロロホルム（重 CDCl_3 ）約 5ml

内部標準：テトラメチルシラン（TMS）

磁場強度：400MHz

積算回数：32 回

3.2.2.1.1.4.3 GPC 測定

合成した生成物及び硬化過程の分子量分布の測定には、高速液体クロマトグラフ（LC-10AD, 島津製作所(株)製）を用いた。

試料溶媒及びキャリア溶媒：テトラヒドロフラン

（和光純薬工業(株)製, $M_w = 72$, 純度 99.5%, b.p. 66 $^{\circ}\text{C}$ ）

試料濃度：0.05wt/vol%

測定温度：40 $^{\circ}\text{C}$

流速：1ml/min

検出器：示差屈折計

3.2.2.1.1.4.4 DSC 測定

合成した生成物の融点の測定には示差走査熱量計（DSC7020, セイコー電子工業(株)製）を用いた。試料はアルミパンに封入し、測定を行った。

サンプル量：3.0mg

測定範囲：50～300 $^{\circ}\text{C}$

昇温及び降温速度：5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.2.1.1.4.5 POM 観察

合成した生成物及び硬化物の液晶性の検討には偏光顕微鏡を用いた。観察には、偏光顕微鏡（BH-2, OLYMPUS(株)製）及びホットプレート（TPC-2000, ULVAC(株)製）を用いた。

倍率：200 倍（接眼レンズ 10 倍, 対物レンズ 20 倍）

昇温及び降温速度：5°C/min

サンプル厚：40 μm

3.2.2.1.1.4.6 ゲル分率測定

硬化物の硬化過程におけるゲル分率測定には、振動装置 Thomastat T-22S (THOMASKAGAKU CO.製) を用いた。

サンプル量：0.5g (予め乳鉢ですり潰しておいたもの)

抽出溶媒：THF

円筒濾紙 20×90mm, $\phi = 8 \mu\text{m}$

測定条件：室温 (25°C), 5 時間 + 70°C, 10 時間

抽出条件：THF は開始 2 時間までは 30 分毎に、それ以降は 1 時間毎に交換した

ゲル分率 (%) = (抽出後のサンプル質量) / (抽出前のサンプル質量) × 100

3.2.2.1.1.4.7 XRD 測定

硬化物の相構造の確認は X 線回折測定により行った。測定には、X 線回折装置 (NANO-Viewer MicroMax-007HF, Rigaku(株)製) 及びイメージングプレート (R-AXIS IV, Rigaku(株)製) を用いた。なお、磁場印加系の X 線入射方向は磁場印加方向と垂直とした。

ターゲット：Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)

管電流：40mA

管電圧：30kV

測定範囲： $2\theta = 0 \sim 35^\circ$

照射時間：60min

サンプル厚：1mm

また、各ピークに起因する格子間距離 d は以下に示した Bragg の式を用いて算出した。

Bragg の式 $2d\sin 2\theta = n\lambda$ (d : 格子間距離, 2θ : 回折角, $n = 1$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)

3.2.2.1.1.4.8 偏光顕微 IR 測定及び二色比マップの作成

得られたポリドメイン硬化物のドメイン径の測定は、偏光顕微鏡 IR 測定により行った。測定には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR SPECTRUM ONE, PERKIN ELMER 社製) を用い、マッピングは Auto image (同社製) を用いた。

サンプル厚：20 μm

測定範囲：4000~700 cm^{-1}

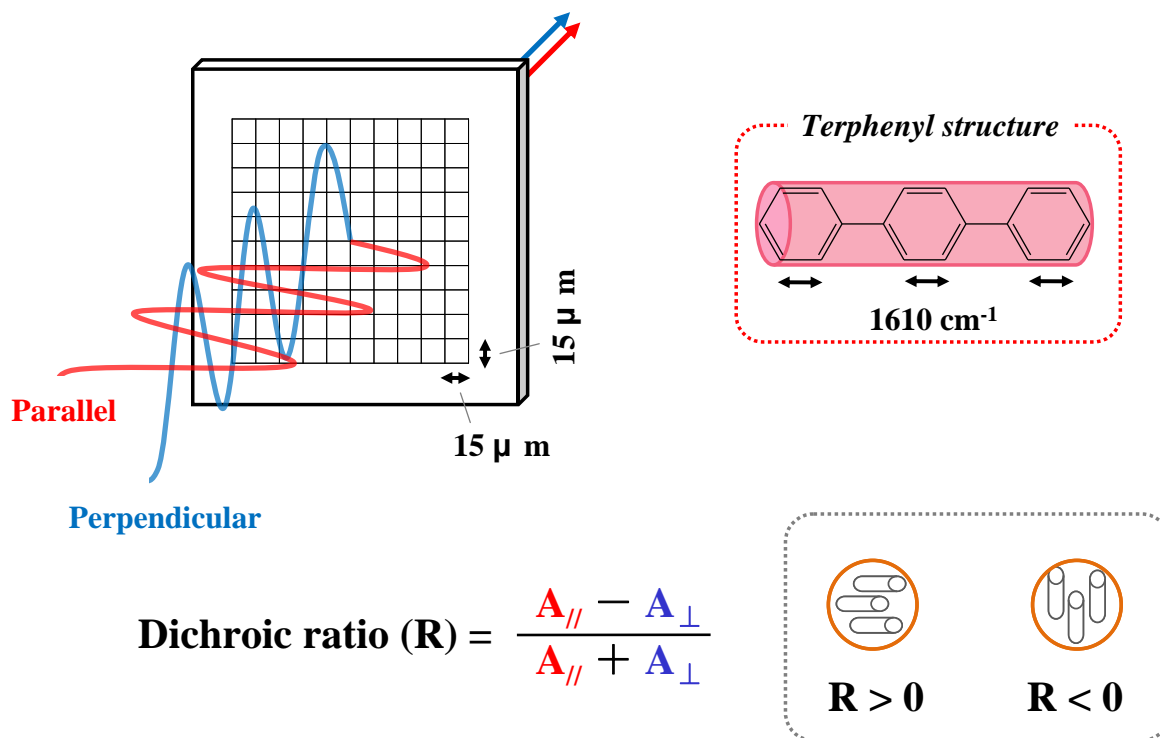
分解能：8 cm^{-1}

積算回数：32 回

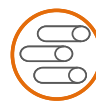
アパーチャー：15×15 μm²

図 3.2.2.1.1.4.8-1 に測定方法及び二色比 (R) の算出式を示した。測定試料に対し、任意の方向を平行と定義し、平行の偏光 IR ($A_{//}$) とそれに直行する偏光 IR (A_{\perp}) の各吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルの 1610 cm^{-1} 付近のベンゼン環の二重結合に起因する吸収強度から、測定領域の二色比 (R) を以下の式により算出した。

$$R = \frac{(A_{//} - A_{\perp})}{(A_{//} + A_{\perp})}$$



$$\text{Dichroic ratio (R)} = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + A_{\perp}}$$



R > 0



R < 0

図 3.2.2.1.1.4.8-1 偏光 IR 測定におけるマッピング方法

この値から、メソゲン基の配列分布を二色比マップとして作成した。この二色比の値が正の時にはメソゲン基は平行方向 ($A_{//}$) に配向していることを示し、負の時は垂直方向 (A_{\perp}) に配向していることを示す。また、絶対値が大きいほど、メソゲン基の配向性が高いことを示す。

3.2.2.1.1.4.9 レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定

硬化物の熱拡散率は ASTM E1461 に従い、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC-7000 ULVAC-RIKO(株)製) を用いた。サンプルは、測定する際のレーザー照射に伴う露光漏れをなくすため、両面にカーボンスプレー (グラファイトコート、日本船舶(有)) を噴霧し、室温で乾燥させた。

サンプルサイズ：直径 10mm、厚み 500μm

レーザー照射波長：694.3nm

パルス幅：1ms

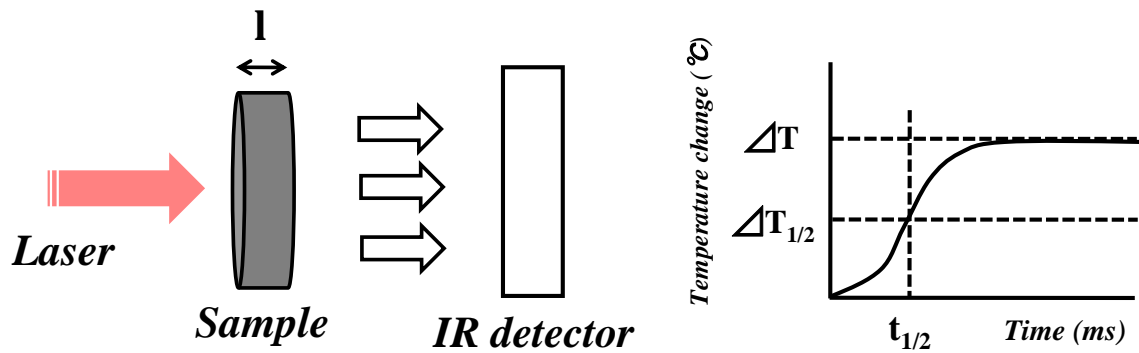
熱拡散率は以下の式を用いて求めた (図 3.2.2.1.1.4.9-1)。

$$\alpha = 0.1388 \cdot l^2 / t_{1/2}$$

α : 熱拡散率 (cm²/s)

$t_{1/2}$: 試料表面の温度変化が半分に至るまでの時間 (ハーフタイム) (ms)

l : 試料厚み (mm)



Thermal diffusivity

$$\alpha = 0.1388 \cdot \frac{l^2}{t_{1/2}}$$

l : Sample thickness (mm)
 $t_{1/2}$: Half time (ms)

図 3. 2. 2. 1. 1. 4. 9-1 レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定

3.2.2.1.1.4.10 DSC 法による比熱測定

硬化物の比熱は JIS K7123 に従い、DSC 法により測定した。測定は、示差走査熱量測定装置 (DSC7020、セイコー電子工業(株)製) を用いて行った。

サンプル：バルク状硬化物、約 30mg (約 3×3×3mm³)

測定温度範囲：0～100℃

昇温速度 10℃/min

基準物質：サファイア

空容器、サファイア、試料より得られた DSC 曲線を用いて、以下の式から室温での比熱を算出した (図 3.2.2.1.1.4.10-1)。

$$C_{ps} = (H_s/H_r) \cdot (M_r/M_s) \cdot C_{pr}$$

C_{ps} : 試料の比熱 (J/g・K)

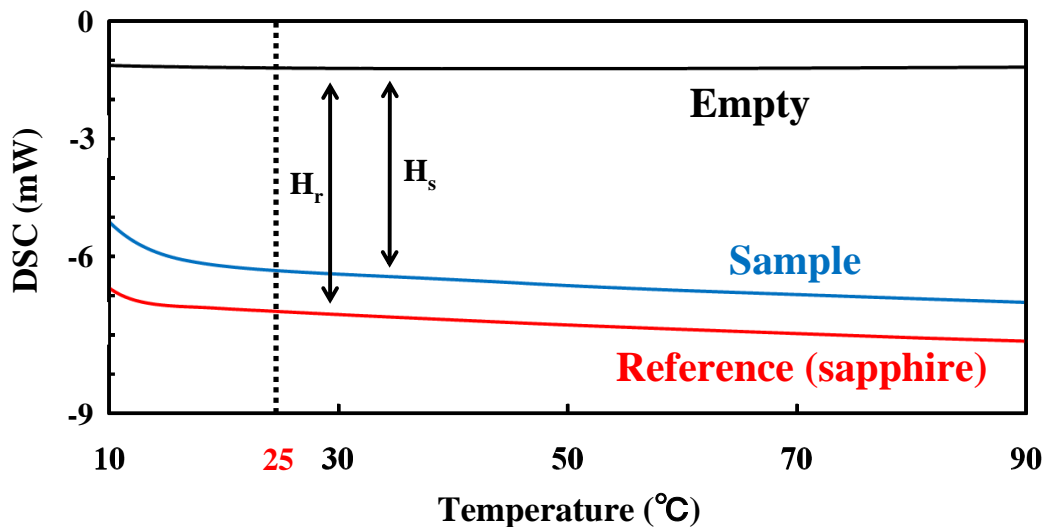
C_{pr} : 基準物質の比熱 (0.778 J/g・K)

H_s : 空容器と試料の DSC 曲線の差 (mK)

H_r : 空容器と基準物質の DSC 曲線の差 (mK)

M_s : 試料の質量 (g)

M_r : 基準物質の質量 (g)



DSC : Heat flow (mW)

H_r : Deference of DSC curves between empty and reference (mW)

H_s : Deference of DSC curves between empty and sample (mW)

C_{ps} : Specific heat capacity of sample (J/g・K)

C_{pr} : Specific heat capacity of reference (sapphire) (J/g・K)

M_s : Weight of sample (g)

M_r : Weight of reference (sapphire) (g)

$$C_{ps} = \frac{H_s}{H_r} \cdot \frac{M_r}{M_s} \cdot C_{pr}$$

図 3.2.2.1.1.4.10-1 DSC 法による比熱測定方法

3.2.2.1.1.4.11 ピクノメーター法による密度測定

硬化物の密度測定は JIS K7112 に従い、ピクノメーター法により行った。

ピクノメーターの容積：10ml

サンプル量：約 1g

サンプルサイズ：15×15×4mm³

浸漬溶液：蒸留水

測定温度：20°C

算出には以下の式を用いた。

$$\rho_s = (\rho_1 \times m_s) / (m_1 - m_2)$$

ρ_s ：試料の密度 (g/cm³)、

ρ_1 ：浸漬溶液（蒸留水、20°C）の密度 (g/cm³) = 0.998 g/cm³

m_s ：試料の質量 (g)

m_1 ：ピクノメーターを満たすのに必要な浸漬溶液の質量 (g)

m_2 ：試料を入れた状態でピクノメーターを満たすのに浸漬溶液の質量 (g)

3.2.2.1.1.4.12 熱伝導率の算出

熱伝導率は、熱拡散率、比熱及び密度の積から算出した。これらの値は、それぞれ 3.2.2.1.1.4.9.～3.2.2.1.1.4.11 で測定した値を用いた。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

λ ：熱伝導率 (W/mK)

α ：熱拡散率 (cm²/s)

C_p ：比熱 (J/gK)

ρ ：密度 (g/cm³)

3.2.2.1.2 結果及び考察

3.2.2.1.2.1 ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂の同定

3.2.2.1.2.1.1 DGETP-Me の同定

図 3.2.2.1.2.1.1-1 に従い合成された DGETP-Me の同定結果を示す。まず、反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。出発物 DHTP-Me と合わせて図 3.2.2.1.2.1.1-1 に示す。

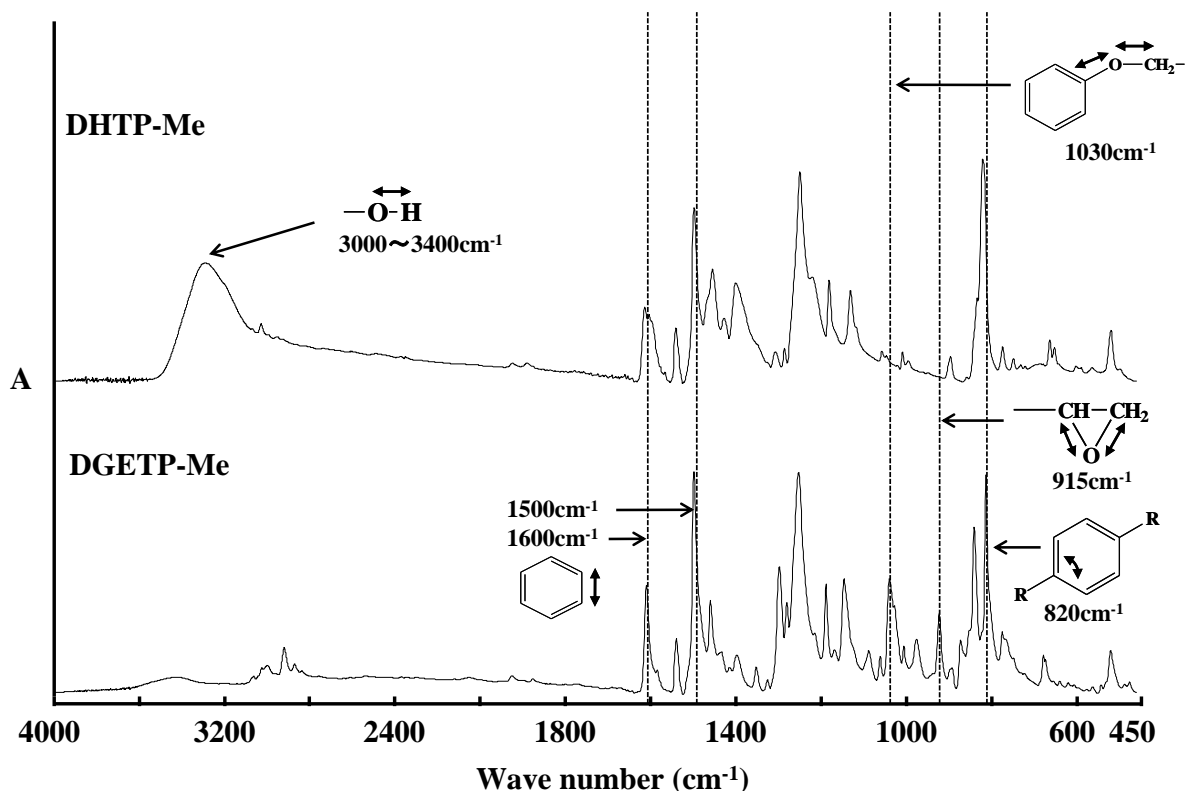


図 3.2.2.1.2.1.1-1 DHTP-Me と DGETP-Me の FT-IR スペクトル

その結果、エポキシ化後、 915cm^{-1} にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、 1030cm^{-1} の芳香族エーテルに起因するピークの増加、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、DHTP-Me のヒドロキシル基とエピクロロヒドリンのエポキシ基が反応し、水酸化ナトリウムで閉環されることでエポキシ化されたものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000\sim 3400$ (O-H), 1600, 1500 (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 915 (C-O, epoxy), 820 (C=C, aromatic)

次に、得られた DGETP-Me の化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った(図 3.2.2.1.2.1.1-2)。

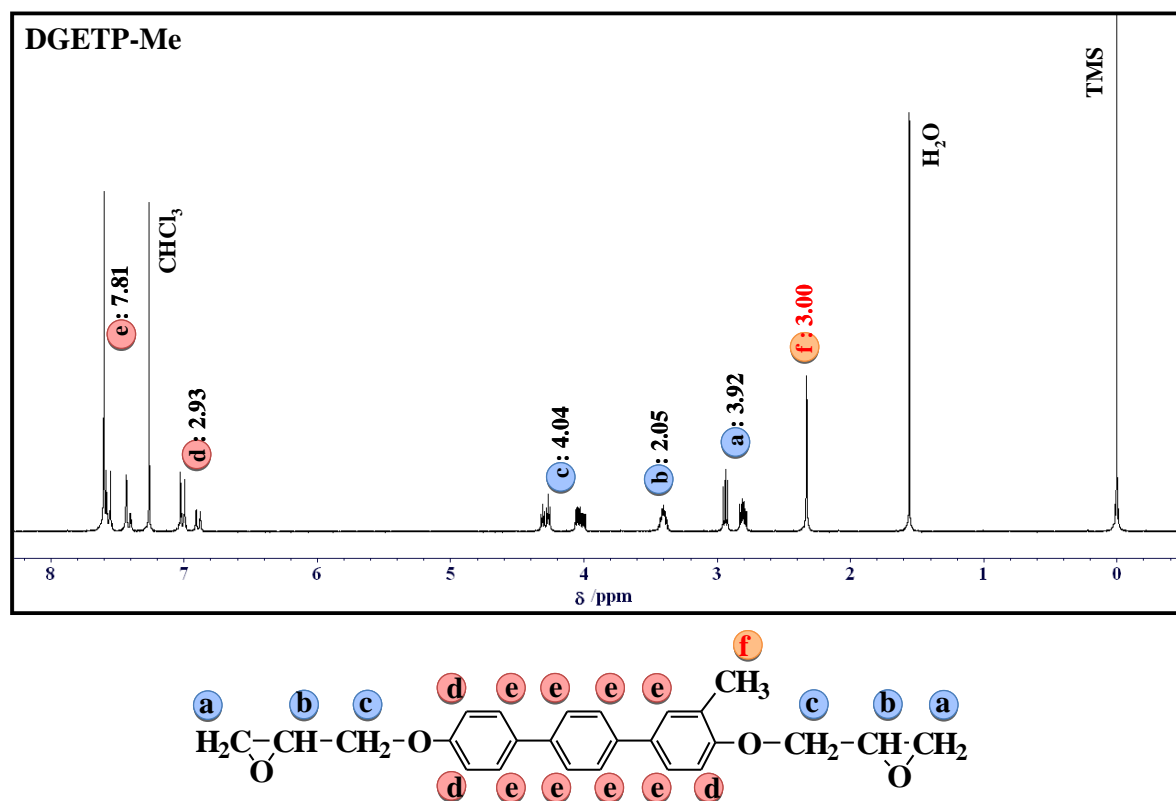


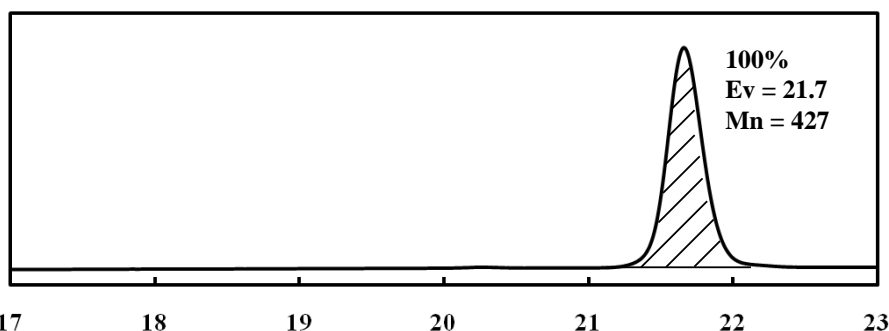
図 3.2.2.1.2.1.1-2 DGETP-Me の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

メチル基のプロトン比を基準とした結果、6.8～7.6ppm 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、2.8～4.2ppm 付近にエポキシ基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である DGETP-Me の構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的のメチル分岐を有するターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂が得られたものと考えられる。

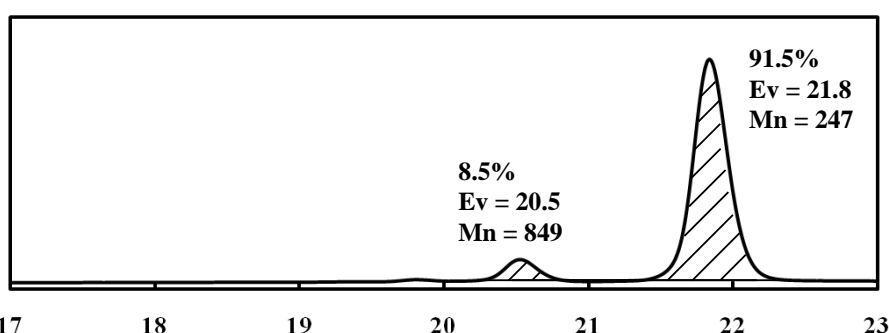
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.4 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.8 (s, 1H, aromatic), 4.2, 4.0 (d, 4H, CH_2 (epoxy)), 3.4 (t, 2H, CH (epoxy)), 3.0, 2.8 (d, 4H, CH_2 (epoxy)), 2.4 (s, 3H, CH_3)

次に、得られた DGETP-Me の分子量分布を確認するため、GPC 測定を行った。出発物 DHTP-Me と合わせて図 3.2.2.1.2.1.1-3 に示す。

DHTP-Me



DGETP-Me



Elution volume (ml)

Ev: Elution volume
Mn: Polystyrene conversion

図 3.2.2.1.2.1.1-3 DHTP-Me と DGETP-Me の GPC チャート

その結果、DHTP-Me は溶出量 21.7ml に単一のピークを示した。さらに、DGETP-Me では、溶出量 21.8 及び 20.5ml にピークが観察された。DGETP-Me では、溶出量 21.7ml にピークが観察されないことから、これらのピークは反応生成物に起因するものと考えられる。また、先の ¹H-NMR 測定の結果（図 3.2.2.1.2.1.1-2）から、溶出量 21.8ml のピークが目的の DGETP-Me に起因するものと考えられ、溶出量 20.5ml のピークは、一部多量化した生成物に起因するものと考えられる。したがって、目的物を 90%以上の純度で有することが確認された。

次に、合成過程における相転移温度の変化について検討するために、DSC 測定を行った。図 3.2.2.1.2.1.1-4 に出発物 DHTP-Me 及び DGETP-Me の結果をそれぞれ示す。その結果、DHTP-Me で 258°C、DGETP-Me で 179°C、208°C及び 227°Cにそれぞれ吸熱ピークが観察された。そこで、ホットプレート上で実際に加熱し目視で観察したところ、DHTP-Me では 258°C、DGETP-Me では 179°Cの吸熱ピークが融点に起因するものと確認された。したがって、エポキシ化を行うことで約 80°Cの融点の低下が観察された。これは、DHTP-Me の両末端に柔軟なグリシジル基を導入したことで、結晶性が低下したためと考えられる。

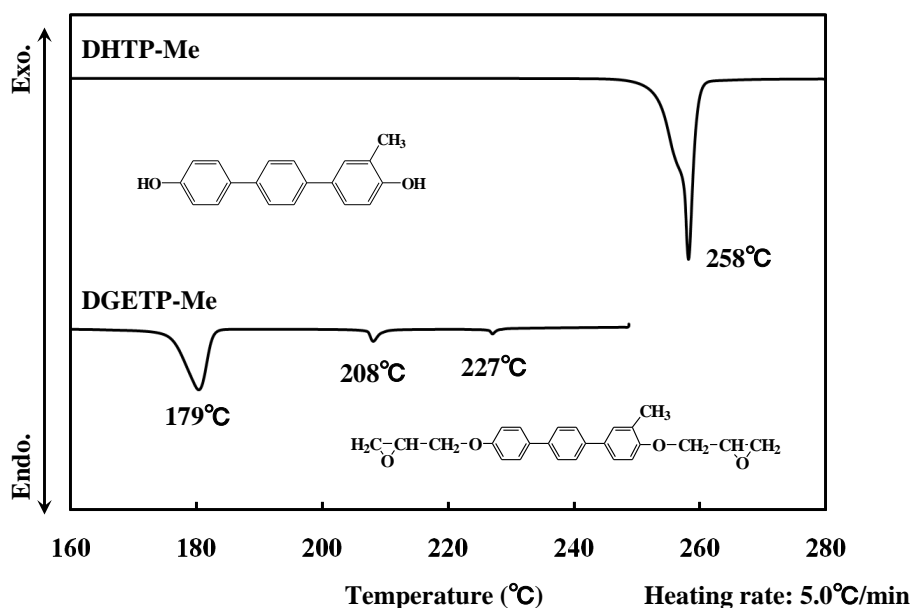


図 3.2.2.1.2.1.1-4 DHTP-Me と DGETP-Me の DSC 曲線

次に、降温過程も合わせて DGETP-Me の DSC 測定結果を示す (図 3.2.2.1.2.1.1-5)。

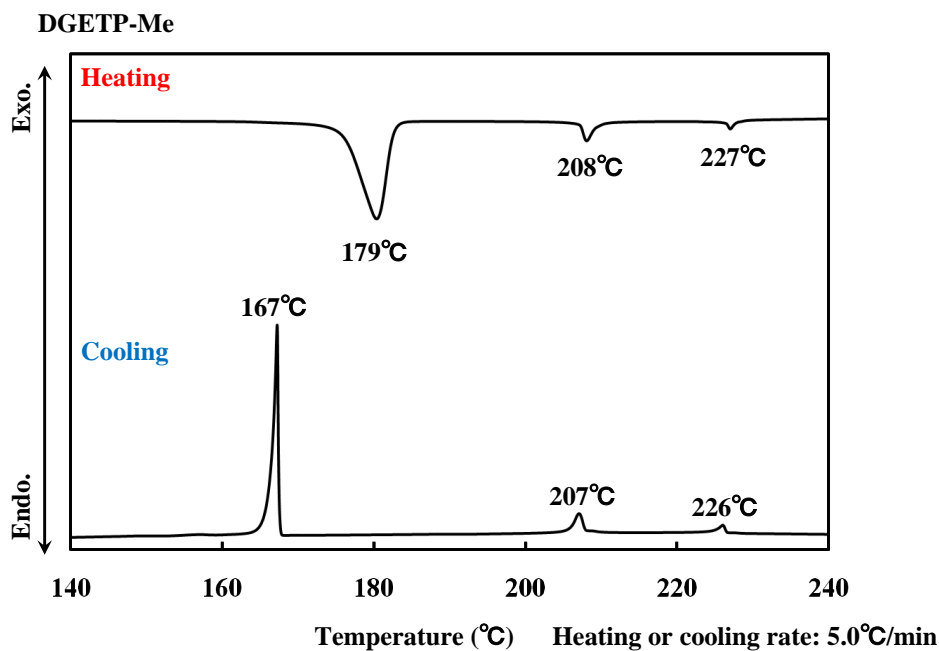


図 3.2.2.1.2.1.1-5 DGETP-Me の DSC 曲線

昇温過程では、先に示したように (図 3.2.2.1.2.1.1-4)、3つの吸熱ピークが観察された。一方、降温過程においても、凝固点に起因する 167°C の発熱ピーク以外に、2つの小さな発熱ピークが観察された。したがって、このピーク間の温度範囲で液晶相を発現する可能性が考えられる。

そこで、液晶性の有無を確認するために、偏光顕微鏡観察を行った (図 3.2.2.1.2.1.1-6)。

その結果、昇温過程において、190℃までは結晶相が観察されたが、190℃から 220℃の温度範囲でスメクチック A 相、220℃から 237℃の温度範囲でネマチック相に起因する複屈折パターンが観察され、その後暗視野が観察された。また、降温過程においても同様に、235℃から 215℃の温度範囲でネマチック相、215℃から 171℃の温度範囲でスメクチック A 相に起因する複屈折パターンが観察された。したがって、両過程ともに、2 種の液晶相を発現することが確認された。

以上の結果から、目的のメチル分岐を有するターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂が得られた。また、得られた樹脂モノマーは 2 種の液晶相を示すことが確認された。

DGETP-Me

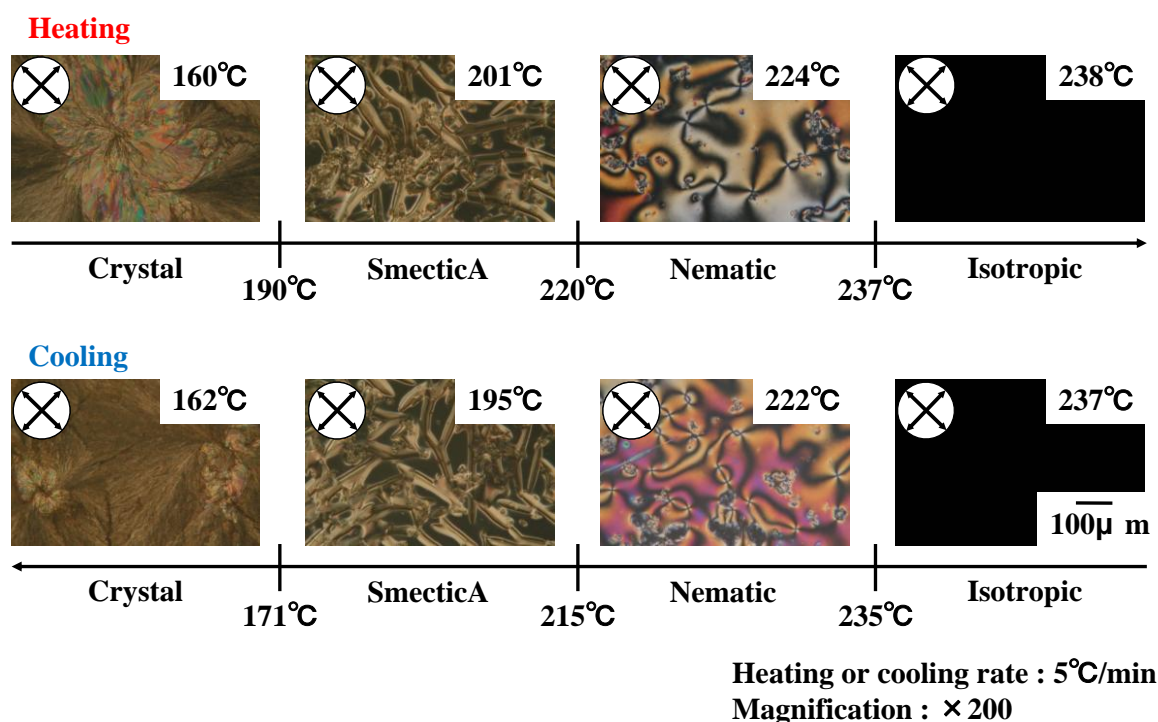


図 3.2.2.1.2.1.1-6 DGETP-Me の偏光顕微鏡観察

3.2.2.1.2.1.2 DGETP-tBu の同定

図 3.2.2.1.1.2.2-1 に従い合成された DGETP-tBu の同定結果を示す。まず、反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。出発物 DHTP-tBu と合わせて図 3.2.2.1.2.1.2-1 に示す。その結果、エポキシ化後、 915cm^{-1} にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、 1030cm^{-1} の芳香族エーテルに起因するピークの増加、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、DHTP-tBu のヒドロキシル基とエピクロロヒドリンのエポキシ基が反応し、水酸化ナトリウムで閉環されることでエポキシ化されたものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): 3000~3400 (O-H), 1600, 1500 (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 915 (C-O, epoxy), 820 (C=C, aromatic)

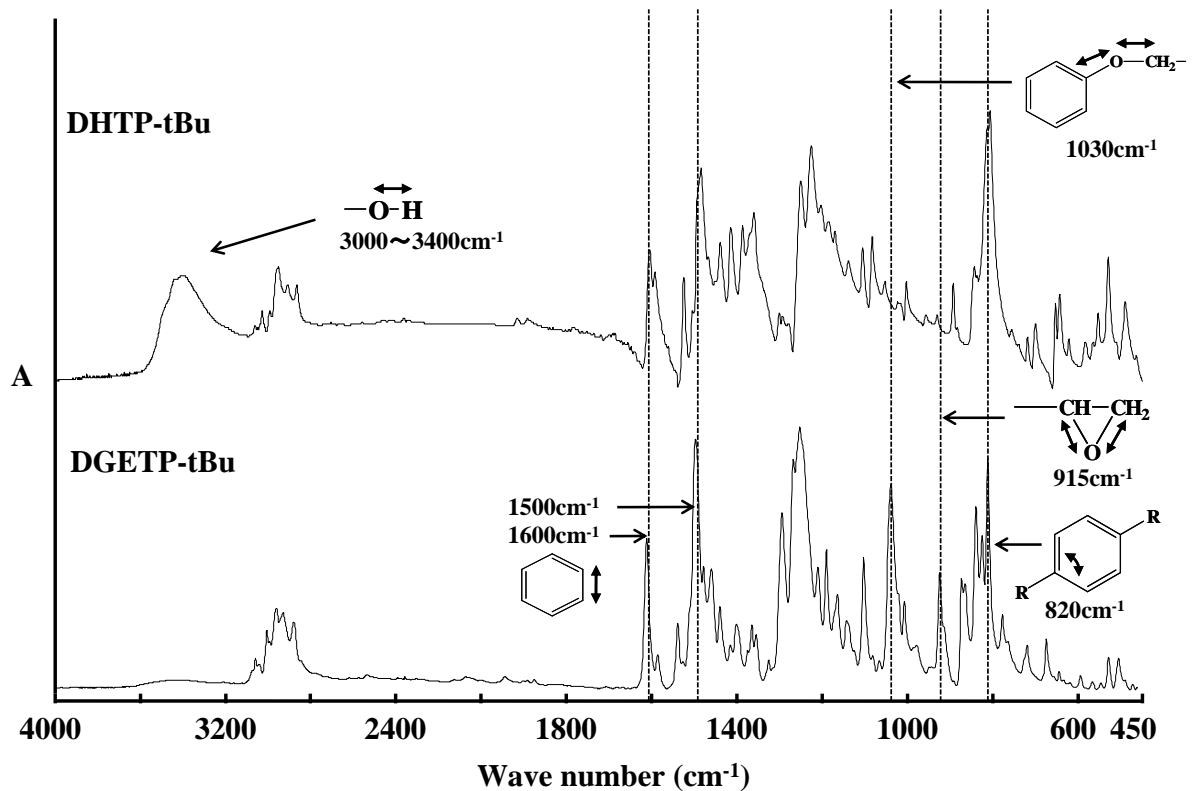


図 3.2.2.1.2.1.2-1 DHTP-tBu と DGETP-tBu の IR スペクトル

次に、得られた DGETP-tBu の化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った (図 3.2.2.1.2.1.2-2)。t-ブチル基のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、2.8~4.2ppm 付近にエポキシ基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である DGETP-tBu の構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的の t-ブチル分岐を有するターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂が得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.4 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.8 (s, 1H, aromatic), 4.2, 4.0 (d, 4H, CH_2 (epoxy)), 3.4 (t, 2H, CH (epoxy)), 3.0, 2.8 (d, 4H, CH_2 (epoxy)), 1.4 (s, 9H, CH_3)

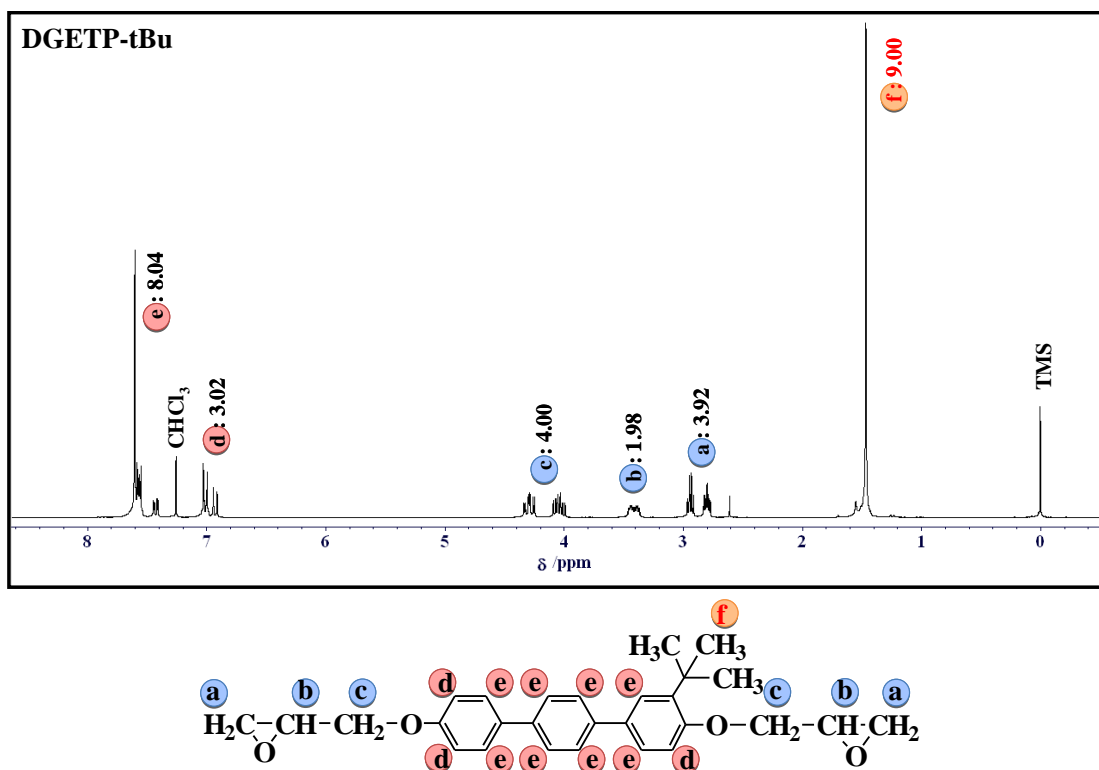
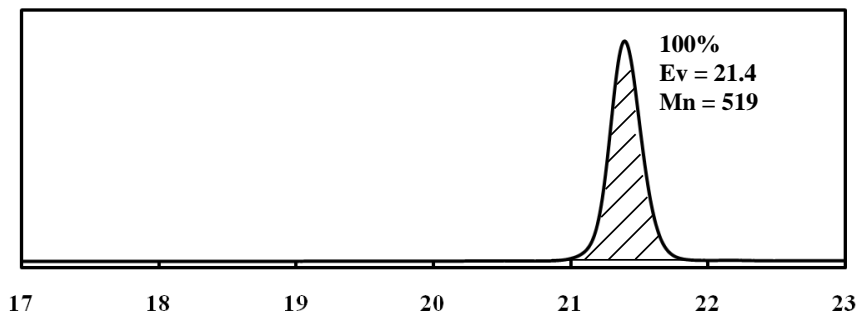


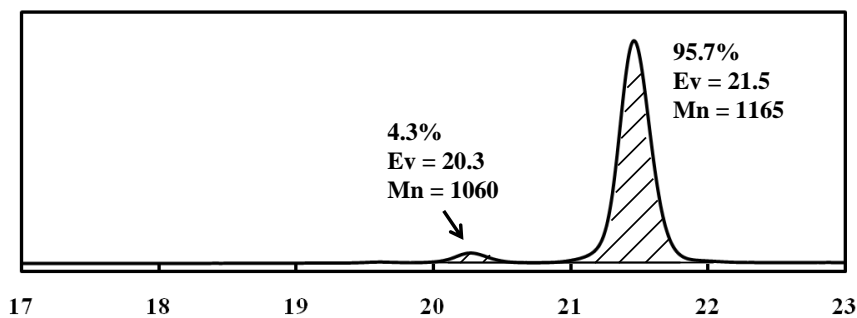
図 3.2.2.1.2.1.2-2 DGETP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、得られた DGETP-tBu の分子量分布を確認するため、GPC 測定を行った。出発物 DHTP-tBu と合わせて図 3.2.2.1.2.1.2-3 に示す。その結果、DHTP-tBu は溶出量 21.4ml に単一のピークを示した。さらに、DGETP-tBu では、溶出量 21.5 及び 20.3ml にピークが観察された。DGETP-tBu では、溶出量 21.4ml にピークが観察されないことから、これらのピークは反応生成物に起因するものと考えられる。また、先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果（図 3.2.2.1.2.1.2-2）から、溶出量 21.5ml のピークが目的の DGETP-tBu に起因するものと考えられ、溶出量 20.3ml のピークは、一部多量化した生成物に起因するものと考えられる。したがって、目的物を 95%以上の純度で有することが確認された。

DHTP-tBu



DGETP-tBu



Elution volume (ml)

Ev: Elution volume

Mn: Polystyrene conversion

図 3.2.2.1.2.1.2-3 DHTP-tBu と DGETP-tBu の GPC チャート

次に、合成過程における相転移温度の変化について検討するために、DSC 測定を行った。図 3.2.2.1.2.1.2-4 に出発物 DHTP-tBu 及び DGETP-tBu の結果をそれぞれ示す。

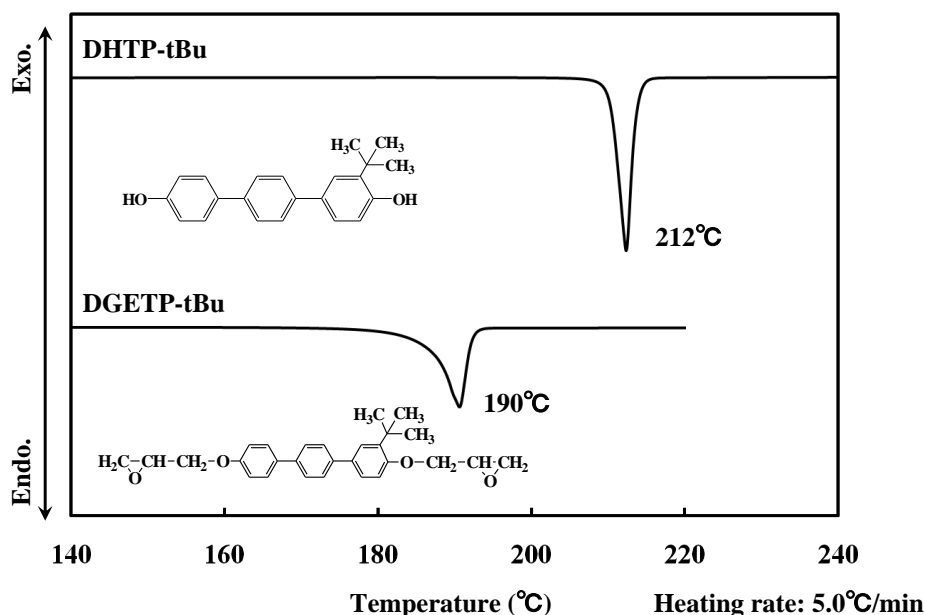


図 3.2.2.1.2.1.2-4 DHTP-tBu と DGETP-tBu の DSC 曲線

その結果、それぞれ 212°C 及び 190°C に非常に大きな吸熱ピークが観察された。そこで、ホットプレート上で実際に加熱し目視で観察したところ、これらの吸熱ピークが融点に起因するものと確認された。したがって、エポキシ化を行うことで約 20°C の融点の低下が観察された。これは、DHTP-tBu の両末端に柔軟なグリシジル基を導入したことで、結晶性

が低下したためと考えられる。

次に、降温過程も合わせて DGETP-tBu の DSC 測定結果を示す (図 3.2.2.1.2.1.2-5)。昇温過程では、先に示した (図 3.2.2.1.2.1.2-4)。190°Cの融点に起因する吸熱ピークのみが、降温過程では、凝固点に起因する 149°Cの発熱ピークと、両過程ともに単一のピークが観察された。

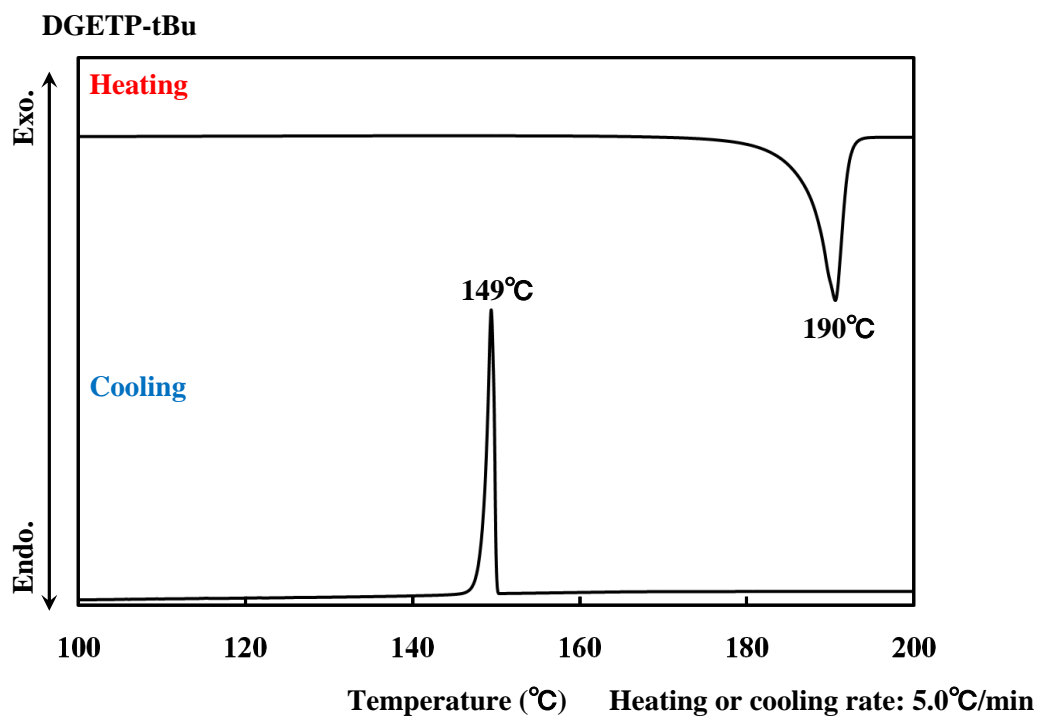


図 3.2.2.1.2.1.2-5 DGETP-tBu の DSC 曲線

次に、偏光顕微鏡観察を行った (図 3.2.2.1.2.1.2-6)。その結果、204°Cで結晶相から等方相への融解、162°Cで等方相から結晶相への凝固が観察された。これは、DSC 測定における 190°C及び 149°Cに相当するものと考えられる。しかしながら、昇温及び降温過程どちらにおいても、液晶相に起因する複屈折パターンは観察されなかった。これは、メソゲン基に置換している t-ブチル分岐の立体障害により液晶相の発現が不可能であったためと考えられる。

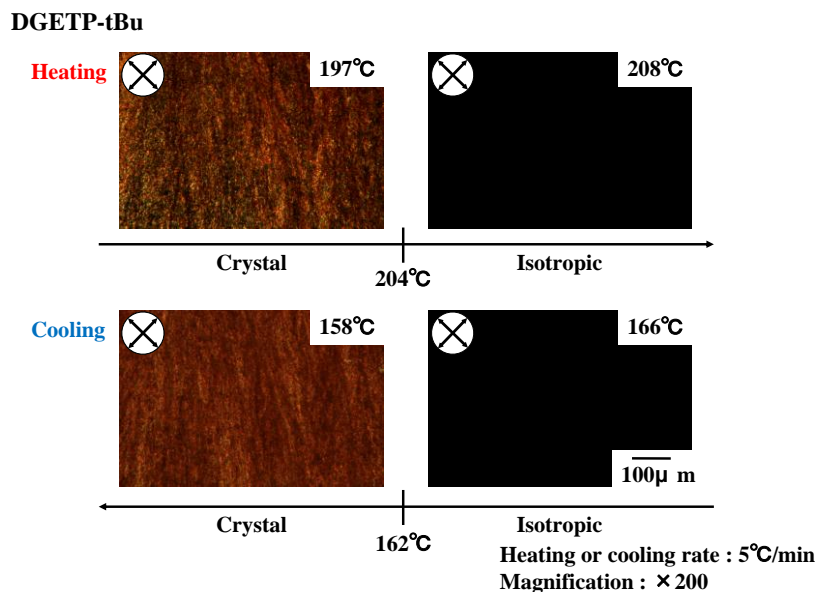


図 3.2.2.1.2.1.2-6DGETP-tBu の偏光顕微鏡観察

以上の結果から、目的の t-ブチル分岐を有するターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂が得られた。しかしながら、得られた樹脂モノマーは液晶性を示さないことが確認された。

3.2.2.1.2.1.3 分岐構造がモノマー特性に及ぼす影響

分岐構造の違いがモノマー特性に及ぼす影響について検討を行った。図 3.2.2.1.2.1.3-1 に出発物である 2 種のジフェノール (DHTP-Me 及び DHTP-tBu) の DSC チャートを示す。

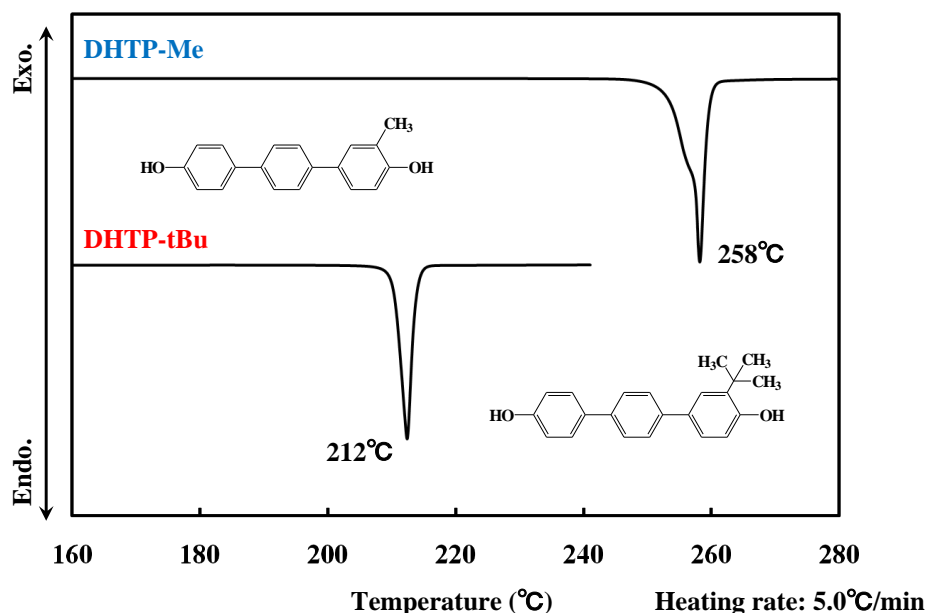


図 3.2.2.1.2.1.3-1 DHTP-Me と DHTP-tBu の DSC 曲線

その結果、DHTP-Me に比べ DHTP-tBu では、40°C 以上も低融点であることが観察された。これは、メチル分岐に比べ t-ブチル分岐が、非常に嵩高く立体障害性が高いことから、メソゲン基のスタッキングが阻害され結晶性が低下したためと考えられる。

次に、上記の2種のジフェノールから得られた樹脂モノマーについて、比較を行った(図3.2.2.1.2.1.3-2及び表3.2.2.1.2.1.3-1)。その結果、DGETP-Meに比べDGETP-tBuでは、高融点であることが観察され、図3.2.2.1.2.1.3-1で示した出発物ジフェノールとは異なる傾向であった。

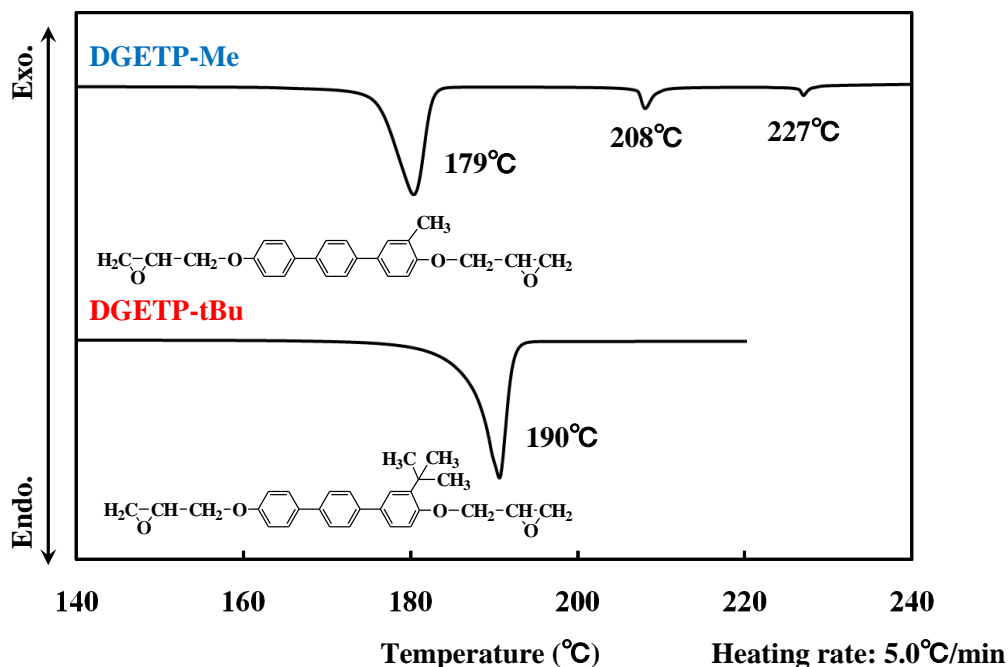


図 3. 2. 2. 1. 2. 1. 3-2 DGETP-Me と DGETP-tBu の DSC 曲線

表 3. 2. 2. 1. 2. 1. 3-1 DGETP-Me と DGETP-tBu の転移温度

	Transition temperature (°C)	Liquid crystallinity
DGETP-Me	C 179 SmA 208 N 227 I (Heating) C 167 SmA 207 N 226 I (Cooling)	SmecticA and Nematic
DGETP-tBu	C 190 I (Heating) C 149 I (Cooling)	None

ここで、Lee ら¹⁾は、ジエステル型メソゲン骨格を有する樹脂に、クロロ基あるいはメチル基を置換することで、融点が低下することを報告している。また、Choi ら²⁾は、テレフタリリデン型メソゲン基に側鎖として炭素数が6から9のアルコキシ基を導入し、鎖長の延長が低融点化に寄与することを報告している。したがって、本研究における2種の樹脂においても、立体障害性の高いt-ブチル分岐を有するDGETP-tBuの方が、融点が低いも

のと考えられるが、予想とは反する結果となった。この要因の1つとしては、両樹脂モノマーの純度の差が考えられる。それぞれの GPC 測定の結果 (図 3.2.2.1.2.1.1-3 及び図 3.2.2.1.2.1.2-3) を比較すると、DGETP-Me では目的の単量体の割合が 91.5%、DGETP-tBu では 95.7% となり、DGETP-Me ではより純度が低いため、両樹脂モノマーの融点が逆転した可能性が考えられる。しかしながら、出発物ジフェノールの比較 (図 3.2.2.1.2.1.3-1) では、DHTP-tBu の方が 40°C 以上も低融点であったことを考慮すると、上記の 4% 程度の純度の差のみでは説明が困難であるものと考えられるため、現在のところ詳細な要因については不明である。

また、DGETP-Me では 3 つの吸熱ピークが観察され、そのピーク間の温度範囲でスメクチック A 及びネマチック相の 2 種の液晶相が確認されている (図 3.2.2.1.2.1.1-6)。一方、立体障害性の高い t-ブチル分岐が置換された DGETP-tBu では単一の吸熱ピークを示し、液晶相は確認されなかった (図 3.2.2.1.2.1.2-6)。したがって、分岐構造を変化させることで、液晶性の全く異なる樹脂モノマーが得られた。Lee ら¹⁹⁾は、メソゲン基に置換基として、比較的小さなクロロ基あるいはメチル基を置換することで、液晶温度範囲が増大することを報告している。特に、高い電子吸引力を有するクロロ基に比べ、弱い電子供与性であるメチル基は、分子間相互作用も弱く、液晶相を発現するために適度な距離を保つため、広い液晶温度範囲をもつことが示されている。一方、Choi ら²⁰⁾は、メソゲン基に炭素数が 6 から 9 と、長鎖な側鎖アルコキシ基を置換することで、液晶相は確認されなかったことを報告している。したがって、液晶相を発現するために分子間がある距離を保つ際、置換基の大きさや極性の程度による分子間相互作用の大きさが非常に重要であるものと考えられる。本研究で用いた 2 種の置換基はともに弱い電子供与基であるが、t-ブチル分岐が非常に嵩高い構造であるため、立体障害性が大きく、配列を阻害する寄与が大ききはたらき、液晶性を示すことができなかつたものと考えられる。

3.2.2.1.2.2 分岐構造が液晶相形成時の硬化度に及ぼす影響

メソゲン基が磁場配向するためには、硬化過程で液晶ドメインを形成する必要があるため、上述で合成された 2 種の樹脂を図 3.2.2.1.1.3-1 に従って硬化し、両硬化系において液晶相硬化物の調製可能な硬化条件について検討を行った。図 3.2.2.1.2.2-1 に、樹脂と硬化剤を 190°C で 30 秒間攪拌後、190~160°C でそれぞれ硬化した、2 種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂/*m*-PDA 系硬化物の光学写真及び偏光顕微鏡観察結果を示す。その結果、メチル分岐系では、いずれの硬化温度においても不透明な硬化物が得られ、クロスニコル下で複屈折パターンが観察された。したがって、全ての硬化条件において液晶相硬化物が得られたものと考えられる。一方、t-ブチル分岐系では、硬化温度 190°C 及び 180°C において透明な硬化物が得られ、クロスニコル下で暗視野のみが観察された。しかしながら、170°C 及び 160°C で硬化した際は、メチル分岐系と同様に不透明な硬化物が得られ、複屈折パターンが観察された。これらのことから、t-ブチル分岐系においては、190°C 及び 180°C で硬化した場合、等方相硬化物得られ、170°C 及び 160°C で硬化した場合、液晶相硬化物が得られたものと考えられる。したがって、メチル分岐系の方がより広い温度範囲で、液晶相硬化物の調製が可能であることが示された。これは、DGETP-Me の方が非常に液晶性が高いためと考えられる。

DGETP-Me system

190°C, 10min : Liquid crystalline



180°C, 10min : Liquid crystalline



170°C, 10min : Liquid crystalline



160°C, 10min : Liquid crystalline



DGETP-tBu system

190°C, 10min : Isotropic



180°C, 10min : Isotropic



170°C, 10min : Liquid crystalline



160°C, 10min : Liquid crystalline



Magnification : × 200

図 3.2.2.1.2.2-1 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の外観写真および偏光顕微鏡観察

ここで、DGETP-tBu はモノマー状態で液晶性を示さないにも関わらず、液晶相硬化物を調製可能であることが示された。これは、硬化反応が進行するにつれて分子運動が抑制され、メソゲン基のスタッキングの影響が顕著に現れたためと考えられる。これまでにも、同様の結果がビフェニル型エポキシ樹脂系で報告されており^{3), 4), 5)}、モノマー状態で液晶性を示さないビフェニル型エポキシ樹脂を芳香族ジアミン⁴⁾や、酸無水物⁵⁾で硬化することで液晶相硬化物が得られることが報告されている。したがって、モノマー状態で液晶性を示さない樹脂においても、潜在的に液晶性を有するメソゲン骨格をネットワーク中に導入することで、液晶相硬化物の調製が可能であることが示された。

次に、得られた硬化物のエポキシ基反応率について検討するため、FT-IR 測定を行った。図 3.2.2.1.2.2-2 に 190~160°C で硬化したメチル分岐系、図 3.2.2.1.2.2-3 に t-ブチル分岐系の結果を示した。反応率の算出には、内部標準として 1500cm^{-1} のベンゼン環に起因するピークを用い、 910cm^{-1} のエポキシ基に起因するピークの面積の減少率から算出を行った。その結果、メチル分岐系では、いずれの硬化温度においても反応率は 95% 以上となり、ほぼ完全硬化していることが確認された。一方、t-ブチル分岐系では、190~170°C で硬化した際は反応率 95% 以上となり、硬化の完了が確認されたが、160°C で硬化した際は 81% となり、完全硬化に至っていないことが確認された。このことから、t-ブチル分岐系では、完全硬化を達成するために 170°C 以上の温度条件が必要であることが示された。これは、先の結

果から (図 3.2.2.1.2.1.3-2 及び表 3.2.2.1.2.1.3-1)、DGETP-tBu では DGETP-Me に比べ、高融点であるためと考えられる。

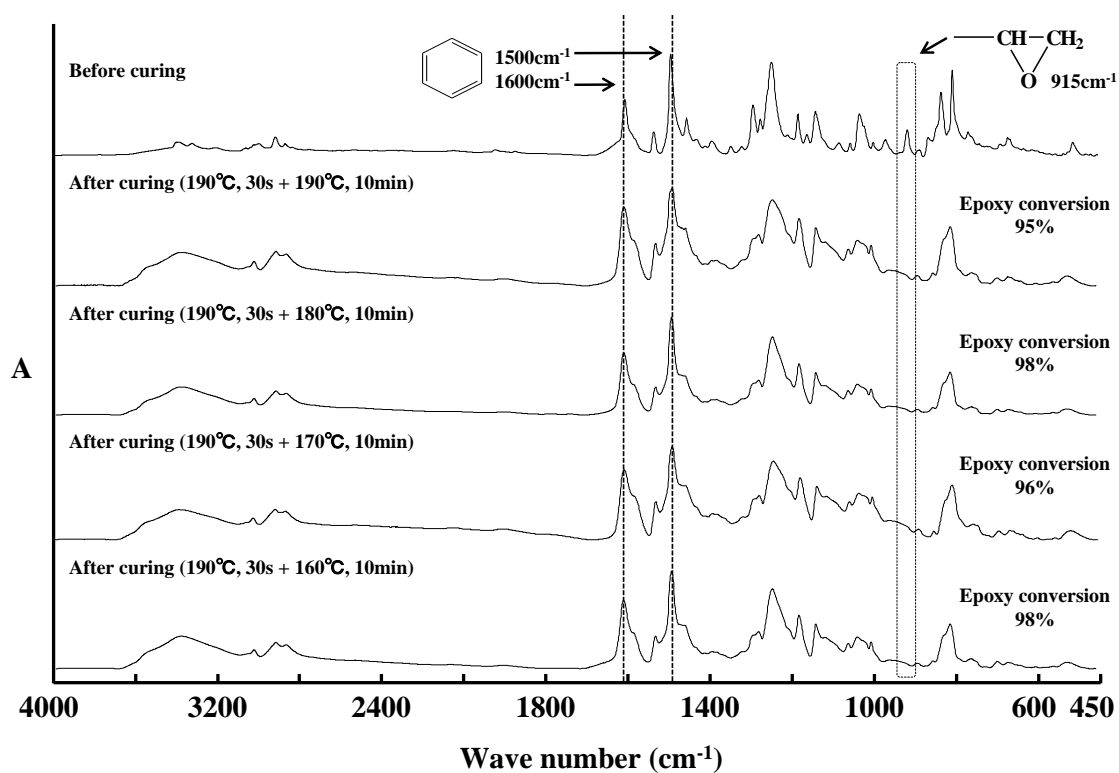


図 3.2.2.1.2.2-2 DGETP-Me/m-PDA 系硬化物の FT-IR スペクトル

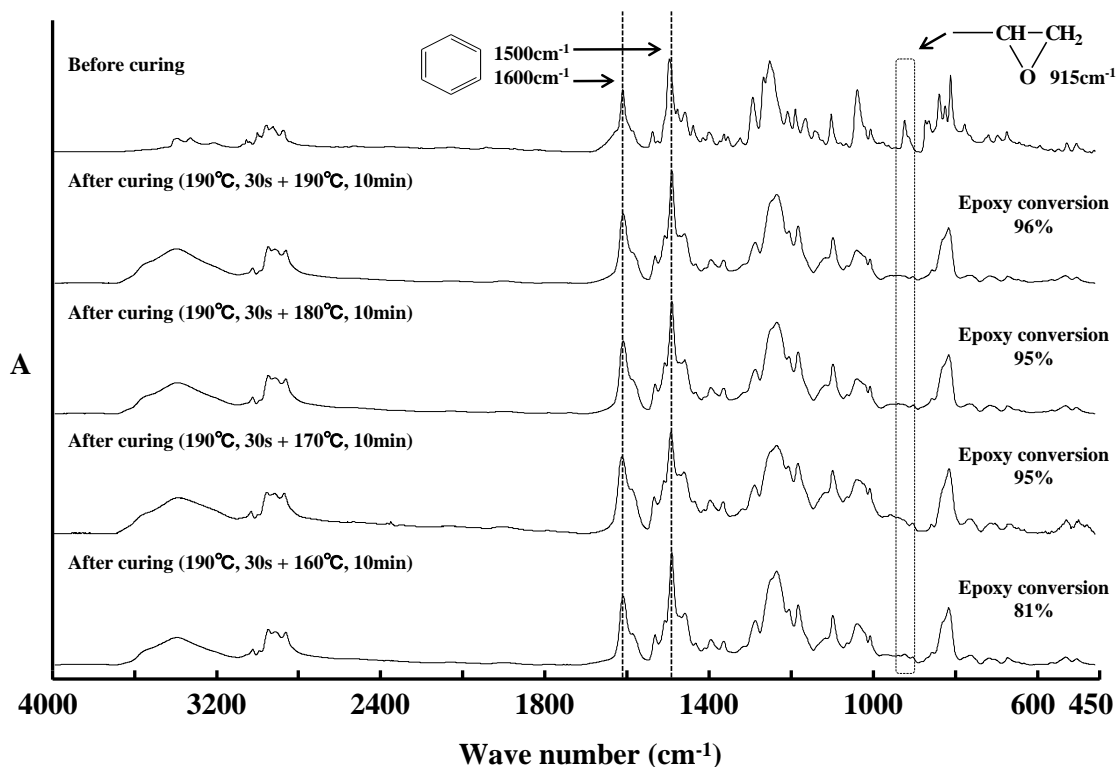


図 3.2.2.1.2.2-3 DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の FT-IR スペクトル

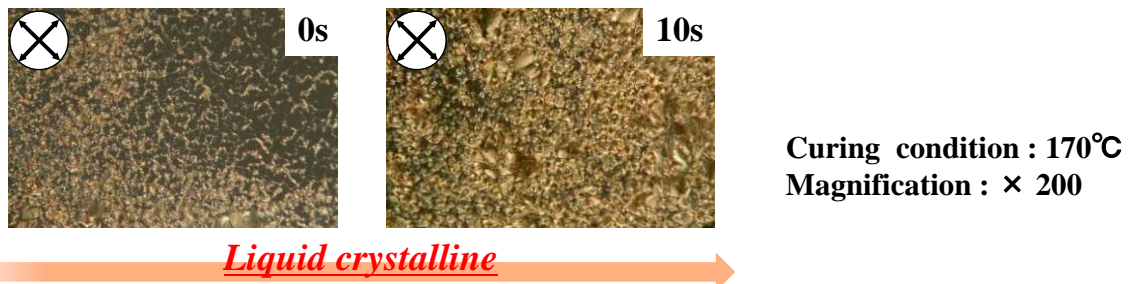
これらの結果から、樹脂モノマーの液晶性の高いメチル分岐系では、いずれの硬化温度においても液晶相硬化物が調製されたが、樹脂モノマーの液晶性が低く、より融点の高い t-ブチル分岐系では液晶相硬化物の調製条件が限定されることが示された(表 3.2.2.1.2.2-1)。

表 3.2.2.1.2.2-1 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の相構造

System	Curing condition : 190°C, 30s			
	+ 190°C, 10min	+ 180°C, 10min	+ 170°C, 10min	+ 160°C, 10min
DGETP-Me /m-PDA				
Phase structure	Liquid crystalline	Liquid crystalline	Liquid crystalline	Liquid crystalline
Chemical conversion	95%	98%	96%	98%
DGETP-tBu /m-PDA				
Phase structure	Isotropic	Isotropic	Liquid crystalline	Liquid crystalline
Chemical conversion	96%	95%	95%	81%

次に、両硬化系において、完全硬化した液晶相硬化物が得られる硬化温度 170°Cを硬化条件として設定し、両系の硬化過程で液晶相を発現するタイミングについて比較を行った。図 3.2.2.1.2.2-4 に、硬化過程における偏光顕微鏡観察の結果を示す。その結果、モノマー液晶性の高いメチル分岐系では、硬化剤との混合直後から液晶相に起因する複屈折パターンが観察され、硬化の初期段階から液晶相を形成し得ることが確認された。

DGETP-Me system



DGETP-tBu system

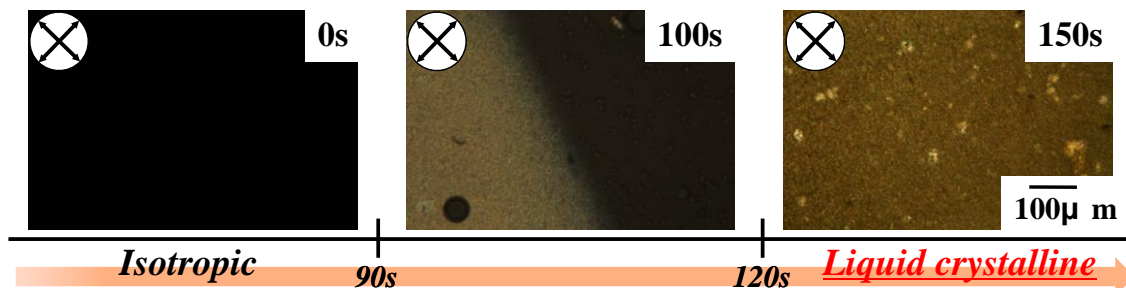


図 3.2.2.1.2.2-4 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系の偏光顕微鏡観察

したがって、硬化の初期から液晶相を形成するため、いずれの硬化温度においても液晶相硬化物が得られたものと考えられる (図 3.2.2.1.2.2-1)。一方、モノマー液晶性の低い t-ブチル分岐系では、混合直後は暗視野のみが観察され、等方状態であることがわかった。その後、硬化の進行に伴って、硬化時間 90 秒から 120 秒程で液晶相に起因する複屈折パターンが広がる様子が観察された。したがって、先の結果 (図 3.2.2.1.2.2-1) である硬化温度以下でしか液晶相硬化物が得られなかったのは、硬化剤と混合する際の 190°C という温度は、モノマー液晶性の低い DGETP-tBu にとっては分子が配向できないほど高く、その後、ある程度冷却することではじめて配向することが可能になったためと考えられる。これらのことから、両系はともに硬化過程で液晶相を形成するものの、そのタイミングに明瞭な差異が確認された。

次に、ネットワークの形成と液晶相形成の関係を調べるために、これらの系の硬化過程における反応率について検討した。図 3.2.2.1.2.2-5 に、硬化剤を添加し 190°C・30 秒間混合後の硬化時間に対するエポキシ基反応率を示す。なお、図 3.2.2.1.2.2-6 及び図 3.2.2.1.2.2-7 には、反応率を算出するために用いた、各硬化時間における FT-IR スペクトルを示した。

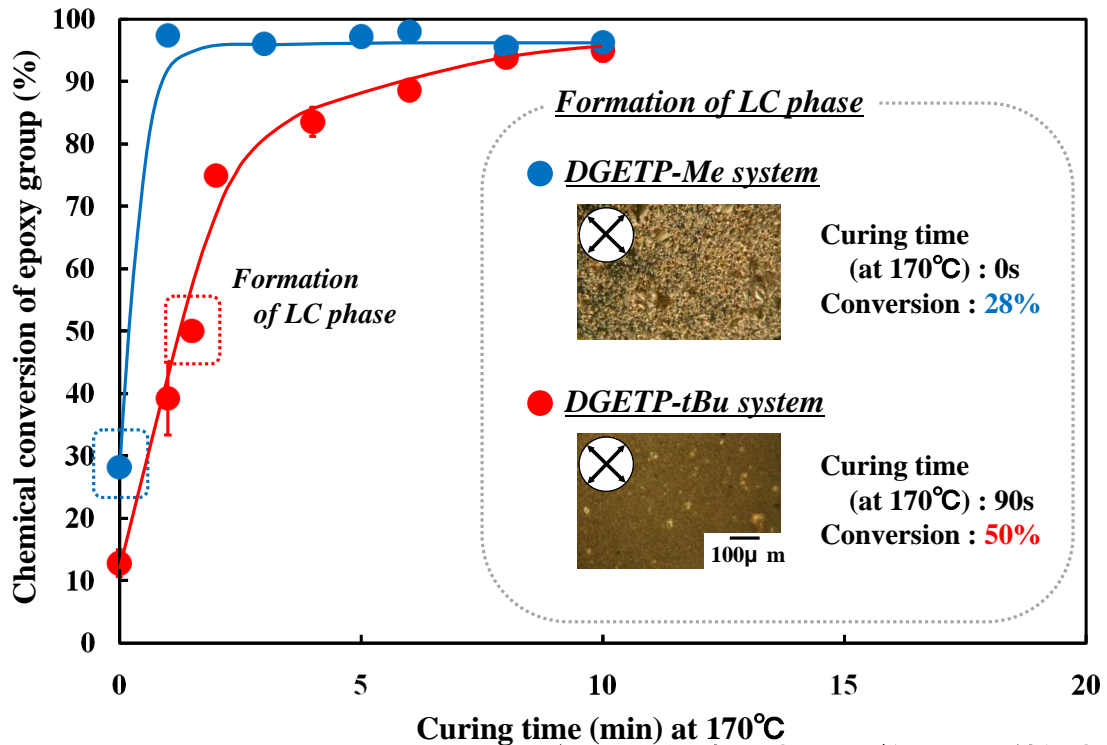


図 3. 2. 2. 1. 2. 2-5 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系の転化率および偏光顕微鏡観察

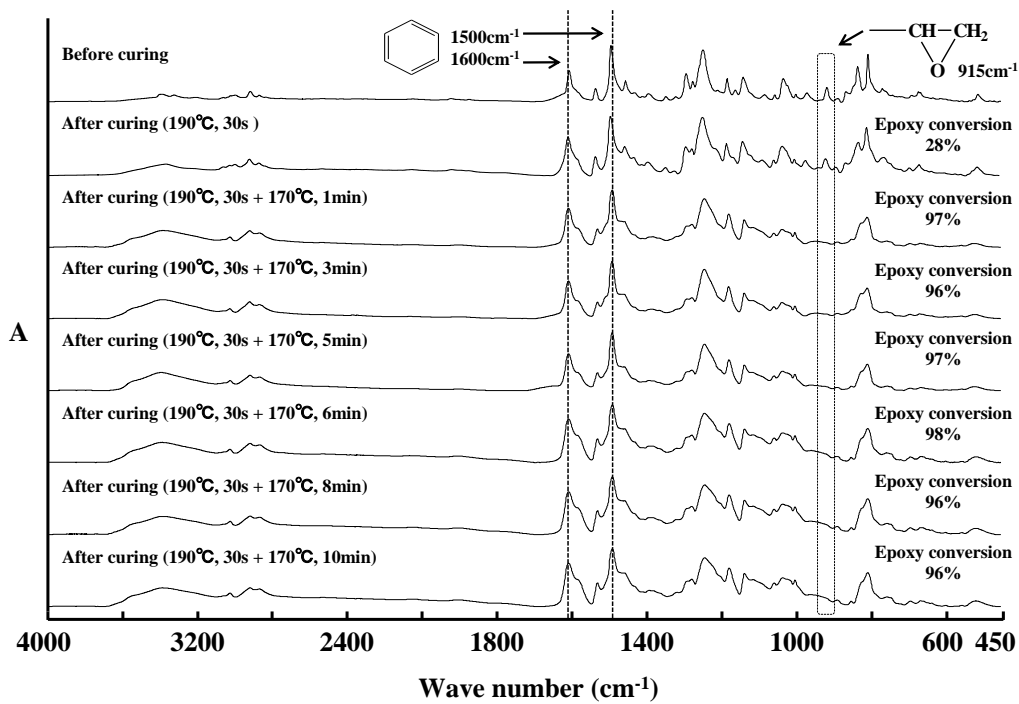


図 3. 2. 2. 1. 2. 2-6 DGETP-Me/m-PDA 系の FT-IR スペクトル

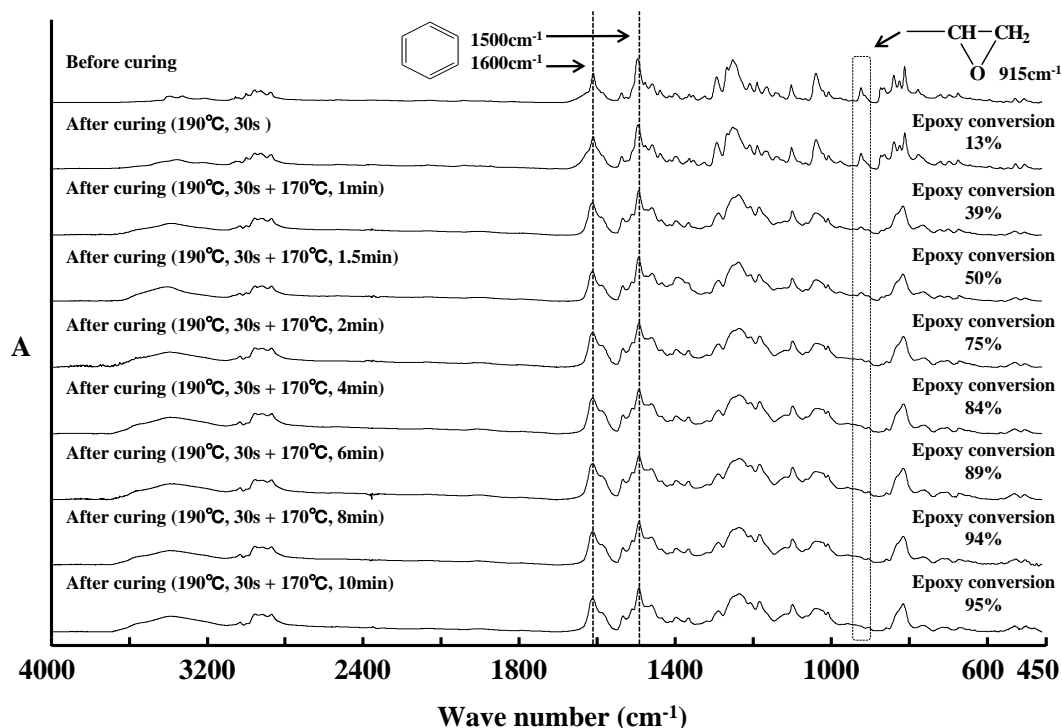


図 3.2.2.1.2.2-7 DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の FT-IR スペクトル

その結果、メチル分岐系では硬化剤との混合直後から、t-ブチル分岐系では硬化時間 90 秒で液晶相を形成することが確認され、先の偏光顕微鏡下での結果 (図 3.2.2.1.2.2-4) と良い一致を示した。さらに、液晶相形成時のエポキシ基反応率を比較すると、メチル分岐系では t-ブチル分岐系に比べ、低い反応率で液晶相を形成することがわかった。これは、メチル分岐系では、樹脂モノマーの液晶性が非常に高いことに起因すると考えられる。ここで、両系の反応の速さについて比較すると、両系とも約 10 分で硬化が完了する非常に反応性の高い系であるが、メチル分岐系では、より急激に反応が進行する様子が観察された。Lee ら¹⁾は、ジエステル型メソゲン骨格を有する樹脂に、電子吸引基であるクロロ基を導入することで反応速度は上昇し、電子供与基であるメチル基を置換することで低下することを報告しており、置換基の性質がエポキシ基の反応性に影響を与え得ると述べている。一般に、エポキシ基とアミノ基の硬化反応は、アミノ基の対電子による求核置換反応であるため、エポキシ基の電子密度が上昇すれば反応性は低下するものと考えられる。したがって、本研究においては、メチル分岐に比べさらに電子供与性の高い t-ブチル分岐を導入したことで、t-ブチル分岐系では、反応性が劣った可能性が考えられる。一方、これまでに、液晶相の形成後、系の硬化速度が上昇する結果が多数報告されている^{6), 7)-8)}。この要因について Lee ら⁶⁾は、液晶相の形成によって分子間距離が縮まり、反応点が近接することによって反応性が向上したと述べている。したがって、メチル分岐系では t-ブチル分岐系に比べ、硬化のより早い段階で液晶相を形成するため、その後硬化速度が上昇し、結果として反応性に差異が観察された可能性が考えられる。しかしながら、t-ブチル分岐系では液晶相の形成後、硬化速度が上昇する様子は観察されなかった。これは、t-ブチル分岐系では、液晶相形成時のエポキシ基反応率が 50%にまで達しており、分子鎖の成長により分子運動が制限されたためと考えられる。これらのことから、メチル分岐系の方がより硬

化反応が速く進行したのは、メチル分岐の方が電子供与性が弱いこと、さらに硬化の初期段階で液晶相形成したことによる相乗効果であるものと考えられる。

次に、硬化過程におけるゲル分率測定を行った。図 3.2.2.1.2.2-8 には硬化時間に対するゲル分率の変化を表したものを、表 3.2.2.1.2.2-2 及び表 3.2.2.1.2.2-3 にはゲル分率の値を算出するのに用いた、詳細な結果を示す。メチル分岐系では液晶相形成時のゲル分率は 0% となり、ゲル化前であることが示された。一方、*t*-ブチル分岐系では 7% となり、ゲル化点付近で液晶相を形成していることがわかった。これは、*t*-ブチル分岐系では、立体障害性の高い *t*-ブチル分岐の影響により、ゲル化が開始し、分子運動が抑制されて初めて液晶相を形成することができるためと考えられる。

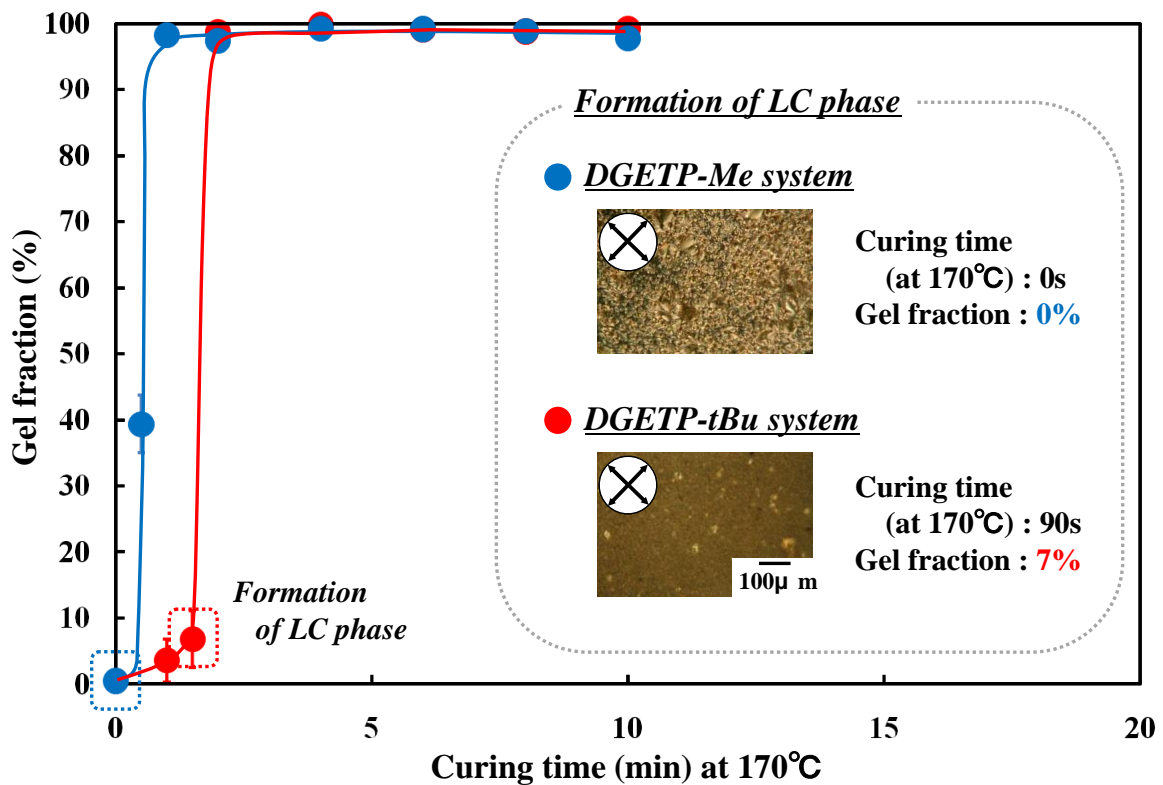


図 3.2.2.1.2.2-8 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系のゲル化率と偏光顕微鏡観察

表 3.2.2.1.2.2-2 DGETP-Me/m-PDA 系のゲル化率

DGETP-Me system

Curing time (min)	Sample weight (g)	Filter paper weight (g)	After extraction (g)	Gel fraction (%)		Chemical conversion (%)	
				Average	Deviation		
0	0.5217	2.1579	2.1599	0.38	0.4	0.1	28
	0.5102	2.2002	2.2031	0.56			
0.5	0.4950	2.0961	2.2693	35.0	39	4.4	66
	0.4816	2.0708	2.2813	43.7			
1	0.4615	2.2114	2.6643	98.1	98	0.1	97
	0.4565	2.0762	2.5250	98.3			
2	0.4882	2.1556	2.6272	96.6	97	0.7	96
	0.4140	2.1623	2.5683	98.1			
4	0.4638	2.1552	2.6131	98.7	99	0.4	97
	0.3813	2.1939	2.5737	99.6			
6	0.4683	2.1028	2.5650	98.7	99	0.4	98
	0.4293	2.0712	2.4987	99.6			
8	0.4970	2.2665	2.7532	97.9	99	0.9	96
	0.3624	2.0321	2.3938	99.8			
10	0.4740	2.1111	2.5666	96.1	98	1.7	96
	0.3998	2.1042	2.5016	99.4			

表 3.2.2.1.2.2-3 DGETP-tBu/m-PDA 系のゲル化率

DGETP-tBu system

Curing time (min)	Sample weight (g)	Filter paper weight (g)	After extraction (g)	Gel fraction (%)		Chemical conversion (%)	
				Average	Deviation		
1	0.5800	2.1447	2.1842	6.8	4	3.2	39
	0.4947	1.9813	1.9830	0.3			
1.5	0.5097	2.0831	2.1396	11.1	7	4.3	50
	0.5786	1.9945	2.0091	2.5			
2	0.4216	2.0858	2.5015	98.6	99	0.2	75
	0.4037	1.9618	2.3611	98.9			
4	0.4478	2.0739	2.5205	99.7	99	0.1	84
	0.4854	2.0766	2.5616	99.9			
6	0.4674	2.1507	2.6113	98.5	99	0.6	89
	0.4754	2.0500	2.5240	99.7			
8	0.4117	2.1205	2.5222	97.6	99	1.2	94
	0.4535	2.0174	2.4707	99.9			
10	0.5439	2.0460	2.5874	99.5	99	0.4	95
	0.4587	2.0087	2.4619	98.8			

次に、両系の硬化過程における分子量の増加傾向について検討するために GPC 測定を行った。図 3.2.2.1.2.2-9 には液晶相形成時までの、硬化時間に対する平均分子量の変化を表したものを、図 3.2.2.1.2.2-10 及び図 3.2.2.1.2.2-11 には詳細な結果を示す。なお、t-ブチル分岐系では、硬化時間 1 分及び 1.5 分では、ゲル分率がそれぞれ 4% 及び 7% であったため、それらゲルを除いた可溶成分のみの GPC 測定結果である。

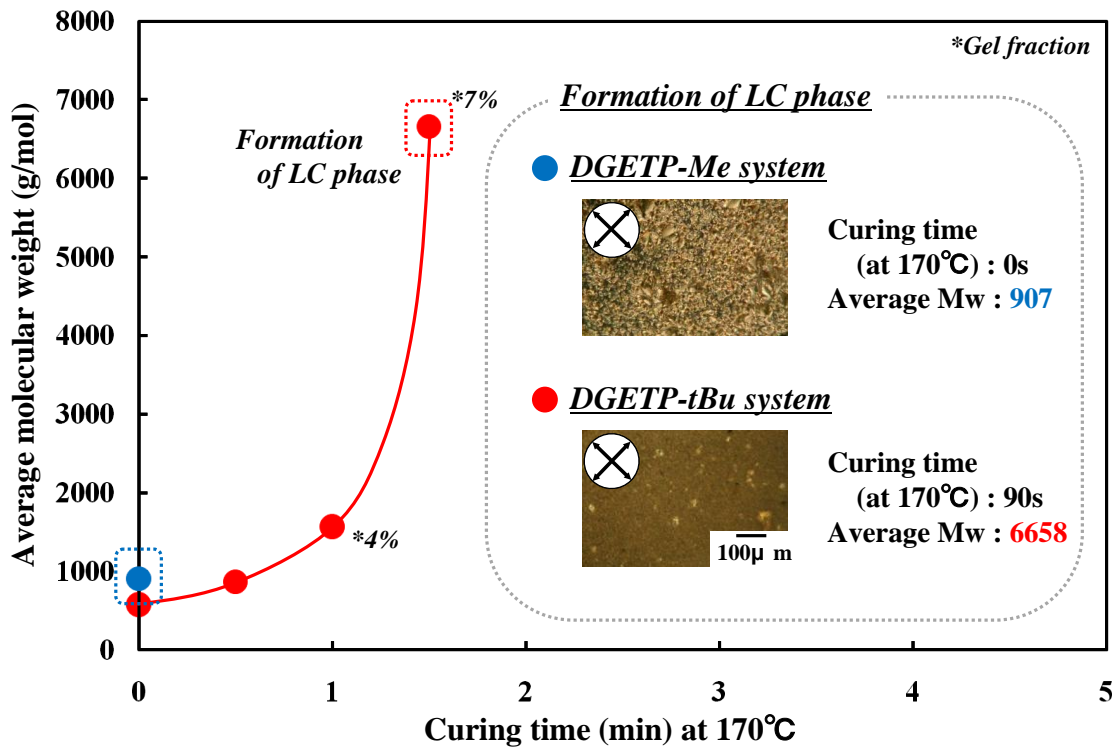


図 3. 2. 2. 1. 2. 2-9 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系の重量平均分子量と偏光顕微鏡観察

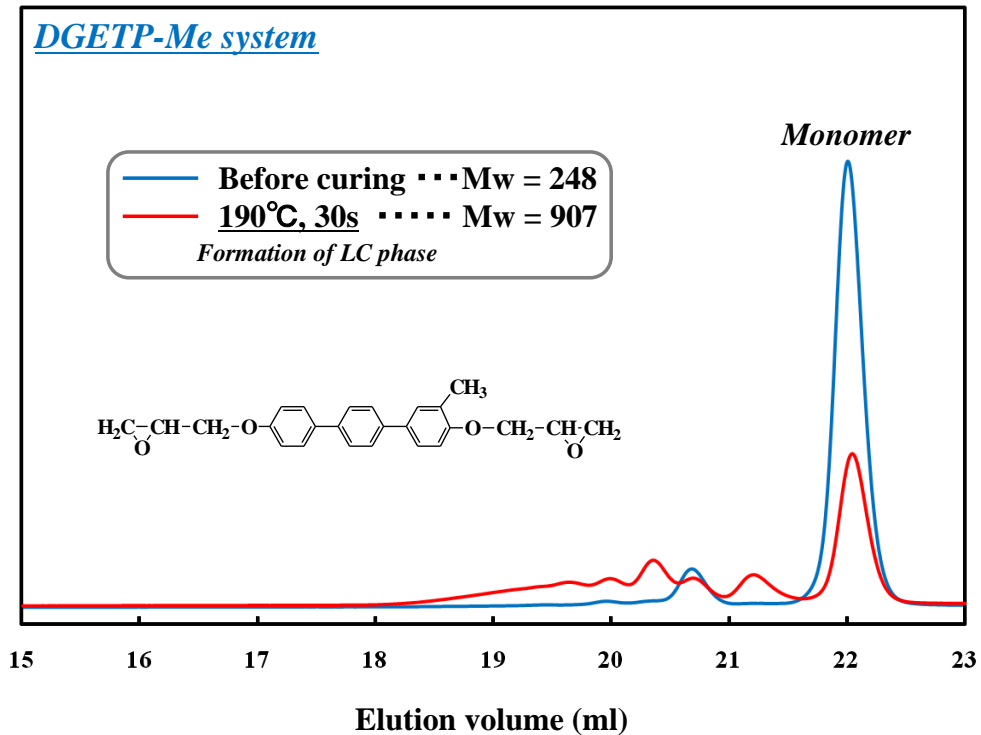


図 3. 2. 2. 1. 2. 2-10 DGETP-Me/m-PDA 系硬化物の GPC チャート

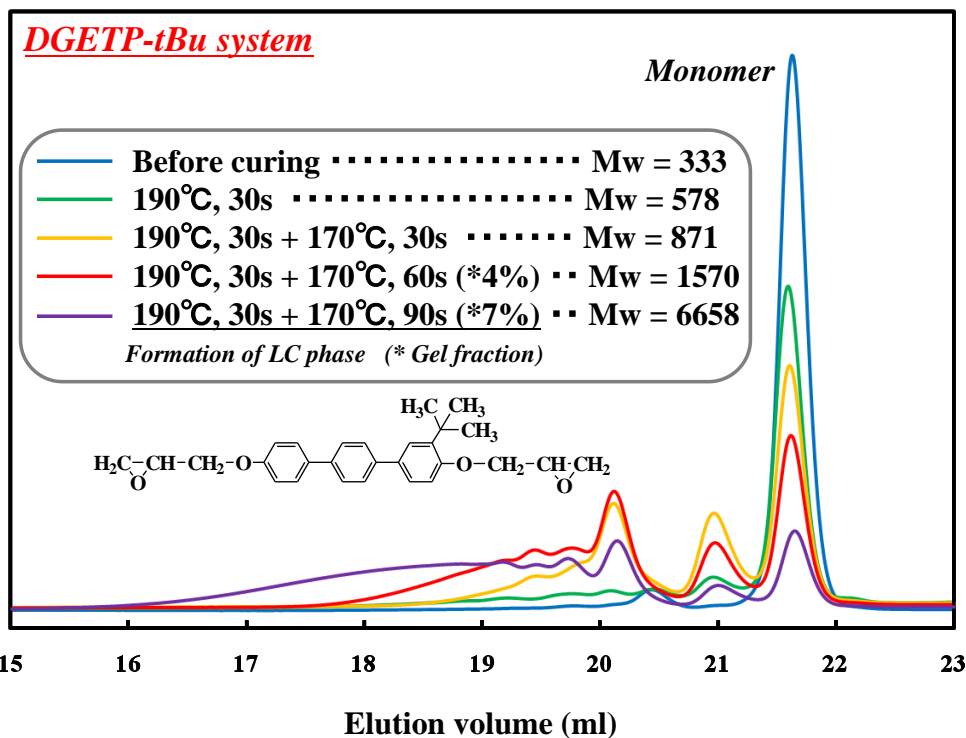


図 3.2.2.1.2.2-11 DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の GPC チャート

その結果、メチル分岐系では、液晶相形成時の平均分子量が 907g/mol となり、t-ブチル分岐系の 6658g/mol に比べ、非常に低い値を示した。このことから、より反応の初期段階で液晶相を形成していることがわかる。これは、先に示した、FT-IR 測定によるエポキシ基反応率の結果と良く一致する (図 3.2.2.1.2.2-5)。さらに、t-ブチル分岐系では、液晶相を形成する直前から、平均分子量が急激に増加する傾向が観察された。一般に、アミン系硬化剤を用いた硬化反応では、反応初期は第 1 級アミンが優先的に反応することで鎖状に分子鎖が伸び、その後、第 2 級アミンが反応することで分岐構造、そして架橋構造が形成され、分子量が急激に増加することが知られている。したがって、先のゲル分率測定の結果 (図 3.2.2.1.2.2-8) と合わせると、t-ブチル分岐系では、平均分子量が急激に増加するゲル化点付近で、分子運動が抑制されることによって初めてメソゲン基が配向することが可能になるものと考えられる。

次に、両硬化系の硬化過程におけるエポキシ基反応率に対するゲル分率、及び平均分子量の関係について検討した (図 3.2.2.1.2.2-12)。その結果、ゲル分率及び平均分子量ともに、両系のプロットは同一線上に存在し、ほぼ同様の硬化過程の中でメチル分岐系ではより反応の初期段階で液晶相を形成することが明瞭に観察された。

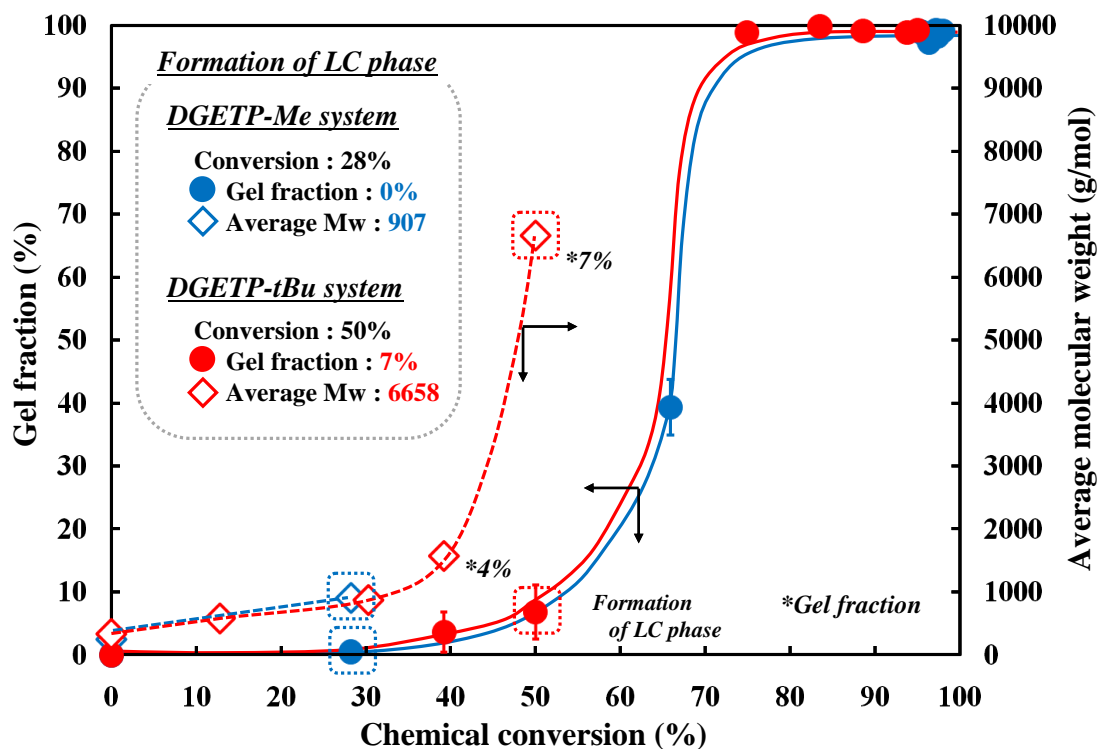
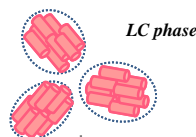


図 3.2.2.1.2.2-12 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の転化率に対するゲル化率、重量平均分子量

これらの結果から、分岐構造の違いによりモノマー液晶性の全く異なる、2種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂を用いることで、異なる硬化度で液晶相を形成する硬化系の調製ができた (図 3.2.2.1.2.2-13 及び表 3.2.2.1.2.2-4)。

DGETP-Me system

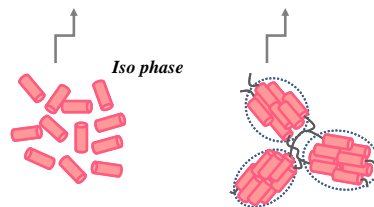
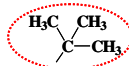
- Low steric hindrance
- High liquid crystallinity



Low degree of curing

DGETP-tBu system

- High steric hindrance
- Low liquid crystallinity



High degree of curing

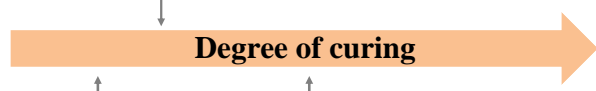


図 3.2.2.1.2.2-13 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系の硬化度

表 3.2.2.1.2.2-4 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の液晶相形成時の状態

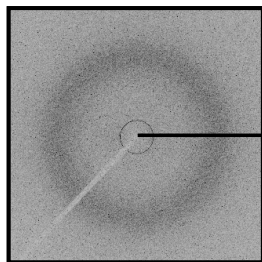
At the formation of LC phase			
System	Conversion	Gel fraction	Average molecular weight
DGETP-Me /m-PDA	28%	0%	907 g/mol
DGETP-tBu /m-PDA	50%	7%	6658 g/mol

3.2.2.1.2.3 ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂/m-PDA 系硬化物の相構造

3.2.2.1.2.3.1 非磁場印加系硬化物 (0T) の相構造

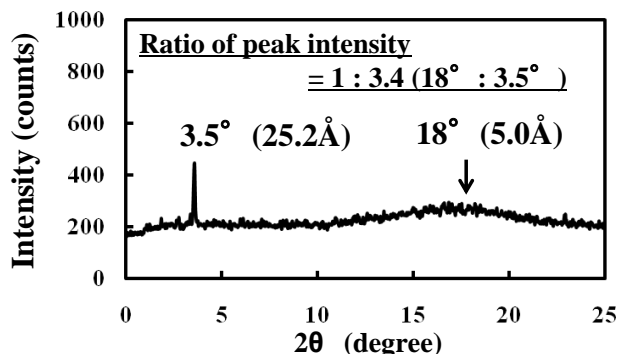
図 3.2.2.1.1.3-1 に従って、硬化条件 190°C, 30 秒 + 170°C, 10 分で調製された、非磁場印加系硬化物 (0T) の相構造について検討を行った。図 3.2.2.1.2.3.1-1 に、2 種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂/m-PDA 系硬化物の X 線回折測定の結果を示す。その結果、両系とも $2\theta = 18^\circ$ 付近にハローが観察された。また、メチル分岐系では 3.5° に、t-ブチル分岐系では 3.6° にスメクチック相特有のメソゲン基層間に起因するシャープなピークが観察され、それぞれ層間距離 25.2 Å、24.5 Å と算出された。また、回折像から両系とも均一なデバイ環が観察されることから、スメクチック相ポリドメイン硬化物が得られたものと考えられる。ここで、最安定構造から推測されるこれらの層間距離を算出したところ、メチル分岐系では 26.4 Å、t-ブチル分岐系では 26.9 Å となり、非常に良い一致を示した。また、スメクチック相に起因するピークの強度を比較するため、 18° 付近のハローと低角側のピークのピーク強度比を算出したところ、両系とも 1:3.4 と、同等の値を示した。このことから、両系はスメクチック相を同程度の割合で形成しているものと考えられる。

DGETP-Me system

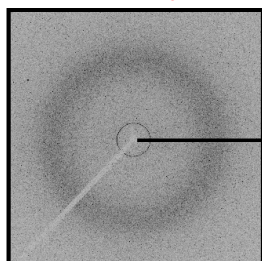


Smectic (Polydomain)

Curing condition : 190°C, 30s + 170°C, 10min



DGETP-tBu system



Smectic (Polydomain)

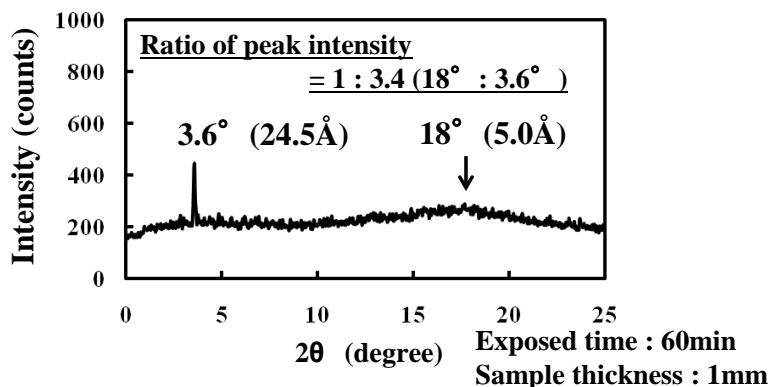


図 3.2.2.1.2.3.1-1 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の XRD

次に、両系の液晶ドメインサイズの算出を行うために、偏光顕微 IR 測定を行った。図 3.2.2.1.2.3.1-2 にメチル分岐系、図 3.2.2.1.2.3.1-3 に t-ブチル分岐系の平行と垂直の各偏光 IR スペクトルと、その差スペクトルを示した。その結果、両系とも平行と垂直の各スペクトルにおいて、ベンゼン環の面内骨格振動に起因する 1610cm^{-1} 付近の吸収強度に差異が観察された。偏光 IR スペクトルでは、偏光の振動方向と分子の振動方向が一致するときに吸収が起きる。したがって、測定領域の分子が異方性を有している場合、偏光の振動方向により吸収強度に差異が観察される。ここで、ベンゼン環の面内骨格振動の振動方向はメソゲン基の長軸方向と一致することから、この測定ポイントではメソゲン基は平行に配向しているものと考えられる。また、このポイントの二色比を算出するとそれぞれ 0.18 及び 0.15 となった。

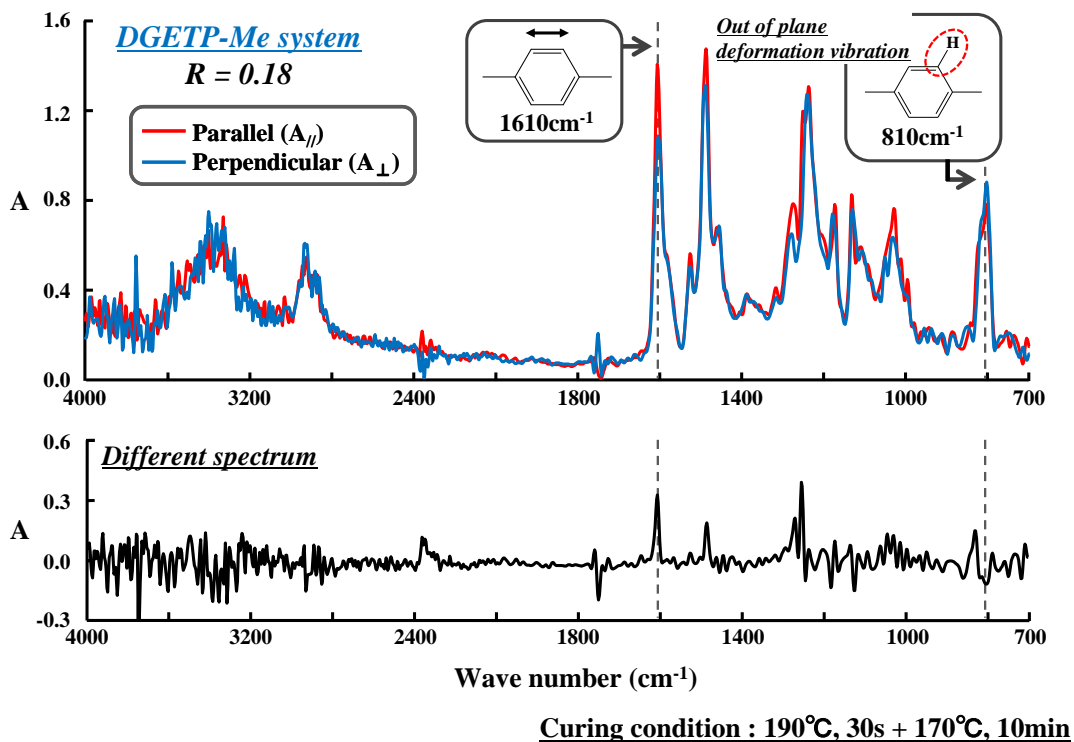


図 3. 2. 2. 1. 2. 3. 1-2 DGETP-Me/m-PDA 系硬化物の偏向 IR スペクトル

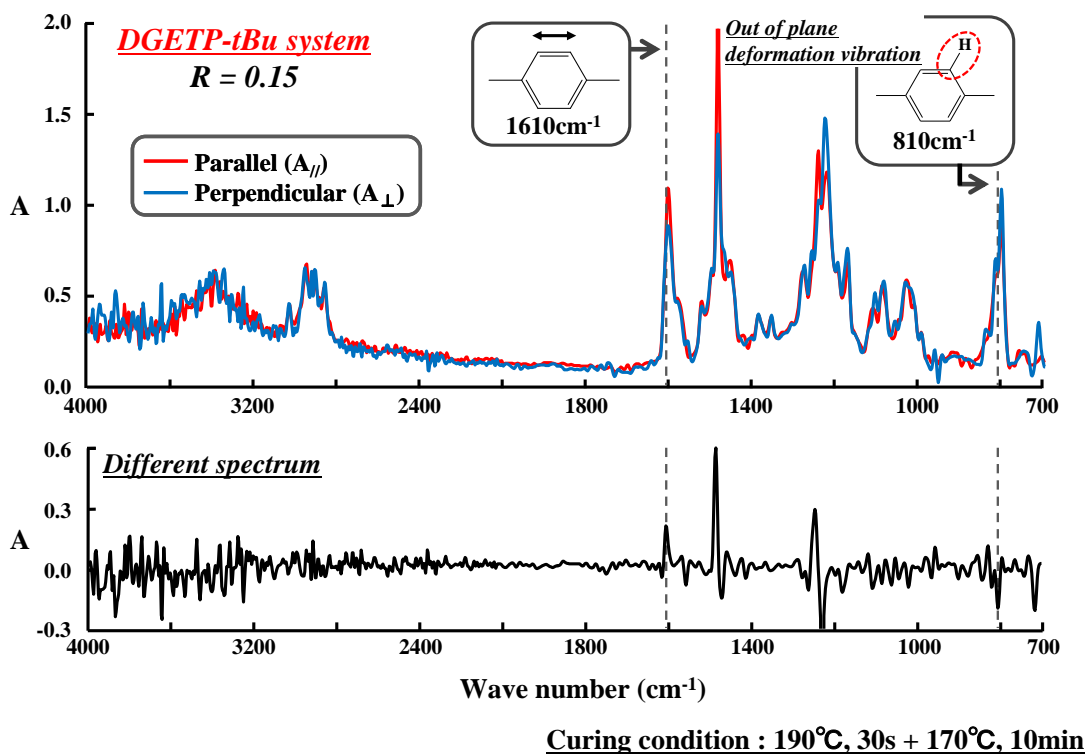


図 3. 2. 2. 1. 2. 3. 1-3 DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の偏向 IR スペクトル

次に、これら偏光 IR スペクトルを用いて、二色比マップの作成を行った（図 3.2.2.1.2.3.1-4）。なお、それぞれのマップ中の点線内の箇所は、図 3.2.2.1.2.3.1-2 及び図 3.2.2.1.2.3.1-3 に示したスペクトルから得られた二色比である。その結果、両系とも分子の異方性配列を意味する色のついた箇所が多数観察され、両系とも二色比の値は $-0.30 \leq R \leq 0.30$ 、ドメインサイズは $25 \pm 15 \mu\text{m}$ となり、同等の値を示した。ここで、ドメイン内の秩序性及びそのサイズが同程度であっても、ドメインを形成している個数、つまりドメインの面積分率が同じでなければ、同程度の液晶相を形成しているとは言い難いものと考えられる。そこで、この測定領域内における全体の秩序性を検討するため、各測定ポイントにおける二色比の絶対値の平均値の算出を行ったところ、両系とも 0.07 となった。したがって、秩序性及びサイズが同程度であるドメインを、ほぼ同様の面積分率で形成しているものと考えられる。

Curing condition : 190°C, 30s + 170°C, 10min

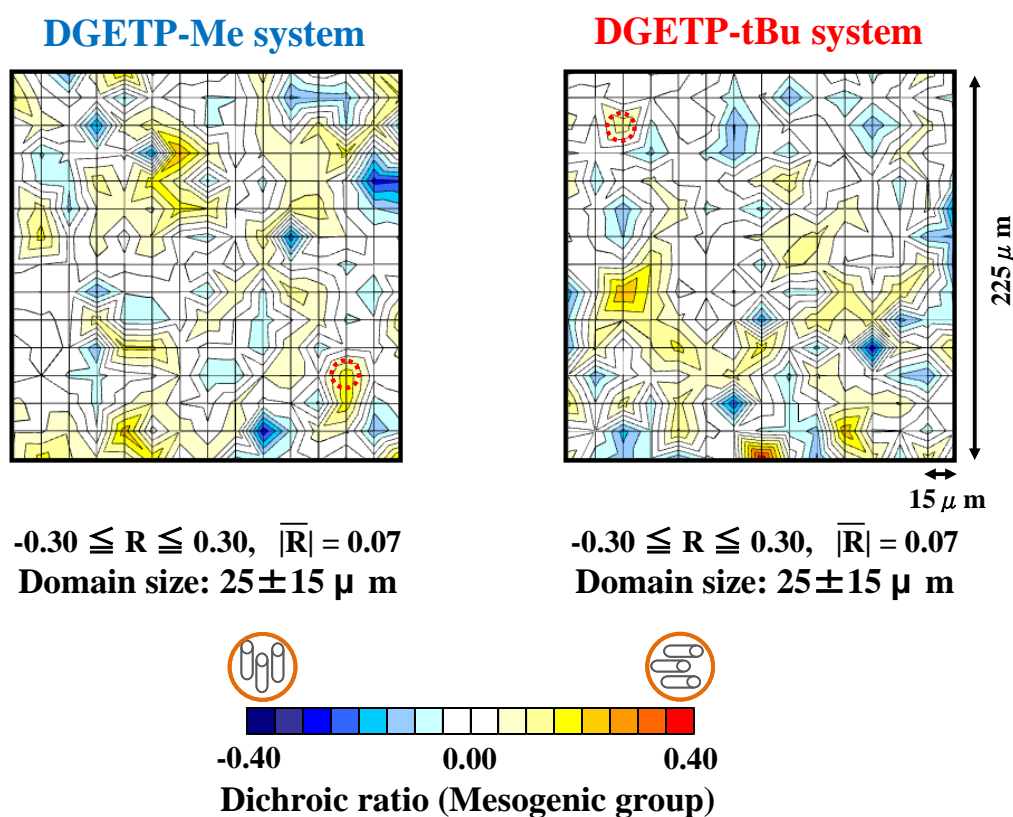
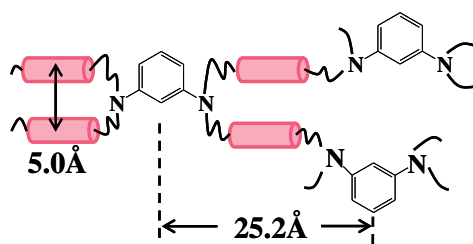


図 3.2.2.1.2.3.1-4 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の二色比マップ

これらの結果から、硬化に用いた 2 種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂は、モノマー状態での液晶性が全く異なるにも関わらず、ほぼ同様のスメクチック相ポリドメイン構造の形成が確認された（図 3.2.2.1.2.3.1-5 及び表 3.2.2.1.2.3.1-1）。したがって、モノマー状態で液晶性を示さない樹脂においても、硬化条件を選択することによって、液晶性モノマーと同様の液晶相硬化物の調製が可能になったことがわかった。ここで、両系が同程度のポリドメイン液晶相を形成した要因については、先の反応率の結果（図 3.2.2.1.2.2-5）から、メチル分岐系では t-ブチル分岐系に比べより硬化反応が速く進行するため、スメクチック

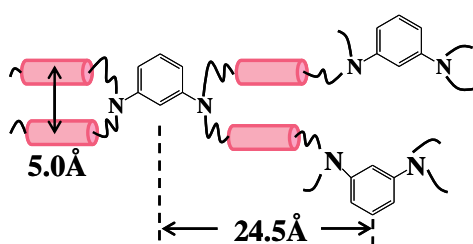
相の形成や液晶ドメインの成長が阻害されたものと考えられる。

DGETP-Me system (190°C, 30s + 170°C, 10min)



Theoretical distance : 26.4 Å

DGETP-tBu system (190°C, 30s + 170°C, 10min)



Theoretical distance : 26.9 Å

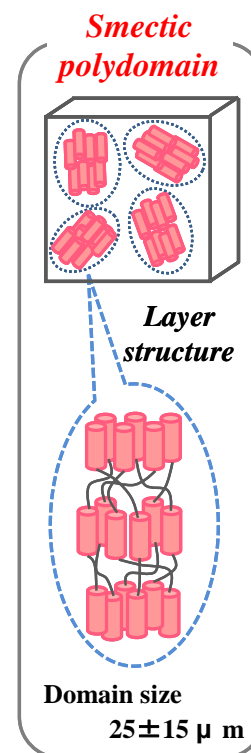


図 3. 2. 2. 1. 2. 3. 1-5 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の相構造

表 3. 2. 2. 1. 2. 3. 1-1 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の相構造

System	Curing condition	Phase structure	Ratio of peak intensity (18° : low angle)	Domain size
DGETP-Me /m-PDA	190°C, 30s + 170°C, 10min	Smectic	1 : 3.4	25 ± 15 μ m
DGETP-tBu /m-PDA	190°C, 30s + 170°C, 10min	Smectic	1 : 3.4	25 ± 15 μ m

3.2.2.1.2.3.2 磁場印加系硬化物(1T)の相構造

図 3.2.2.1.1.3-1 に従って調製された、磁場印加系硬化物 (1T) の相構造について検討を行った。図 3.2.2.1.2.3.2-1 及び図 3.2.2.1.2.3.2-2 にターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂/*m*-PDA 磁場印加系硬化物の X 線回折測定の結果を示す。

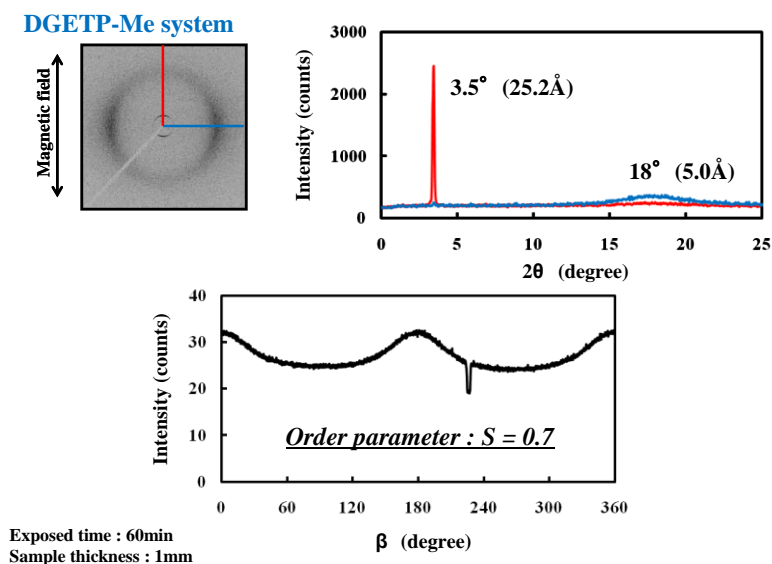


図 3.2.2.1.2.3.2-1 DGETP-Me /*m*-PDA 系硬化物の XRD (1T 磁場印加下)

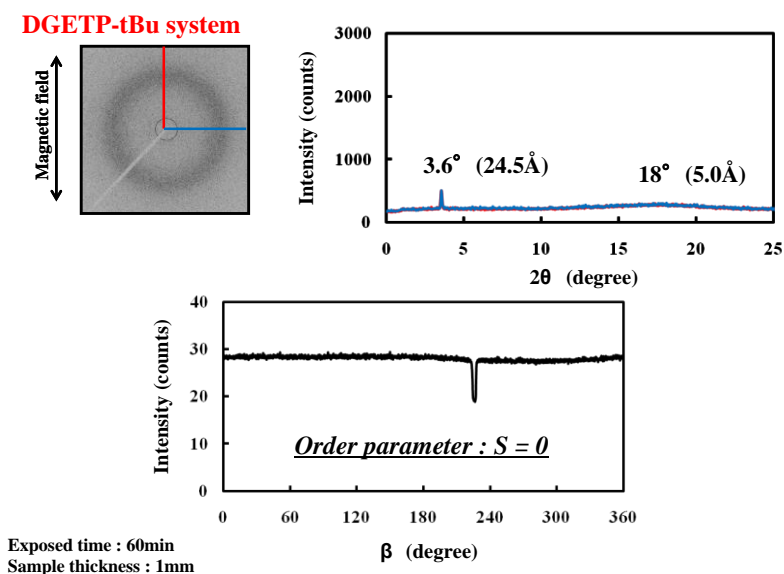


図 3.2.2.1.2.3.2-2 DGETP-tBu/*m*-PDA 系硬化物の XRD (1T 磁場印加下)

図 3.2.2.1.2.3.2-1 に示したメチル分岐系の結果から、不均一な回折像が観察され、18° 付近のハロー及び 3.5° のスメクチック相に起因するシャープなピークともに、回折方向におけるピーク強度の違いが明瞭に観察された。このことから、メソゲン基が磁場方向にマクロオーダーで配向した、スメクチック相モノドメイン硬化物が得られたものと考えられる。また、方位角方向の測定から、配向度は $S = 0.7$ と算出された。一方、*t*-ブチル分岐系では

(図 3.2.2.1.2.3.2-2)、図 3.2.2.1.2.3.1-1 に示した非磁場印加系の結果と同様に均一な回折像が観察され、回折方向によるピーク強度の違いも確認されなかった。また、配向度も $S=0$ と算出されたことから、マクロオーダーでは等方的なスメクチック相ポリドメイン硬化物が得られたものと考えられる。

次に、両磁場印加系の偏光顕微 IR 測定による二色比マップの作成を行った。なお、偏光顕微 IR 測定は、磁場印加方向に対して、平行及び垂直方向を 90° 変化させ、それぞれ 2 方向において測定を行った。図 3.2.2.1.2.3.2-3 にメチル分岐系、図 3.2.2.1.2.3.2-4 に *t*-ブチル分岐系の結果を示す。

DGETP-Me system

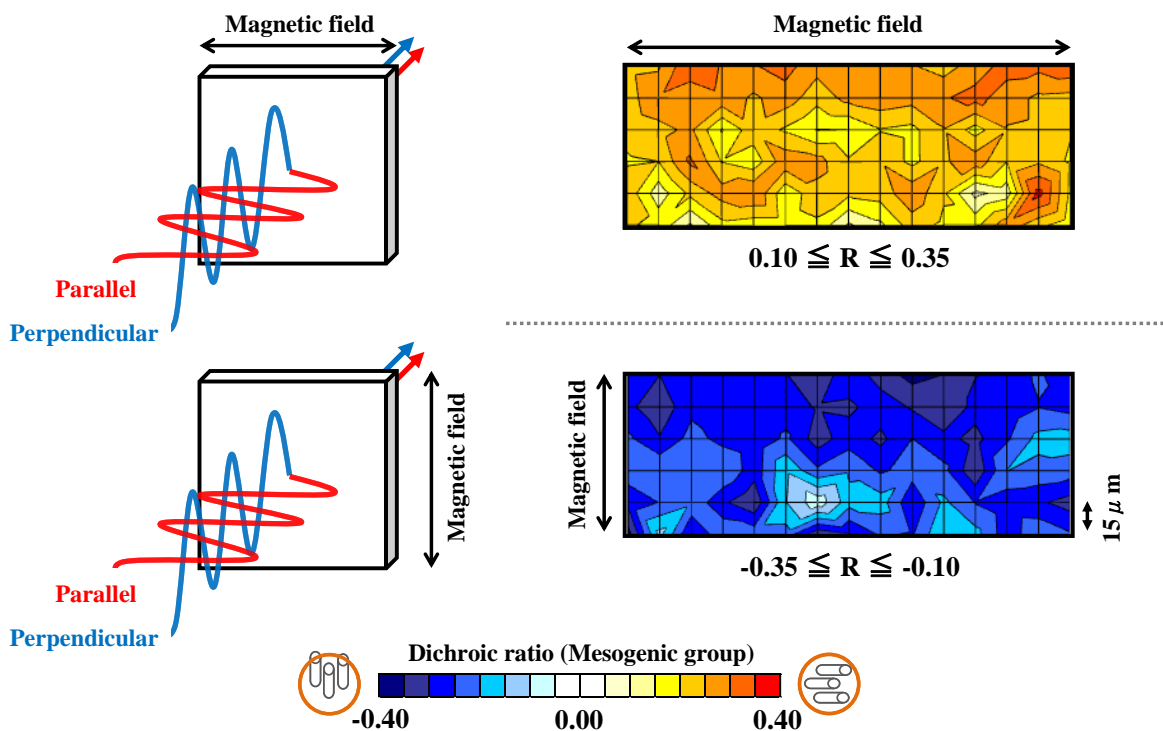


図 3.2.2.1.2.3.2-3 DGETP-Me/m-PDA 系硬化物の二色比マップ (1T 磁場印加下)

DGETP-tBu system

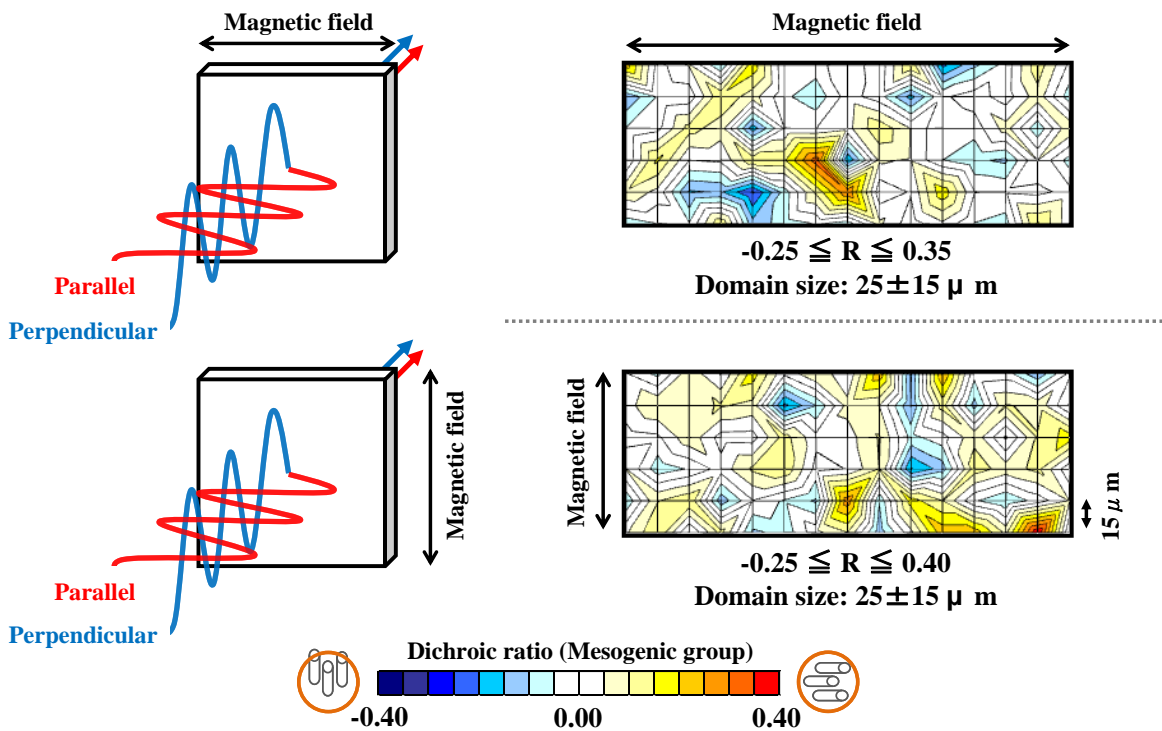
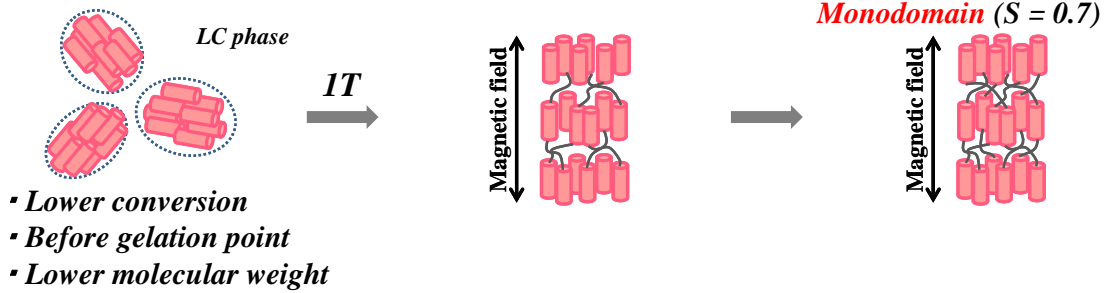


図 3.2.2.1.2.3.2-4 DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の二色比マップ (1T 磁場印加下)

その結果、メチル分岐系では、マップ全体が赤色あるいは青色であることが観察された。これは、メソゲン基は一定方向に配向していることを示しており、またその方向は、磁場印加方向と一致することが確認された。一方、t-ブチル分岐系では、非磁場印加系の結果 (図 3.2.2.1.2.3.1-4) と同様に、液晶ドメインを意味する色のついた箇所が多数観察された。また、そのドメインサイズは $25 \pm 15 \mu\text{m}$ となり、非磁場印加系と同等の値を示した。これらの結果は、先の X 線回折測定の結果 (図 3.2.2.1.2.3.2-1 及び図 3.2.2.1.2.3.2-2) と良く一致し、メチル分岐系ではモノドメイン硬化物、t-ブチル分岐系ではポリドメイン硬化物が得られたことを示すものと考えられる。したがって、非磁場印加系では同様のスメクチック相ポリドメイン硬化物が得られた硬化条件で磁場硬化を行ったにも関わらず、マクロオーダーでの配列性が全く異なる硬化物が得られた。これは、先の結果から (表 3.2.2.1.2.2-4)、モノマー液晶性の高いメチル分岐系では、ゲル化前の反応率及び平均分子量の低い段階で液晶相を形成するため、分子鎖の可動性が比較的高く、メソゲン基が磁場に対して容易に応答することが可能であったものと考えられる (図 3.2.2.1.2.3.2-5)。

DGETP-Me system (190°C, 30s + 170°C, 10min)



DGETP-tBu system (190°C, 30s + 170°C, 10min)

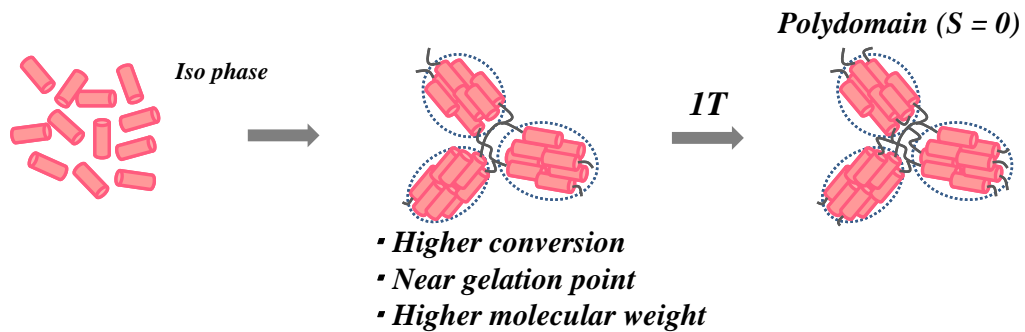


図 3.2.2.1.2.3.2-5 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の相構造 (1T 磁場印加下)

これに対して、モノマー液晶性の低い *t*-ブチル分岐系では、硬化過程で液晶相を形成するものの、反応がある程度進行したゲル化点付近であるため、メソゲン基の運動が拘束され、磁場に対して十分に応答することができなかつたものと考えられる。ここで、Pottier ら⁹⁾は、磁場印加条件下のもと、高い反応性を示す脂肪族アミンで硬化することで、配向度の低い硬化物得られたと報告し、液晶相を形成後、磁場に対して応答する時間が十分でなかつたためと述べている。一方、本研究の結果では、より硬化反応性の高いメチル分岐系の方が、磁場配向性を示したことから、硬化の初期段階で液晶相を形成することが、メソゲン基が磁場配向する上で非常に有効であることがわかる。また、*t*-ブチル分岐系においても、反応速度を制御することが可能ならば、磁場に対して応答できる可能性が期待される。しかしながら、図 3.2.2.1.2.2.3 で示したように、160°C 以下の硬化温度条件では完全硬化に至らないため、この系では、磁場配向した硬化物を得ることは困難であると考えられる。

これらの結果から、異なる硬化度で液晶相を形成する 2 種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂を磁場印加条件下で硬化したところ、より硬化の初期段階で液晶相を形成するメチル分岐系のみ、高度に磁場配向する結果が得られた。また、マクロオーダーでの配列性をもたない *t*-ブチル分岐系では、X 線回折測定から得られた、18° 付近のハローとスメクチック相に起因する低角側のピークの強度比が、非磁場印加系と同じ 1 : 3.4 であつたのに対し、メチル分岐系では、磁場を印加することで磁場と平行方向では 1 : 32 となり、約 10 倍にまで増加することが確認された (表 3.2.2.1.2.3.2-1)。しかしながら、磁場と垂直方向では 1 : 0.6 となり、2 割程度に減少した。このことから、磁場によってマクロオーダーで配列する際、磁場と平行方向において、秩序性の高いスメクチック相の形成が容易になるものと考えられる。これまで、我々の研究室では、テレフタリリデン型エポキシ樹脂

系において、非磁場下ではネマチック相であった硬化物が、磁場下で硬化すると磁場と平行方向においてのみ、スメクチック相の形成が確認されたことを報告してきた¹⁰⁾。この結果は、上述の本研究のものと非常に良い一致を示した。

表 3. 2. 2. 1. 2. 3. 2-1 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の相構造 (1T 磁場印加下)

System	Phase structure	Order parameter	Ratio of peak intensity (18° : low angle)
<i>Cured under a non-magnetic field</i>			
DGETP-Me / m-PDA	Smectic Polydomain	—	1 : 3.4
DGETP-tBu / m-PDA	Smectic Polydomain	—	1 : 3.4
<i>Cured under 1T-magnetic field</i>			
DGETP-Me / m-PDA	Smectic Monodomain	0.7	1 : 32 (Parallel) 1 : 0.6 (Perpendicular)
DGETP-tBu / m-PDA	Smectic Polydomain	0	1 : 3.4 (Parallel) 1 : 3.4 (Perpendicular)

3.2.2.1.2.4 ターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂/*m*-PDA 系硬化物の熱伝導性

調製された 2 種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂/*m*-PDA 系硬化物の熱伝導性について、検討を行った。図 3.2.2.1.2.4-1 及び図 3.2.2.1.2.4-2 に非磁場印加系の熱拡散率測定の結果を、表 3.2.2.1.2.4-1 に磁場印加系を合わせた結果を示した。また、表 3.2.2.1.2.4-2 及び表 3.2.2.1.2.4-3 には、それぞれの系の熱拡散率の詳細な結果を示した。なお、磁場印加系の測定は磁場印加方向で行った。

DGETP-Me system

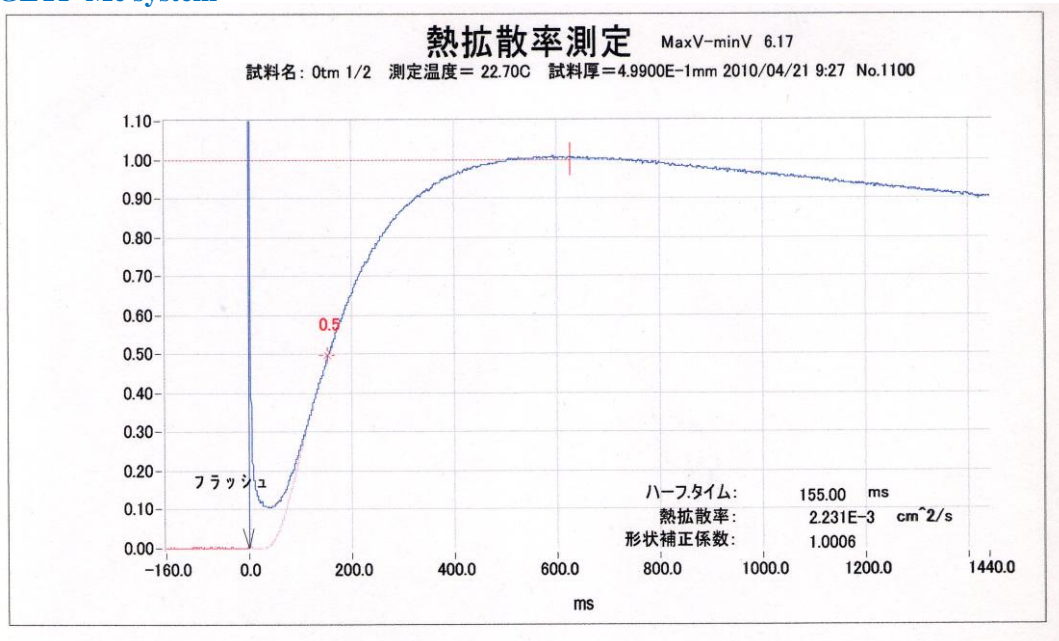


図 3.2.2.1.2.4-1 DGETP-Me /*m*-PDA 系硬化物の熱拡散率

DGETP-tBu system

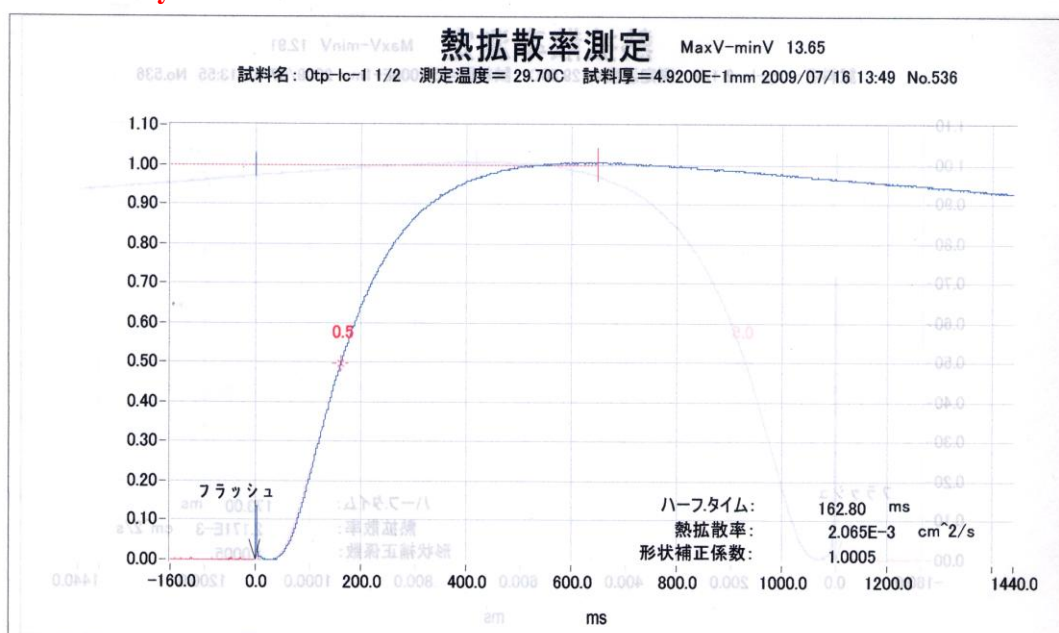


図 3.2.2.1.2.4-2 DGETP-tBu/*m*-PDA 系硬化物の熱拡散率

表 3. 2. 2. 1. 2. 4-1 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の熱拡散率

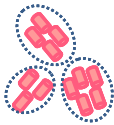

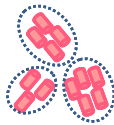
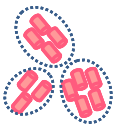
System	Thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	
	Non-magnetic field	1T-magnetic field *Parallel to the applied field
DGETP-Me system Concentration of mesogenic group : 52%	2.12 \pm 0.10 	4.12 \pm 0.36 ($S = 0.7$) 
DGETP-tBu system Concentration of mesogenic group : 48%	2.10 \pm 0.04 	2.20 \pm 0.08 ($S = 0$) 

表 3. 2. 2. 1. 2. 4-2 DGETP-Me /m-PDA 系硬化物の熱拡散率

System	Order parameter	Thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	
		Measured value	Average
<u>Cured under a non-magnetic field</u>			
DGETP-Me system	—	1.97	2.12 \pm 0.10
	—	2.12	
	—	2.21	
	—	2.04	
	—	2.23	
<u>Cured under 1T-magnetic field</u>			
DGETP-Me system	0.71	4.22	4.12 \pm 0.36
	0.73	4.74	
	0.70	3.70	
	0.68	3.91	
	0.70	4.01	

その結果、両系とも非磁場印加では 2.12 及び $2.10 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ とほぼ同程度の値を示した。このことから、非磁場印加条件下で硬化すると、分岐構造に依存することなく同程度の熱拡散率を示すことが確認された。これは、両系のスメクチック相の形成割合、液晶ドメインサイズ、ドメイン内の秩序性といった硬化物の液晶性がほぼ同程度であるためと考えられる (表 3.2.2.1.2.3.1-1)。また、熱を伝達する際、最も効率良く格子振動が伝わる箇所は、

液晶ドメインの形成を担うメソゲン基であるものと考えられる。そこで、両系のメソゲン基濃度を算出したところ、メチル分岐系では 52%、t-ブチル分岐系では 48% となり、大きな差は観察されなかった。このことから、ポリドメイン液晶相系では、熱拡散率に差が生じなかったものと考えられる。一方、磁場印加系ではモノマー液晶性の高いメチル分岐系において、 $4.12 \pm 0.10 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ と非磁場印加系の約 2 倍の値を示した。この系では、磁場印加により配向度 $S = 0.7$ 程度のモノドメイン構造を形成しているため、結晶構造の欠陥によるフォノン散乱が抑制されたことに起因するものと考えられる。しかしながら、t-ブチル分岐系では、 $2.20 \pm 0.08 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ と非磁場印加系と大きな差は観察されなかった。これは、この系では磁場の影響をほとんど受けず、 $S = 0$ のポリドメイン構造を形成しているためと考えられる。

次に、表 3.2.2.1.2.4-4 にこれらの系の比熱及び密度測定の結果を示す。また、表 3.2.2.1.2.4-5 及び表 3.2.2.1.2.4-6 には、それぞれの系の密度測定の詳細な結果を示した。その結果、磁場印加系・非磁場印加系ともに、比熱は t-ブチル分岐系が僅かに高く、密度はメチル分岐系が僅かに高い値を示した。これは、比較的小さなメチル分岐の方が密にパッキングすることが可能であるためと考えられる。ここで、先の XRD 測定の結果（図 3.2.2.1.2.3.1-1）では、メチル分岐系ではスメクチック相の層間距離は 25.2Å 、t-ブチル分岐系では 24.5Å となっており、メチル分岐系の方がより広い層間距離を有していることが確認されている。この結果は、密度測定に反するものであるが、t-ブチル分岐を置換することで空間が生まれることが予想されるのは、メソゲン基の長軸方向であるスメクチック相層間ではなく、短軸方向であるメソゲン基側面間の距離であると考えられる。したがって、 18° 付近のハローに、両系のメソゲン基側面間のパッキングの差が観察されることが期待されるが、非常にブロードなピークであるため、明瞭な差を確認することはできなかった。

表 3. 2. 2. 1. 2. 4-3 DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の熱拡散率

System	Order parameter	Thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	
		Measured value	Average
<i>Cured under</i>			
<i>a non-magnetic field</i>			
	—	2.07	
	—	2.16	
DGETP-tBu system	—	2.11	2.10 \pm 0.04
	—	2.10	
	—	2.07	
<i>Cured under</i>			
<i>1T-magnetic field</i>			
	0	2.22	
	0	2.22	
DGETP-tBu system	0	2.28	2.20 \pm 0.08
	0	2.05	
	0	2.21	

表 3. 2. 2. 1. 2. 4-4 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の比熱および密度

System	Specific heat capacity ($\text{J/g}^\circ\text{C}$)	Density (g/cm^3)
<i>Cured under</i>		
<i>a non-magnetic field</i>		
DGETP-Me system	1.09	1.30 \pm 0.01
DGETP-tBu system	1.14	1.21 \pm 0.00
<i>Cured under</i>		
<i>1T-magnetic field</i>		
DGETP-Me system	1.13	1.34 \pm 0.00
DGETP-tBu system	1.19	1.23 \pm 0.03

表 3.2.2.1.2.4-5 DGETP-Me /m-PDA 系硬化物の密度

DGETP-Me system

Cured under a non-magnetic field

	Weight (g)			Density (g/cm ³)
	Sample	m ₁	m ₂	
1	1.0205	11.7412	10.9652	1.312
2	0.9867	11.7412	10.9801	1.294

Average 1.30 ± 0.01 (g/cm³)

Cured under 1T-magnetic field

	Weight (g)			Density (g/cm ³)
	Sample	m ₁	m ₂	
1	1.0035	11.7412	10.9908	1.335
2	0.9901	11.7412	11.0010	1.335

Average 1.34 ± 0.00 (g/cm³)

m₁ : Weight of immersion fluid to fill picnometer

m₂ : Weight of immersion fluid to fill picnometer including the sample

表 3.2.2.1.2.4-6 DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の密度

DGETP-tBu system

Cured under a non-magnetic field

	Weight (g)			Density (g/cm ³)
	Sample	m ₁	m ₂	
1	1.0519	11.7412	10.8773	1.215
2	1.0728	11.7412	10.8588	1.213

Average 1.21 ± 0.00 (g/cm³)

Cured under 1T-magnetic field

	Weight (g)			Density (g/cm ³)
	Sample	m ₁	m ₂	
1	1.0342	11.7412	10.8871	1.208
2	0.9158	11.7412	11.0088	1.248

Average 1.23 ± 0.03 (g/cm³)

次に、これらの結果から、熱伝導率の算出を行った(表 3.2.2.1.2.4-7)。なお、表 3.2.2.1.2.4-8 には、熱伝導率を算出するのに用いた、熱拡散率、比熱及び密度の値の一覧を示した。

表 3.2.2.1.2.4-7 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の熱伝導率
(磁場印加なし、磁場印加あり)


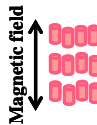
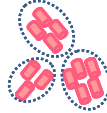

System	Thermal conductivity (W/m·K)	
	Non- magnetic field	1T-magnetic field *Parallel to the applied field
DGETP-Me system	0.30 ± 0.01 	0.62 ± 0.05 ($S = 0.7$) 
DGETP-tBu system	0.29 ± 0.01 	0.32 ± 0.01 ($S = 0$) 

表 3.2.2.1.2.4-8 DGETP-Me と DGETP-tBu/m-PDA 系硬化物の熱伝導率および熱伝導率算出に用いた比熱、密度一覧

System	Thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Specific heat capacity (J/g°C)	Density (g/cm ³)
<i>Cured under a non-magnetic field</i>			
DGETP-Me system	2.12 ± 0.10	1.09	1.30 ± 0.01
DGETP-tBu system	2.10 ± 0.04	1.14	1.21 ± 0.00
<i>Cured under 1T-magnetic field</i>			
DGETP-Me system	4.12 ± 0.36	1.13	1.34 ± 0.00
DGETP-tBu system	2.20 ± 0.08	1.19	1.23 ± 0.03

その結果、熱拡散率の結果（表 3.2.2.1.2.4-1）と同様に、両系とも非磁場印加では 0.30 及び 0.29W/m・K とほぼ同程度の値を示した。これは、両系の液晶性がほぼ同程度であるためと考えられる（表 3.2.2.1.2.3.1-1）。一方、磁場印加系では、配向度 $S = 0.7$ を示したメチル分岐系において、 $0.62 \pm 0.05 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と非磁場印加硬化系の約 2 倍の値を示した。しかしながら、マクロオーダーでの配列性をもたない t-ブチル分岐系では、 $0.32 \pm 0.01 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ と非磁場印加硬化系と大きな差は観察されなかった。したがって、モノマー液晶性の高い

メチル分岐系では、磁場硬化を行うことで、配向度 $S = 0.7$ 程度のマクロオーダーでの配列性を有する硬化物が得られ、熱伝導率が約 2 倍にまで向上する結果となった。

3.2.2.1.3 結論

以上の結果から、メチル分岐あるいは *t*-ブチル分岐を有する 2 種のターフェニル型モノメソゲンエポキシ樹脂が合成された。得られた樹脂は、分岐構造の立体障害性の違いにより、メチル分岐型の樹脂のみがモノマー状態で液晶相を発現した。さらに、これらの樹脂を芳香族ジアミンで硬化したところ、非磁場印加条件下では、両系とも同程度の液晶性を示すポリドメイン硬化物が得られたが、磁場印加条件下では、液晶相を硬化の初期段階で形成するメチル分岐系のみが、マクロオーダーでの配列性を示した。また、メソゲン基がマクロオーダーで配列することで、配列方向において熱伝導率が約 2 倍にまで向上した。

3.2.2.2 DGETP-Me/DDM 硬化系の特性における磁場配向の影響」

達成状況

前章で合成したターフェニル型液晶性エポキシ樹脂を様々な温度条件下で、磁場を印加しながら硬化を行い、複数の液晶相構造を形成したモノドメイン硬化物を調製し、その熱的、力学的性質およびその異方性における液晶相構造の影響について検討した。

その結果、温度条件によって、複数の液晶相を示す DGETP-Me を磁場印加なし、磁場印加条件下で硬化することで等方相硬化物、さらに、ネマチック相、スメクチック相を形成したポリドメイン、一軸配向硬化物が得られた。これらの硬化物の破壊靱性についての検討を行った結果、亀裂の進展方向に直交方向に分子が配列した系において優れた破壊靱性を示し、さらに、破断面の観察からは、直交方向では、ポリドメイン系と同様にメソゲン基の剛直性によって、亀裂がドメインを迂回する現象が生じているのに対し、平行方向では、メソゲン基の剛直性が発揮できず、亀裂がドメイン内を進展したという可能性が示唆された。

3.2.2.2.1 実験

3.2.2.2.1.1 試薬

表 3.2.2.2.1.1-1 に用いた試薬を示す。

- ・ 3-メチルターフェニル DGE

(以下 DGETP-Me, 神戸天然物化学(株)製, Mw = 388, C 178 SmA 205 N 227 I)

- ・ ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

(以下 DGEBA, jER828, ジャパンエポキシレジン(株)製, Mw = 370)

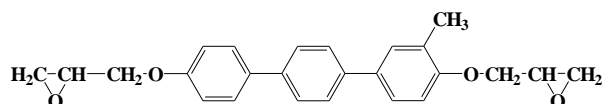
- ・ ジアミノジフェニルメタン

(以下 DDM, 東京化成工業(株)製, Mw = 198, m.p. = 92°C, 純度 98%)

表 3.2.2.2.1.1-1 エポキシ樹脂と硬化剤の化学構造

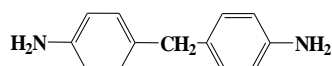
Epoxy resin

- ・ 3-Methyl-terphenyl DGE (DGETP-Me, C 181 SmA 206 N 227 I)



Curing agent

- ・ 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DDM, m.p. = 92°C)



なお、DGETP-Me は、クロロホルム（和光純薬工業(株)社製，和光一級，純度 99.0%，b.p. = 62°C）を溶媒として再結晶、精製し用いた（図 3.2.2.2.1.1-1）。

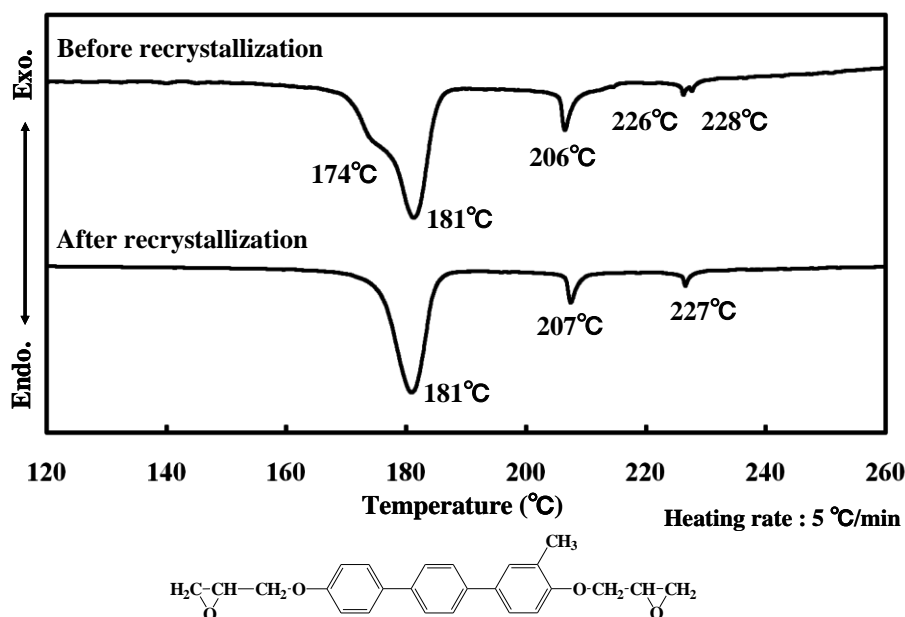


図 3.2.2.2.1.1-1 DGETP-Me の DSC 曲線（再結晶前後）

3.2.2.2.1.2 試料の調製

3.2.2.2.1.2.1 3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化物の調製

DGETP-Me 2.0g (5.2×10^{-3} mol) を乳鉢でよくすり潰し、220°C に設定したホットプレート上のアルミカップ ($2.5 \times 2.5 \times 1.0 \text{ cm}^3$) 内で完全に溶解させた。これを 240、170、160°C に設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め溶解させた化学当量の DDM 0.52g (2.6×10^{-3} mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240°C、170°C、120°C の恒温槽中で 10 分間硬化させた。この硬化条件を 3.2.2.2.1.2.2 の条件と併せて、表 3.2.2.2.1.2.1-1 に示す。

3.2.2.2.1.2.2 3-メチルターフェニル DGE/DDM 磁場印加硬化物の調製

DGETP-Me 2.0g (5.2×10^{-3} mol) を乳鉢でよくすり潰し、220°C に設定したホットプレート上のアルミカップ ($2.5 \times 2.5 \times 1.0 \text{ cm}^3$) 内で完全に溶解させた。これを 240、170、160°C に設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め溶解させた化学当量の DDM 0.52g (2.6×10^{-3} mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240、170、120°C に設定した磁場印加装置内で 10 分間硬化させた。また、磁場印加装置は以下の装置を用い、条件は電流 22A、電圧 50.71V とし、磁場強度が 1T となるように設定した。この硬化条件を 3.2.2.2.1.2.1 の条件と併せて、表 3.2.2.2.1.2.1-1 に示す。

表 3. 2. 2. 2. 1. 2. 1-1 DGETP-Me/DDM 系の磁場有り無しでの硬化条件

Melting	Mixing	Curing
220°C, 5 min	240°C, 1 min	240°C, 10 min
	170°C, 1 min	170°C, 10 min
	160°C, 1 min	120°C, 10 min

On Hot plate
In Oven
 or
Under a magnetic field (1T)

- ・電磁石 TMD-120-100W（東洋磁気工業(株)製）
- ・直流安定化電源 PAD-72-30LA（菊水電子工業化(株)製）
- ・温調機温度コントローラー SOL1-100（八光電機製作所製）

3. 2. 2. 2. 1. 2. 3 シリコンオイルバスによる 3-メチルターフェニル DGE/DDM 磁場印加硬化物の調製

アルミカップ（10×10×35mm³）中にシリコンオイルを入れ、ホットプレート上で加熱し、シリコンオイルの温度を 90°C、120°C とし、アルミカップ（5×5×3.5mm³）を入れた。続いて、DGETP-Me 1.5g（3.9×10⁻³mol）を乳鉢でよくすり潰し、アルミカップ（25×25×15mm³）に入れ、220°C に設定したホットプレート上で 5 分間加熱し完全に熔融させた。これを 170°C または 160°C のホットプレート上へ移し、予め熔融させた化学当量の DDM 0.38g（1.9×10⁻³mol）を加え、攪拌混合した。攪拌終了後、熔融液体を前述のアルミカップ（5×5×3.5mm³）に流し込み、磁場強度 1T に設定した磁場印加装置内で、10 分間硬化させた。この硬化条件を表 3.2.2.2.1.2.3-1 に示す。

表 3. 2. 2. 2. 1. 2. 3-1 DGETP-Me/DDM 系の硬化条件

Melting	Mixing	Curing
220°C, 5 min	170°C, 1 min	120°C, 10 min (hot plate 160°C)
	160°C, 1 min	90°C, 10 min (hot plate 120°C)

On Hot plate
Under a magnetic field (1T)

3. 2. 2. 2. 1. 3 測定

3. 2. 2. 2. 1. 3. 1 FT-IR 測定

硬化追跡には、FT-IR 測定を用いた。測定には、フーリエ変換型赤外線吸収測定装置（Spectrum2000、PERKINELMER(株)製）を用いた。測定試料は粉末状試料少量を KBr（メルク(株)製）に混合し、円盤状に加工成型したものをを用いた。

測定条件：測定領域 $4000\text{cm}^{-1}\sim 450\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 4 回、分解能 4.0cm^{-1}

3.2.2.2.1.3.2 DSC 測定

樹脂の融点及び相転移点は示差走査熱量計（DSC220C、セイコー電子工業㈱）により評価した。アルミパンに粉末状の試料を入れ、蓋し加圧することで測定試料とした。

測定条件：試料重量 3.0mg 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度範囲 $120\sim 280^\circ\text{C}$

3.2.2.2.1.3.3 偏光顕微鏡観察

硬化物の相構造の観察は、偏光顕微鏡（BH-2、OLYMPUS㈱製）を用いて行った。また、硬化過程における相構造の観察は、ホットステージ（TPC-2000、ULVAC㈱製）を用いて行った。

観察条件：試料厚さ $40\mu\text{m}$ 、倍率 200 倍（接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 20 倍）

3.2.2.2.1.3.4 X線回折測定

硬化物の相構造の確認は、X線回折測定により行った。測定には、X線回折装置（NANO-Viewer MicroMax-007HF、Rigaku㈱製）及びイメージングプレート（R-AXIS IV、Rigaku㈱製）を用いた。

測定条件：試料厚さ 1.0mm 、ターゲット Cu ($k\alpha$ 、 $\lambda=1.54\text{\AA}$)、管電流 40mA 、管電圧 30kV 、測定範囲 $2\theta = 0\sim 25^\circ$ 、X線照射時間 10min

また、分子間距離 d は以下に示した Bragg の式を用いて算出した。なお、磁場印加系の X線入射方向は磁場印加方向と垂直とした。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (d: \text{分子間距離、} 2\theta: \text{回折角 } ^\circ、n = 1、\lambda = 1.54\text{\AA})$$

3.2.2.2.1.3.5 偏光顕微 IR 測定及び二色比マップの作製

得られたポリドメイン硬化物のドメイン径の測定は、偏光顕微鏡 IR 測定により行った。測定には、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR SPECTRUM ONE, PERKIN ELMER 社製）を用い、マッピングは Auto image（同社製）を用いた。

測定条件：試料厚み $20\mu\text{m}$ 、測定範囲 $4000\sim 700\text{cm}^{-1}$ 、分解能 8cm^{-1} 、積算回数 32 回
アパーチャー $15\times 15\mu\text{m}^2$

図 3.2.2.2.1.3.5-1 に測定方法及び二色比 (R) の算出式を示した。測定試料に対し、任意の方向を平行と定義し、平行の偏光 IR ($A_{//}$) とそれに直行する偏光 IR (A_{\perp}) の各吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルの 1600cm^{-1} 付近のベンゼン環の二重結合に起因する吸収強度から、測定領域の二色比 (R) を以下の式により算出した。

$$R = \frac{(A_{//} - A_{\perp})}{(A_{//} + A_{\perp})}$$

この値から、メソゲン基の配列分布を二色比マップとして作成した。

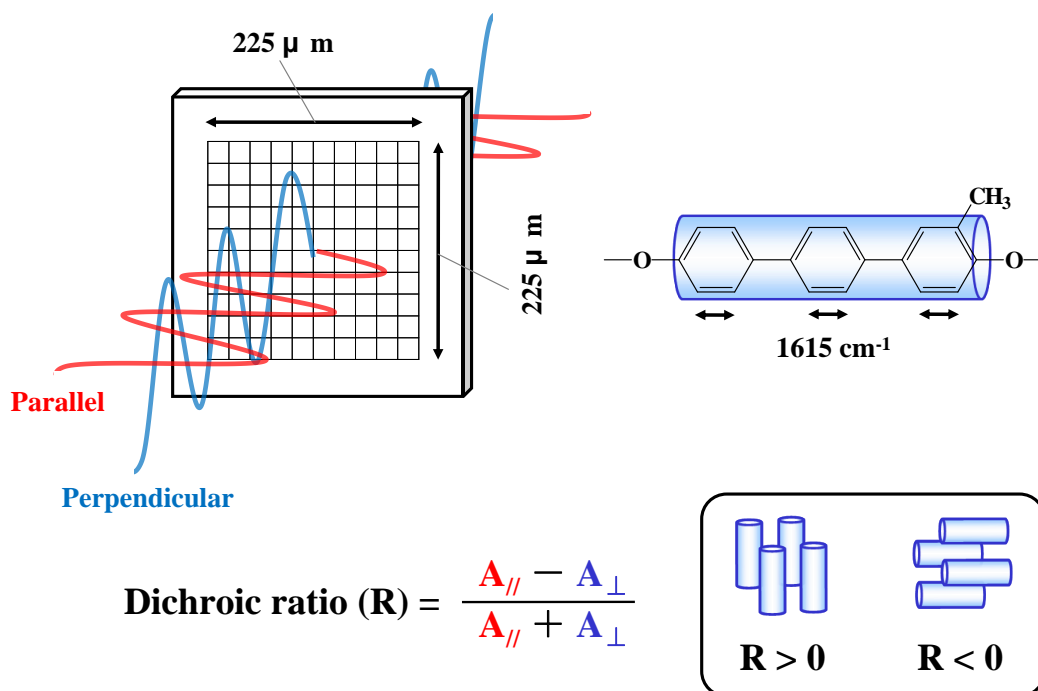


図 3.2.2.2.1.3.5-1 偏向 IR 測定におけるマッピング方法

3.2.2.2.1.3.6 動的粘弾性測定

硬化物の熱的性質についての検討は、動的粘弾性測定により行った。測定は、非共振強制振動型粘弾性測定解析装置（Rheogel-E4000、UBM(株)製）を用い、引っ張りモードで行った。

測定条件：サンプルサイズ 30×4.0×0.4mm³、波形 正弦波、周波数 10Hz、変位振幅 5μm

測定温度-150～250℃、昇温速度 2℃/min

また、算出には以下の式を用いた。

$$|E^*| = (DF \times 980.6 \times CD) / (DD \times W \times T \times 10) \quad (\text{Pa})$$

$$E' = |E^*| \cdot \cos \delta \quad (\text{Pa})$$

$$E'' = |E^*| \cdot \sin \delta \quad (\text{Pa})$$

$$\tan \delta = E'' / E'$$

W(cm)：試料幅、 T(cm)：試料厚み、 CD(cm)：試料長さ(cm)、
DF(gram)：動的応力、 DD(cm)：動的歪み、 δ(deg)：位相差

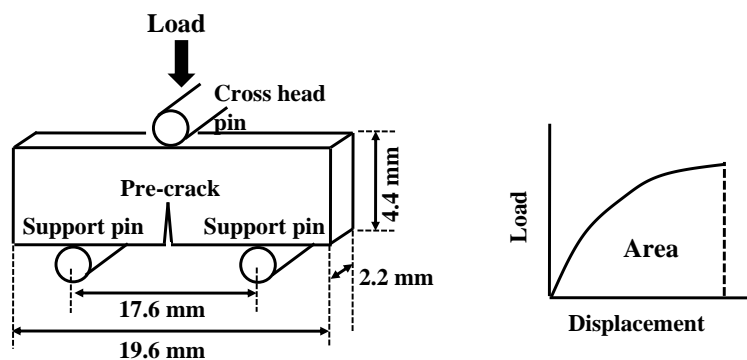
3.2.2.2.1.3.7 線膨張係数測定

硬化物の熱的性質についての検討は、線膨張率の測定により行った。測定は、熱機械的分析装置（TMA100, セイコー電子工業(株)製）を用い、圧縮モードで行った。

測定条件：サンプルサイズ 5.0×5.0×高さ 3.0mm³、荷重 10N、測定温度-100～250℃
昇温速度 5℃/min、平均膨張係数計算区間 5℃、予備加熱 ～150℃

3.2.2.2.1.3.8 小型三点曲げ法による破壊靱性試験

硬化物の破壊靱性は、小型三点曲げによる破壊靱性試験により評価した。測定には、インストロン型引っ張り試験機（AG-20/50KNIS MO、島津製作所(株)製）及びデジタルビデオカメラ（XL2, Canon(株)製）を用い、ASTM-E399-93（図 3.2.2.2.1.3.7-1）に従った。



Elastic-plastic fracture toughness

$$J_{Ic} = \frac{A}{B \times b_0} \times f(a_0/W)$$

A: Area (kgf·mm) a₀: Pre-crack (mm)
 B: Thickness (mm) 0.45W ≤ a₀ ≤ 0.55W
 W: Width (mm) b₀: W-a₀

図 3.2.2.2.1.3.7-1 3点曲げ破壊靱性測定方法

測定条件：サンプルサイズ 2.2×4.4×19.6mm³、クロスヘッドスピード 0.5mm/min
最大荷重 20kgf、支点間距離 17.6mm

破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic} の算出には以下の式を用いた。

破壊靱性値 K_{Ic} (MN/m^{3/2}) の算出

$$K_{Ic} = PS/BW^{3/2} \times f(\alpha)$$

P：荷重(kN)

S：支点間距離(17.6 mm)

B：試験片厚さ(mm)

W：試験片幅(mm)

a：亀裂長さ(mm)

$$f(\alpha) = 3\alpha^{1/2} \{1.99 - \alpha(1-\alpha)(2.15 - 3.93\alpha + 2.7\alpha^2)\} / 2(1+2\alpha)(1-\alpha)^{3/2}$$

$$\alpha = a/W$$

弾塑性破壊靱性値 J_{Ic} (kN/m)の算出

$$J_{Ic} = A / B b_0 \times f(a_0/W)$$

A : 荷重-変位曲線が囲む面積 (kN・m)

B : 試験片厚さ(mm)

W : 試験片幅(mm)

a_0 : 亀裂長さ(mm)

$$b_0 = W - a_0$$

$$f(a_0/W) = 2.0$$

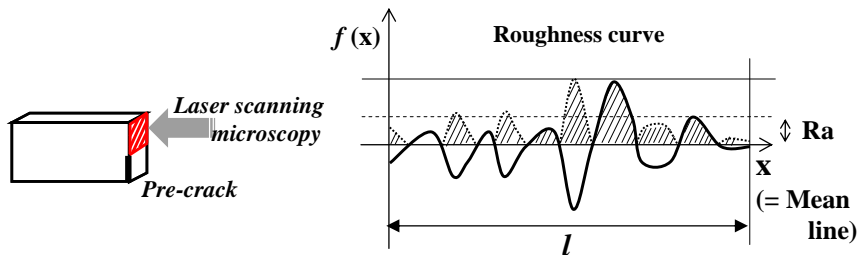
3.2.2.2.1.3.9 走査型電子顕微鏡観察

破壊靱性試験における破壊機構について検討するため、破断面の観察を行った。観察は、電界放射走査型電子顕微鏡 (JSM-6700F、(株)日本電子製) を用いて行い、破壊靱性試験後の試料の破断面に白金蒸着装置 (同社製) で白金を約 200 Å の厚さで蒸着させ、その破断面を観察した。

測定条件 : 加速電圧 5kV、照射電流 8 μA、エミッション電流 10 μA、WD8mm

3.2.2.2.1.3.10 レーザー顕微鏡観察

破壊靱性試験における破壊機構について検討するため、破断面の観察を行った。観察は、カラー3D レーザー顕微鏡 (VK-9700、(株)キーエンス製) を用いて行い、得られた粗さ曲線から JIS B 0601-2001 に基づき算術平均粗さ Ra を以下の式から算出した (図 3.2.2.2.1.3.10-1)。



Arithmetical mean roughness

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad \begin{array}{l} l : \text{crack length} \\ f(x) : \text{ordinate value} \end{array}$$

図 3.2.2.2.1.3.10-1 算術平均粗さ Ra 測定および計算方法

測定条件 : 対物レンズ 20 倍、接眼レンズ 10 倍

算術平均粗さ Ra の算出

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

3.2.2.2 結果と考察

3.2.2.2.1 3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化物の相構造

前章において高い液晶性を示した 3-メチルターフェニル DGE を用いて硬化物の調製を行った。硬化温度は 240°C、170°C、120°C とし、表 3.2.2.2.1.2.1-1 に示した手順で硬化した。図 3.2.2.2.1-1 にそれぞれの条件において調製した硬化物の硬化前、後の FT-IR スペクトルを示す。その結果、反応前後において 1600cm⁻¹ のベンゼン環の骨格振動に起因するピークを基準とした 910cm⁻¹ のエポキシ基に起因するピークの面積比から算出した反応率は、それぞれ 93%、94%、96% とほぼ完了していることが分かった。

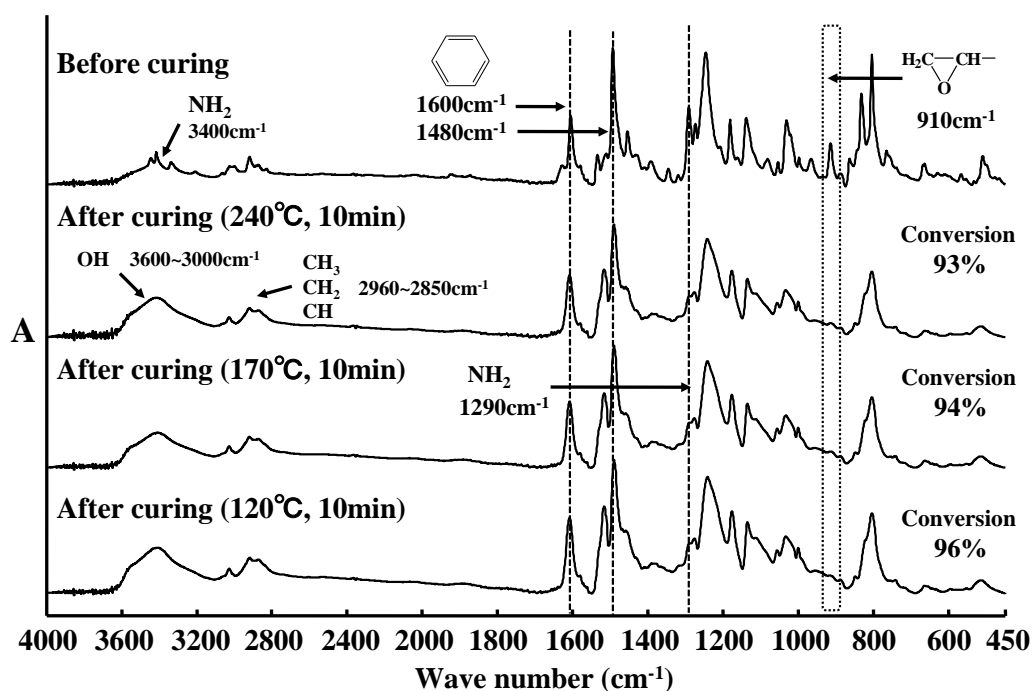


図 3.2.2.2.1-1 DGETP-Me/DDM 系硬化物の IR スペクトル

次に得られた硬化物の相構造について検討を行った。図 3.2.2.2.1-2 にそれぞれの条件における硬化過程、硬化後の偏光顕微鏡観察写真及び得られた硬化物の光学写真示す。その結果、240°C 硬化系では、硬化過程、硬化後においてもクロスニコル下において暗視野のみが観察され、透明な硬化物が得られた。これに対し、170°C、120°C 硬化系では、熔融攪拌終了後の時点で、すでに複屈折パターンが観察され、硬化後においても複屈折パターンが保持され、不透明な硬化物が得られた。

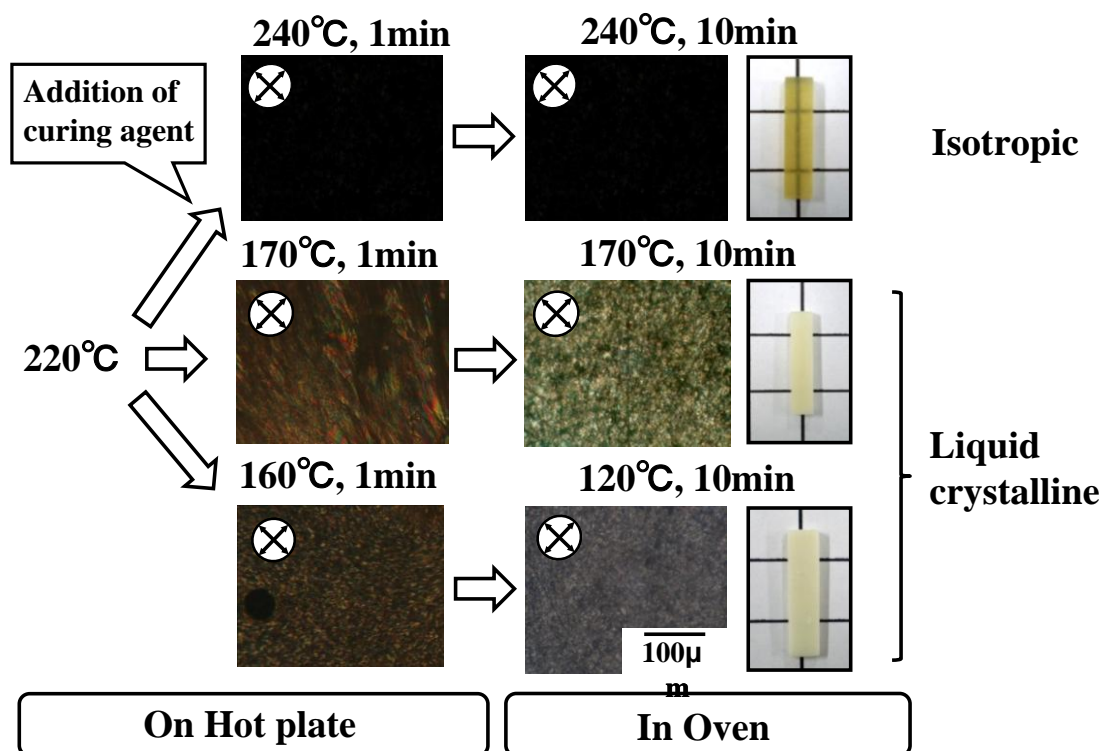


図 3.2.2.2.1-2 DGETP-Me/DDM 系硬化物の偏光顕微鏡および光学顕微鏡観察

このことから、240°C硬化系では等方相、170°C、120°C硬化系では液晶相を形成していると考えられる。しかしながら、偏光顕微鏡観察のみでは液晶相の詳細な特定が困難なことから、X線回折測定を行った(図 3.2.2.2.1-3)。その結果、240°C、170°C硬化系では、ラウエ像は均一なデバイ環を示し、回折ピークにおいても $2\theta = 20^\circ$ 付近にブロードなピークのみが観察された。先の偏光顕微鏡観察結果と併せると、240°C硬化系では等方相硬化物が、170°C硬化系ではネマチック相ポリドメイン硬化物が得られたと考えられる。これに対し、120°C硬化系では、ラウエ像は低角側、広角側それぞれに、均一なデバイ環を示し、回折ピークにおいては、 $2\theta = 20^\circ$ 付近にブロードなピークに加え、 $2\theta = 3.5^\circ$ に鋭いピークが観察された。このピークはスメクチック相に特有のメソゲン基の層間に起因するピークであると考えられることから、得られた硬化物はスメクチック相ポリドメイン硬化物であると考えられる。

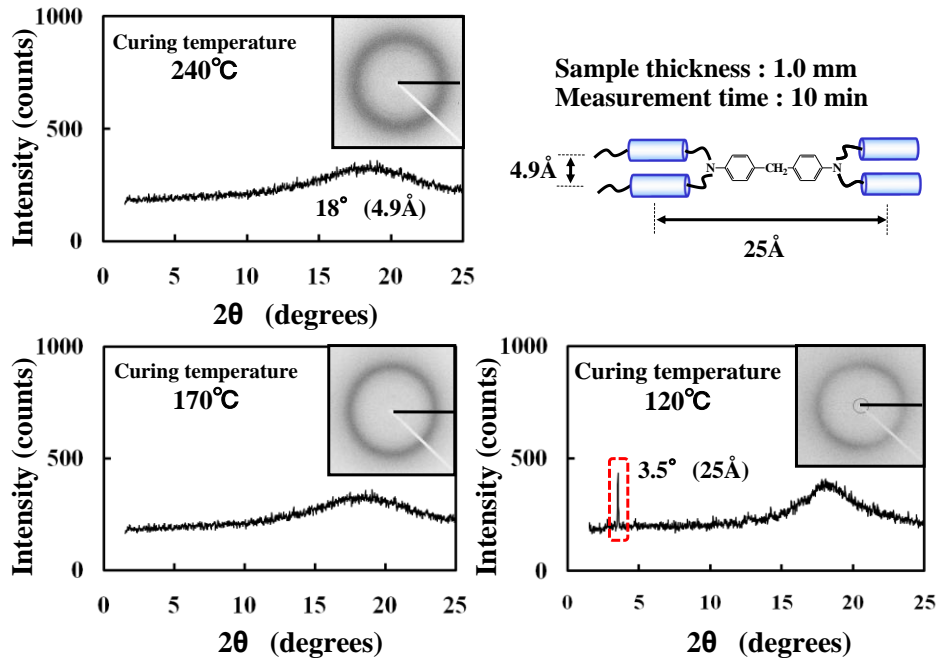


図 3. 2. 2. 2. 1-3 DGETP-Me/DDM 系硬化物の XRD

また、偏光顕微 IR 測定によって得られた二色比マップにおいて観察されたドメイン径は、ネマチック、スメクチック両相において 15~30 μm となった (図 3.2.2.2.2.1-4)。また、図 3.2.2.2.2.1-5 に、これらの相構造の模式図を示した。

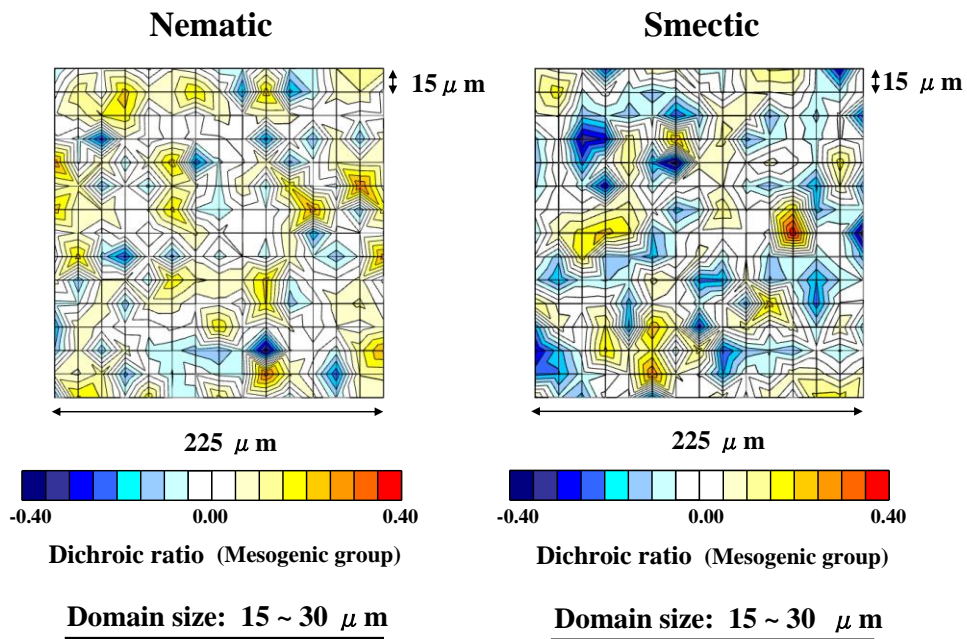
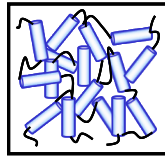


図 3. 2. 2. 2. 1-4 DGETP-Me/DDM 系硬化物の二色比マップ

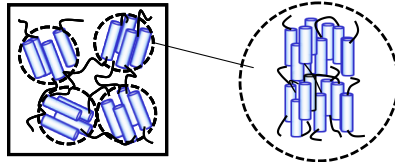
Curing temperature

•240°C, 10min



Isotropic

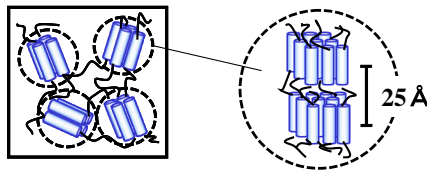
•170°C, 10min



Nematic
Polydomain

Domain size: 15 ~ 30 μm

•120°C, 10min



Smectic
Polydomain

Domain size: 15 ~ 30 μm

図 3.2.2.2.1-5 DGETP-Me/DDM 系硬化物の相構造

以上のように、同一の樹脂、硬化剤を用い、温度条件のみを変化させることで、等方相、ネマチック相、スメクチック相の三種類の相構造を有する硬化物が調製できた。このことから、磁場配向挙動、熱的、力学的性質における相構造の影響のみを議論できると考えられる。

そこで、まず、非磁場印加条件下において等方相、ネマチック相、スメクチック相を形成した硬化条件において、磁場を印加しながら硬化させる（表 3.2.2.2.1.2.1-1）ことで、相構造の違いが磁場による影響にどのように作用するかを検討した。

それぞれの硬化条件で調製した硬化物の相構造について検討するため、XRD 測定を行った。240°C硬化系の結果を図 3.2.2.2.1-6 に、170°C硬化系の結果を図 3.2.2.2.1-7 に、120°C硬化系の結果を図 3.2.2.2.1-8 に示した。その結果、240°C硬化系においては、ラウエ像の観察では均一なデバイ環が観察された。また、回折パターンでは $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードなピークのみが観察され、デバイ環に示した 0° 方向、 90° 方向を比較しても変化が見られなかった。さらに、方位角方向の測定ではピークが観察されなかった。なお、 315° 付近に見られるピークは、ダイレクトビームストッパに起因するものである。これらのことから、240°C硬化系では、等方相硬化物が得られ、磁場印加の影響を受けていないと考えられる。これに対し、170°C、120°C硬化系においては、ラウエ像の観察では局所的なデバイ環が磁場印加方向と平行に観察された。また、回折パターンでは $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードなピークのみが観察されたが、 90° 方向に比べ、 0° 方向ではピーク強度が高くなり、特に 120°C硬化系では、 90° 方向でのみスメクチック相起因するピークが観察されたことから、異方性を持つことが分かった。

Curing temperature: 240°C

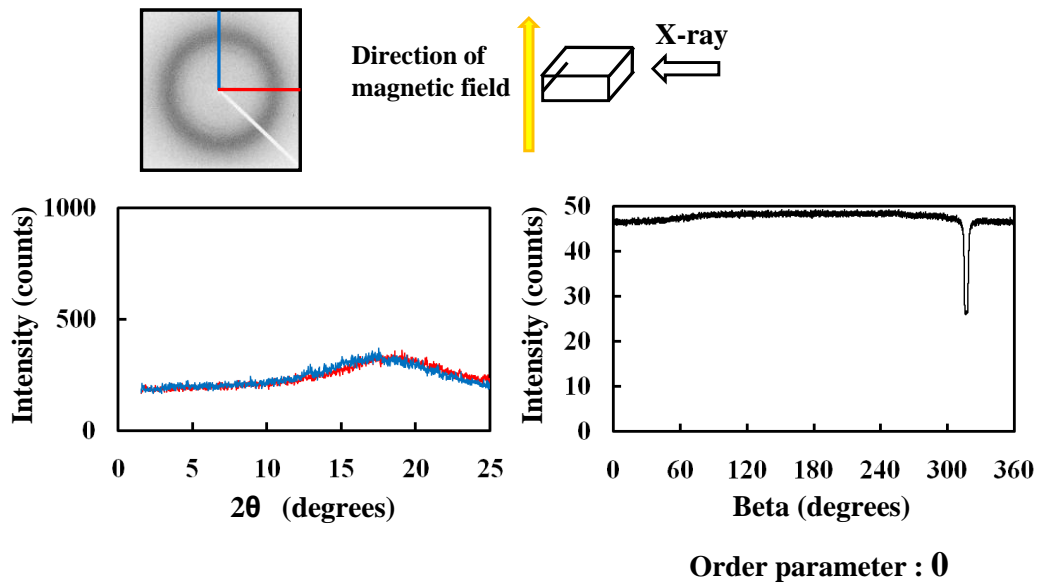


図 3. 2. 2. 2. 1-6 DGETP-Me/DDM 系硬化物の XRD (240°C、等方相、1T 磁場印加)

Curing temperature: 170°C

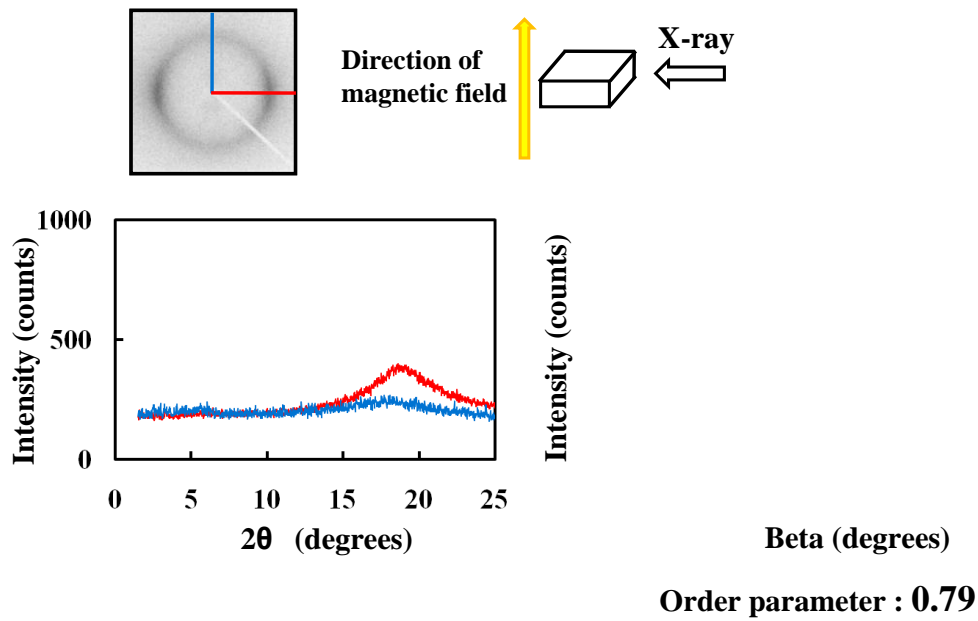


図 3. 2. 2. 2. 1-7 DGETP-Me/DDM 系硬化物の XRD (170°C、ネマチック相、1T 磁場印加)

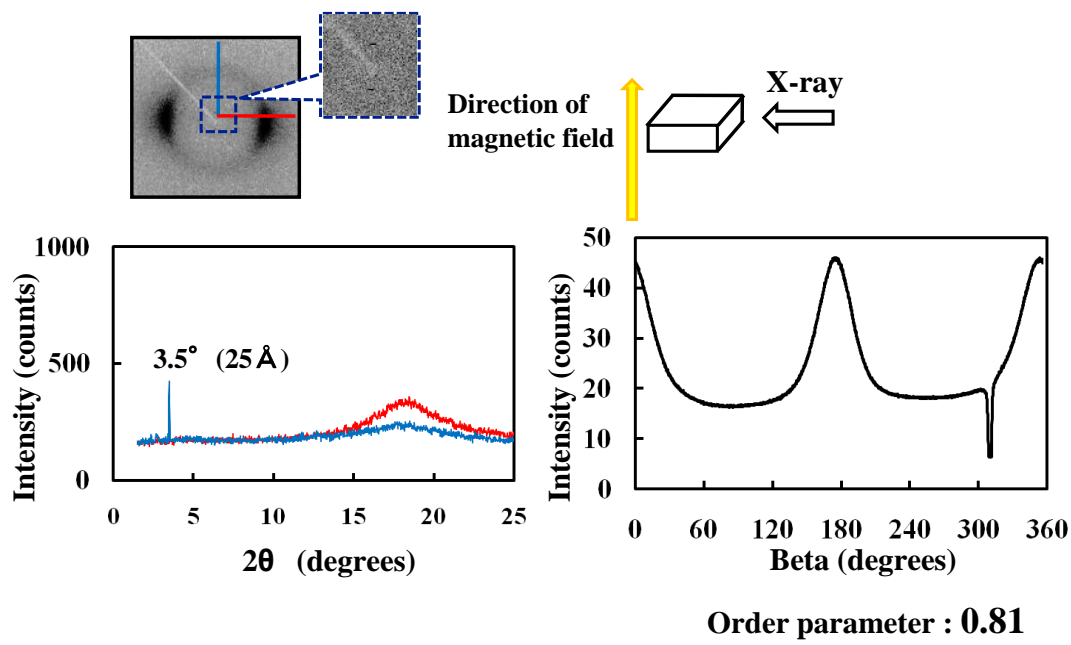


図 3.2.2.2.1-8 DGETP-Me/DDM 系硬化物の XRD (120°C、スメクチック相、1T 磁場印加)

これらのことから、170°C、120°C硬化系では、磁場印加方向と平行にメソゲン基が配列したネマチック相、または、スメクチック相の一軸配向構造を形成した硬化物が得られたと考えられる。これは、240°C硬化系では、メソゲン基が乱雑に存在し、磁場による影響を受けないのに対し、170°C、120°C硬化系では、磁場印加前の段階ですでにスタッキングによる液晶ドメインが形成されており、磁場印加による影響がより顕著に現れたためであると考えられる (図 3.2.2.2.1-9)。さらに、方位角方向の測定では、0° 付近、180° 付近にピークが観察された。これらのピークの半値幅から配向度を算出した結果、170°C硬化系では 0.79、120°C硬化系では 0.81 となった。

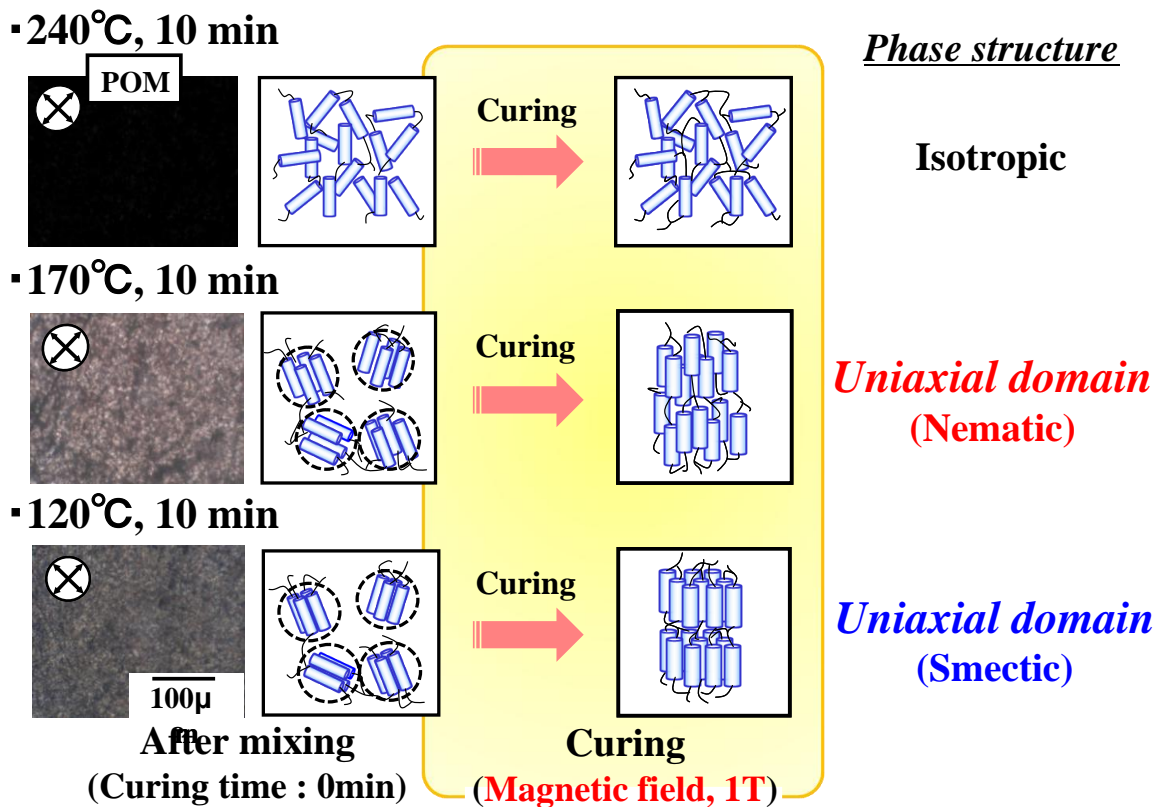
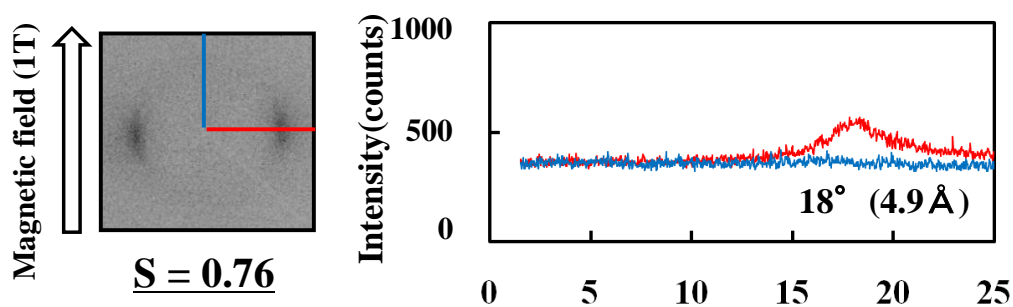


図 3.2.2.2.1-9 DGETP-Me/DDM 系硬化物の硬化プロセスでの相転移

以上のように、同一の樹脂、硬化剤を用い、等方相硬化物、ネマチック相、スメクチック相を形成したポリドメイン、一軸配向硬化物が得られた。そこで次に、これらの硬化物を用い、熱的、力学的性質について検討する。しかしながら、現在までに得られた硬化物では、磁場印加方向、それぞれの測定におけるサンプル形状の問題から、特定方向の測定のみしか行えない。そこで、この問題を解決するため、表 3.2.2.1.2.3-1 に示したようなシリコンオイルを用いた硬化法について検討し、これまでに得られた硬化物と同一の相構造を有する硬化物の調製を試みた。得られた硬化物の XRD 測定を行った結果、それぞれネマチック相、スメクチック相を形成した一軸配向硬化物が得られた (図 3.2.2.2.1-10)。また、これらの硬化物の配向度は、それぞれ 0.76、0.78 と通常の方法で調製したモノドメイン硬化物と同等の配向度を示したことから、これらの硬化物と通常の方法で調製したモノドメイン硬化物を併せて用い、熱的、力学的性質における相構造の影響について比較、検討する。

Curing temperature (Si oil 120°C、hot plate 160°C)



Curing temperature (Si oil 90°C、hot plate 120°C)

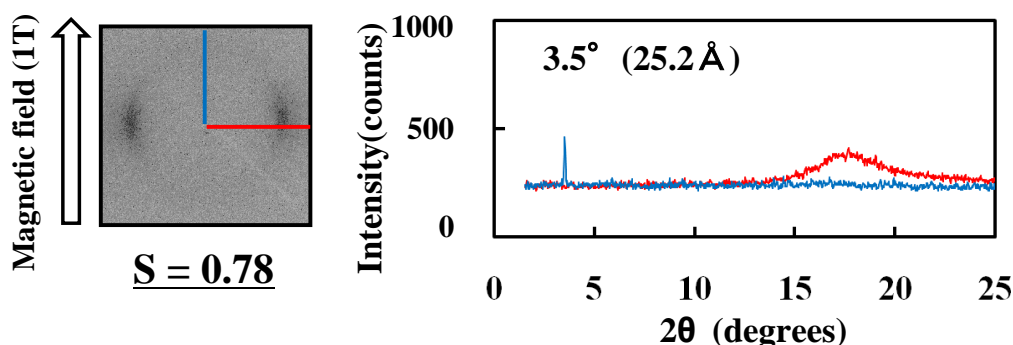


図 3.2.2.2.1-10 DGETP-Me/DDM 系硬化物の XRD (オイルバス法、1T 磁場印加)

3.2.2.2.3 3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化物の熱・力学的性質

得られた硬化物の熱・力学的性質は、動的粘弾性測定、線膨張率の測定によって検討した。なお、一軸配向硬化物は異方性を有するため、分子の配列方向、直交方向からそれぞれ測定を行った。まず、動的粘弾性測定においては、非磁場印加系では、全硬化系において、ガラス転移に起因する貯蔵弾性率の急激な低下が観察されなかった。これは、剛直なターフェニル構造が分子の運動を抑制するためであると考えられる。このことから、この系は優れた耐熱性を示すと考えられる。さらに、三系を比較すると、ほぼ同一の結果が得られたが、貯蔵弾性率の減少はメソゲン基の配列の秩序性が向上するにつれ、僅かに緩やかとなった。これは、メソゲン基のスタッキングによって分子の運動が抑制され、耐熱性が僅かに向上したためであると考えられる。また、 $\tan\delta$ においても、ガラス転移に起因する大きなピークは観察されず、小さく幅広いピークが複数観察された。これらは局所的な分子運動に起因すると思われる。このことから、局所的な分子運動が生じているものの、ネットワーク全体の運動はほぼ起こっていないと考えられる (図 3.2.2.2.3-1)。

▪ Non-magnetic field

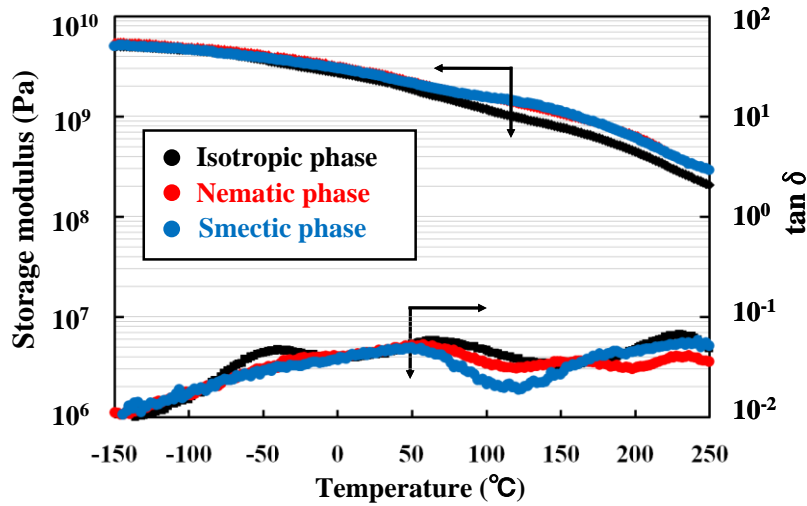


図 3. 2. 2. 2. 3-1 DGETP-Me/DDM 系硬化物の DMA (磁場印加なし)

次に、磁場印加系では、ネマチック相 (図 3.2.2.2.3-2)、スメクチック相 (図 3.2.2.2.3-3) 共に、分子の配列方向では、非磁場印加系に比べ、非常に高い貯蔵弾性率を示した。さらに、 $\tan \delta$ においてもガラス転移温度に起因する明確なピークが観察されなかったことから、非常に優れた耐熱性を有していると考えられる。

▪ Nematic phase

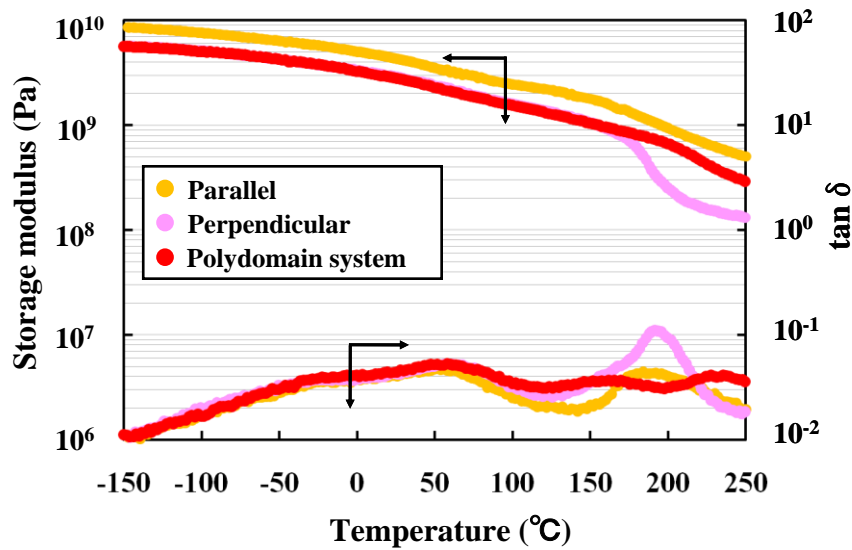


図 3. 2. 2. 2. 3-2 DGETP-Me/DDM 系硬化物の DMA (1T 磁場印加、ネマチック相)

・Smectic phase

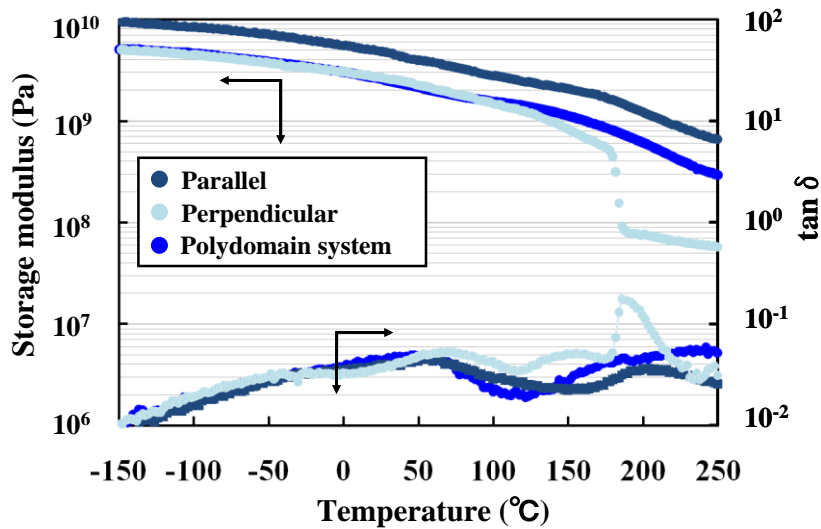


図 3.2.2.2.3-3 DGETP-Me/DDM 系硬化物の DMA (1T 磁場印加、スメクチック相)

これに対し、直交方向では、磁場印加なしの系と比べ、100°C以降、特に、180°C以降では、貯蔵弾性率の減少が顕著に表れ、250°Cの時点では、大きく差が生じた。これは、平行方向では、メソゲン基間に存在する共有結合が主となっているため、分子の運動が制限され、優れた耐熱性を示したのに対し、直交方向では、測定方向に働く力は、スタッキングによる相互作用が主であるため、特に高温領域において、分子鎖が運動しやすくなったと考えられる。また、ネマチック相、スメクチック相を比較すると、貯蔵弾性率を見ると、低温領域から 140°C 付近までは、ほぼ同じ挙動を示したものの、140°C 以降で僅かな差が生じた。さらに、180°C 付近において両系とも、貯蔵弾性率の低下が観察されたが、ネマチック相に比べ、スメクチック相ではより急激な低下が観察された。これは、スメクチック相では、ネマチック相よりも分子の規則性が高いため、異方性の影響をより強く受けたためであると考えられる。

続いて、線膨張係数の測定においても、動的粘弾性測定と同様に、非磁場印加系では、ガラス転移に起因する急激な線膨張率の上昇は観察されなかった (図 3.2.2.2.3-4)。

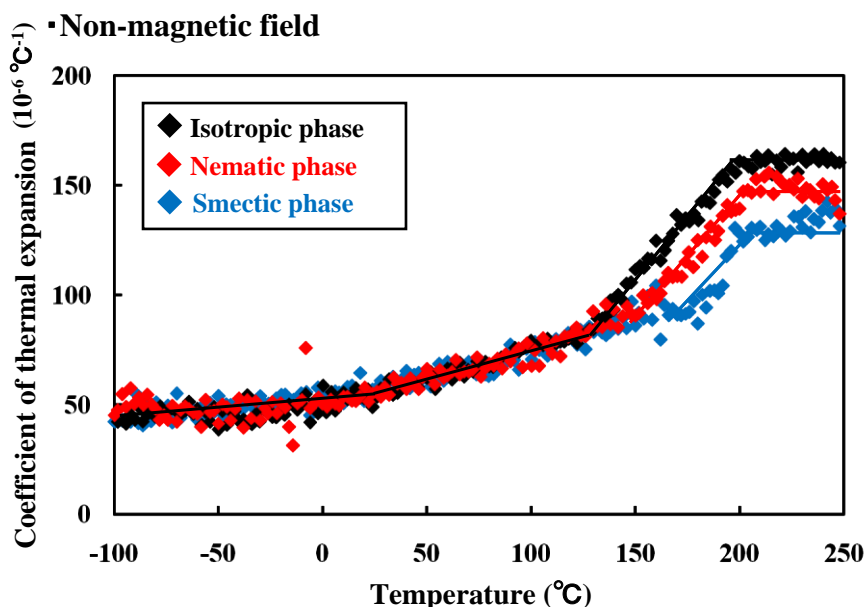


図 3.2.2.2.3-4 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での線膨張係数（磁場印加なし）

さらに、三系を比較すると、低温領域、さらに、室温付近での変化はほぼ観察されなかったが、高温領域では、メソゲン基の配列の秩序性が向上するにつれ、線膨張率が減少した。これは、動的粘弾性測定の際と同様に、メソゲン基がスタッキングすることで、分子の運動性が抑制されたことに起因すると考えられる。これらのことから、3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化物は優れた耐熱性を示し、また、メソゲン基の配列の秩序性が向上することで、さらに高い耐熱性を示すことが分かった。次に磁場印加系（図 3.2.2.2.3-5、図 3.2.2.2.3-6）では、ネマチック相、スメクチック相共に、低温領域においては、ほぼ変化が観察されなかったものの、高温領域では徐々に膨張し始めた。さらに、 180°C 付近において、垂直方向に測定を行った系では、ガラス転移温度に起因すると考えられる急激な膨張率の増加、平行に測定を行った系では急激な膨張率の低下し、負の線膨張率が観察された。これは、垂直方向では、動的粘弾性測定の際と同様の理由で、分子が運動し易くなり、大幅な膨張が生じたと考えられる。一方、平行方向では、磁場によって一方向に配列していた分子鎖の柔軟鎖部分が運動し、収縮したと考えられる。両相を比較すると、ネマチック相に比べ、スメクチック相の方が、温度変化による膨張、収縮が大きく見られた。これは、スメクチック相ではメソゲン基が層構造を形成することで、ネマチック相よりも異方性の影響を受けやすいことに起因すると考えられる。

▪ Nematic phase

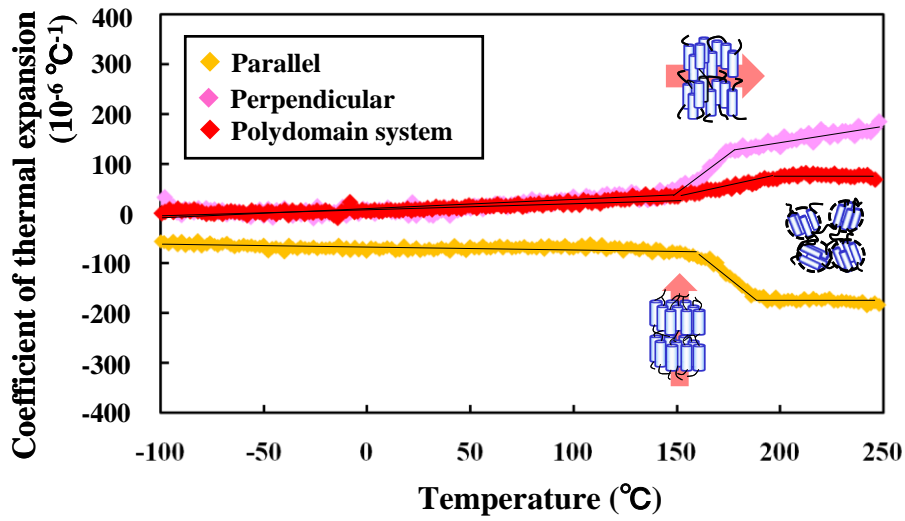


図 3.2.2.2.3-5 DGETP-Me/DDM 系硬化物のネマチック液晶相での線膨張係数(磁場印加なし、1T 磁場印加)

▪ Smectic phase

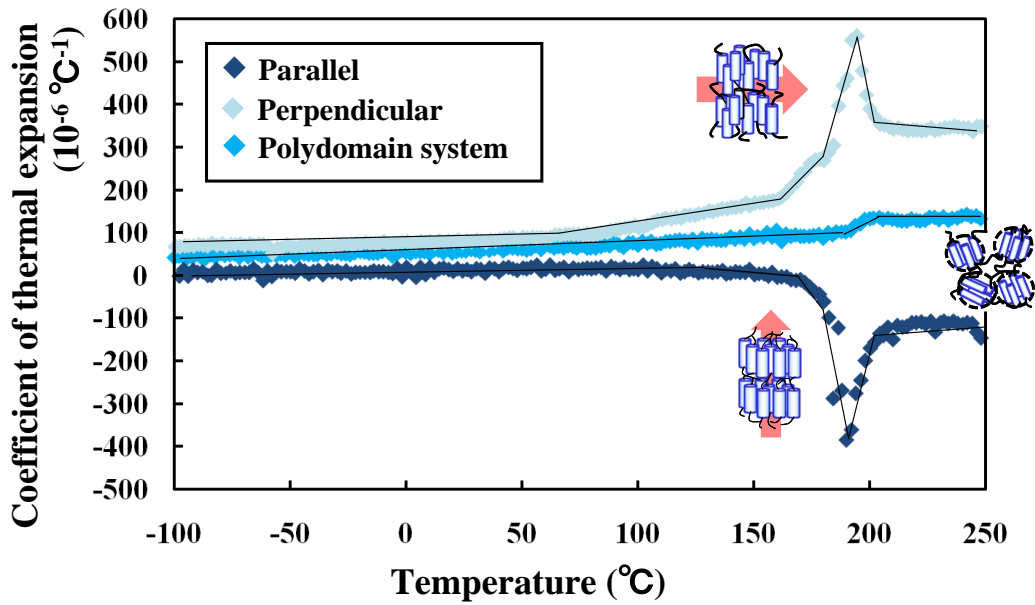


図 3.2.2.2.3-6 DGETP-Me/DDM 系硬化物のスメクチック液晶相での線膨張係数(磁場印加なし、1T 磁場印加)

3.2.2.2.4 3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化物の破壊靱性およびその破壊機構

次に、破壊靱性試験を行い、相構造の違いが強靱性に及ぼす影響について検討した。図 3.2.2.2.4-1 に非磁場印加系の荷重-開口変位曲線を示す。また、比較として非メソゲン骨格エポキシ樹脂である汎用の DGEBA 系の結果も併せて示す。その結果、DGEBA (n=0.1) 系と比較すると、DGETP-Me 系では全硬化系において荷重が高くなり、開口変位も大きくなった。また、DGETP-Me/DDM 3 系を比較すると、等方相硬化物よりもネマチック相硬化物、さらに、ネマチック相硬化物よりもスメクチック相硬化物の方が高い荷重、大きい開口変位を示した。

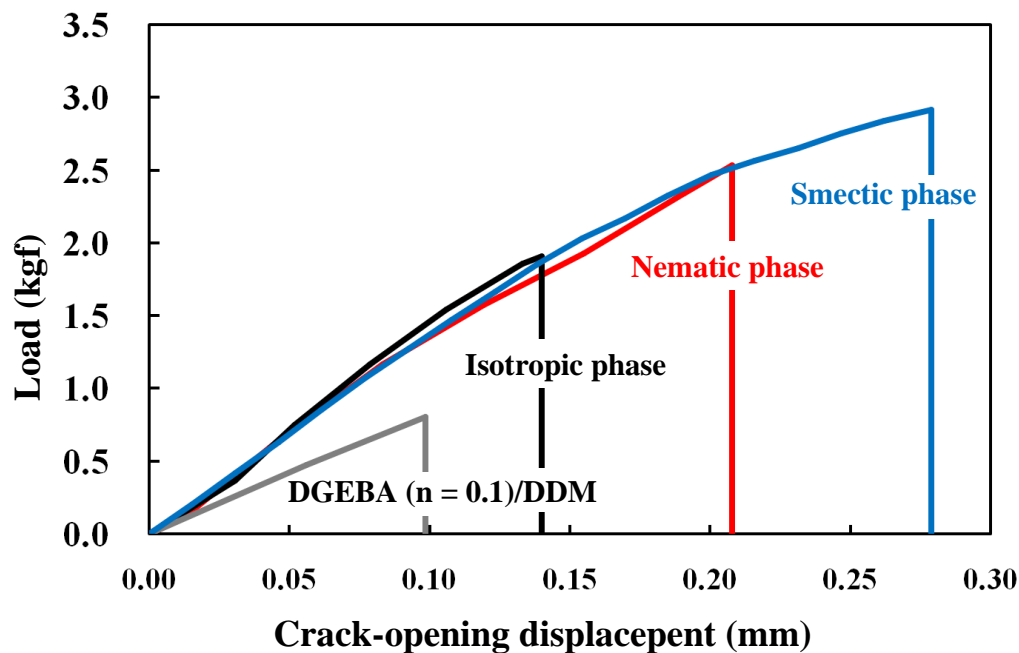


図 3.2.2.2.4-1 DGETP-Me/DDM 系硬化物の非磁場印加系の荷重-開口変位曲線

表 3.2.2.2.4-1 に破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic} を示す。また、表 3.2.2.2.4-2 に DGEBA 系、表 3.2.2.2.4-3、表 3.2.2.2.4-4、表 3.2.2.2.4-5 に DGETP-Me 系の詳細な試験結果を示す。その結果、DGETP-Me 系において、等方相硬化物では、 $J_{Ic}=0.61\text{kN/m}$ 、ネマチック相硬化物では $J_{Ic}=1.15\text{kN/m}$ 、スメクチック相硬化物では $J_{Ic}=1.60\text{kN/m}$ となった。また、DGEBA (n=0.1) 系では $J_{Ic}=0.38\text{kN/m}$ となった。DGEBA (n=0.1) 系と比較すると DGETP-Me 系は全系において高い強靱性を示した。

表 3. 2. 2. 2. 4-1 DGETP-Me/DDM 系硬化物の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

Sample size: $2.2 \times 4.4 \times 19.6 \text{ mm}^3$

Phase structure	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})	J_{Ic} (kJ/m)
•DGEBA/DDM systems		
Isotropic	0.63 ± 0.02	0.38 ± 0.02
•DGETP-Me/DDM systems		
Isotropic (240°C, 10min)	1.33 ± 0.03	0.61 ± 0.02
Nematic (170°C, 10min)	1.66 ± 0.03	1.15 ± 0.03
Smectic (160°C→120°C, 10min)	2.20 ± 0.06	1.60 ± 0.02

表 3. 2. 2. 2. 4-2 DGEBA (n=0.1)/DDM 系硬化物の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

Sample size: $2.2 \times 4.4 \times 19.6 \text{ mm}^3$

Sample	Crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)	f(a/w)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average		
1	2.78	2.76	2.77	4.63	4.66	4.64	4.64	2.36	2.41	2.37	2.38	0.753	3.722
2	3.03	3.02	3.03	4.53	4.56	4.61	4.57	2.40	2.42	2.43	2.42	0.514	4.890
3	2.74	2.76	2.75	4.62	4.63	4.65	4.63	2.39	2.42	2.38	2.40	0.804	3.679
4	2.65	2.65	2.65	4.50	4.48	4.51	4.50	2.46	2.42	2.39	2.42	0.568	3.621
5	2.73	2.72	2.73	4.39	4.38	4.38	4.38	2.13	2.12	2.13	2.13	0.536	4.109
6	3.01	2.99	3.00	4.27	4.33	4.34	4.31	2.20	2.10	2.11	2.14	0.264	5.720
7	2.82	2.81	2.82	4.45	4.45	4.45	4.45	2.18	2.18	2.17	2.18	0.544	4.297
8	2.71	2.69	2.70	4.40	4.42	4.41	4.41	2.23	2.24	2.24	2.24	0.593	3.956

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	0.642	○	0.63	0.02
2	0.581	×		
3	0.675	○		
4	0.486	×		
5	0.615	○		
6	0.430	×		
7	0.624	○		
8	0.618	○		

Sample	A (kgf·mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.092	1.873	0.404	○	0.38	0.02
2	0.061	1.542	0.321	×		
3	0.088	1.883	0.382	○		
4	0.054	1.847	0.237	×		
5	0.072	1.658	0.400	○		
6	0.038	1.313	0.265	×		
7	0.064	1.635	0.352	○		
8	0.072	1.710	0.369	○		

$K_{Ic} = 0.63 \pm 0.02 \text{ MN/m}^{3/2}$ $J_{Ic} = 0.38 \pm 0.02 \text{ kJ/m}$

表 3.2.2.2.4-3 DGETP-Me/DDM 系硬化物（等方相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

Sample size: $2.2 \times 4.4 \times 19.6 \text{ mm}^3$

Sample	Crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)	f(a/w)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average		
1	2.34	2.23	2.29	4.59	4.60	4.61	4.60	2.36	2.38	2.38	2.37	0.968	2.635
2	2.37	2.36	2.37	4.52	4.55	4.48	4.52	2.36	2.37	2.35	2.36	1.908	2.874
3	2.39	2.36	2.38	4.50	4.52	4.52	4.51	2.24	2.25	2.24	2.24	1.740	2.899
4	2.64	2.61	2.63	4.52	4.53	4.55	4.53	2.37	2.38	2.38	2.38	1.604	3.486
5	2.37	2.39	2.38	4.48	4.49	4.49	4.49	2.25	2.25	2.26	2.25	1.780	2.940
6	2.23	2.18	2.21	4.43	4.43	4.45	4.44	2.28	2.26	2.23	2.26	2.028	2.637
7	3.11	3.10	3.11	4.39	4.41	4.42	4.41	2.22	2.25	2.26	2.24	0.876	5.989
8	2.43	2.45	2.44	4.44	4.42	4.42	4.43	2.19	2.18	2.18	2.18	1.536	3.156

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	0.594	×	1.33	0.03
2	1.320	○		
3	1.279	×		
4	1.329	×		
5	1.333	○		
6	1.383	○		
7	1.379	×		
8	1.300	○		

Sample	A (kgf•mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.085	2.315	0.303	×	0.61	0.02
2	0.152	2.152	0.587	○		
3	0.122	2.138	0.498	×		
4	0.141	1.908	0.609	×		
5	0.144	2.107	0.595	○		
6	0.1666	2.232	0.648	○		
7	0.0925	1.302	0.621	×		
8	0.1338	1.987	0.605	○		

$K_{Ic} = 1.33 \pm 0.03 \text{ MN/m}^{3/2} \quad J_{Ic} = 0.61 \pm 0.02 \text{ kJ/m}$

表 3.2.2.2.4-4 DGETP-Me/DDM 系硬化物（ネマチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

Sample size: $2.2 \times 4.4 \times 19.6 \text{ mm}^3$

Sample	Crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)	f(a/w)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average		
1	2.21	2.09	2.15	3.92	3.94	3.91	3.92	1.81	1.82	1.77	1.80	0.33	3.121
2	2.43	2.41	2.42	4.65	4.62	4.61	4.63	2.10	2.08	2.04	2.07	0.78	2.869
3	1.63	1.65	1.64	3.81	3.78	3.80	3.80	1.89	1.90	1.87	1.89	1.97	2.169
4	1.91	1.92	1.92	4.30	4.28	4.26	4.28	1.89	1.93	1.92	1.91	2.33	2.268
5	2.34	2.30	2.32	4.21	4.22	4.19	4.21	2.08	2.11	2.11	2.10	1.70	3.159
6	2.42	2.43	2.43	4.42	4.40	4.38	4.40	2.18	2.21	2.20	2.20	1.85	3.283
7	2.40	2.40	2.40	4.37	4.36	4.36	4.36	2.26	2.25	2.24	2.25	1.90	3.312
8	2.26	2.27	2.27	4.46	4.45	4.44	4.45	2.23	2.21	2.22	2.22	2.27	2.740

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	0.404	×	1.66	0.03
2	0.595	×		
3	1.668	×		
4	1.703	○		
5	1.620	○		
6	1.636	○		
7	1.670	○		
8	1.627	×		

Sample	A (kgf•mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.096	1.773	0.589	×	1.15	0.03
2	0.168	2.207	0.720	×		
3	0.244	2.157	1.175	×		
4	0.261	2.365	1.131	○		
5	0.226	1.887	1.118	○		
6	0.2599	1.925	1.205	○		
7	0.2503	1.898	1.149	○		
8	0.2608	2.185	1.054	×		

$K_{Ic} = 1.66 \pm 0.03 \text{ MN/m}^{3/2} \quad J_{Ic} = 1.15 \pm 0.03 \text{ kJ/m}$

表 3.2.2.2.4-5 DGETP-Me/DDM 系硬化物（スメクチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

Sample size: $2.2 \times 4.4 \times 19.6 \text{ mm}^3$

Sample	Crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)	f(a/w)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average		
1	2.27	2.28	2.28	4.50	4.52	4.53	4.52	2.21	2.21	2.21	2.21	3.116	2.694
2	3.13	3.12	3.13	4.49	4.46	4.44	4.46	2.19	2.25	2.23	2.22	1.100	5.855
3	2.36	2.34	2.35	4.44	4.42	4.42	4.43	2.19	2.17	2.17	2.18	2.856	2.944
4	3.42	3.41	3.42	4.46	4.49	4.48	4.48	2.19	2.22	2.18	2.20	0.850	8.350
5	2.20	2.22	2.21	4.42	4.41	4.43	4.42	2.20	2.21	2.22	2.21	3.016	2.663
6	2.09	2.11	2.10	4.38	4.37	4.37	4.37	2.22	2.21	2.23	2.22	3.368	2.503
7	2.34	2.33	2.34	4.44	4.46	4.43	4.44	2.25	2.24	2.22	2.24	2.400	2.892

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	2.158	○	2.20	0.06
2	1.676	×		
3	2.262	○		
4	1.861	×		
5	2.133	○		
6	2.264	○		
7	1.807	×		

Sample	A (kgf·mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.4085	2.242	1.616	○	1.60	0.02
2	0.2264	1.338	1.491	×		
3	0.3698	2.077	1.603	○		
4	0.1776	1.062	1.493	×		
5	0.3934	2.210	1.579	○		
6	0.4171	2.273	1.620	○		
7	0.3675	2.108	1.527	×		

$K_{Ic} = 2.20 \pm 0.06 \text{ MN/m}^{3/2}$ $J_{Ic} = 1.60 \pm 0.02 \text{ kJ/m}$

詳細な破壊機構について検討するため、DGETP-Me 系における破断面の偏光顕微 IR 測定を行った（図 3.2.2.2.4-2、図 3.2.2.2.4-3）。その結果、全系において破断面付近にメソゲン基が、亀裂の進展方向と直交方向に配列している様子が観察された。これは、骨格中に含まれる剛直なメソゲン基が亀裂の進展に伴い、直交方向に再配向し、亀裂の進展を阻害することで、より高い強靱性を示したものと考えられる。

・Isotropic phase

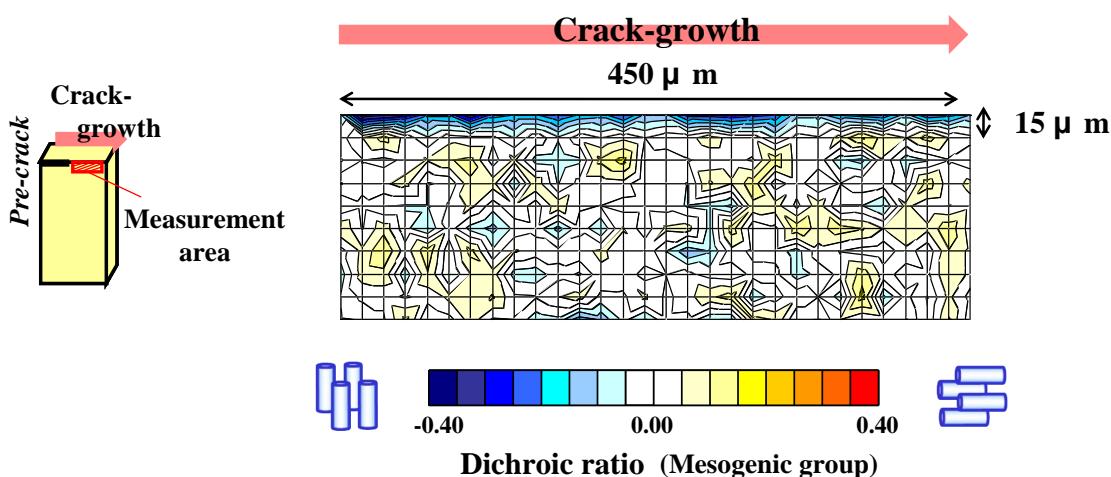


図 3.2.2.2.4-2 DGETP-Me/DDM 系硬化物（等方相）の二色比マップ

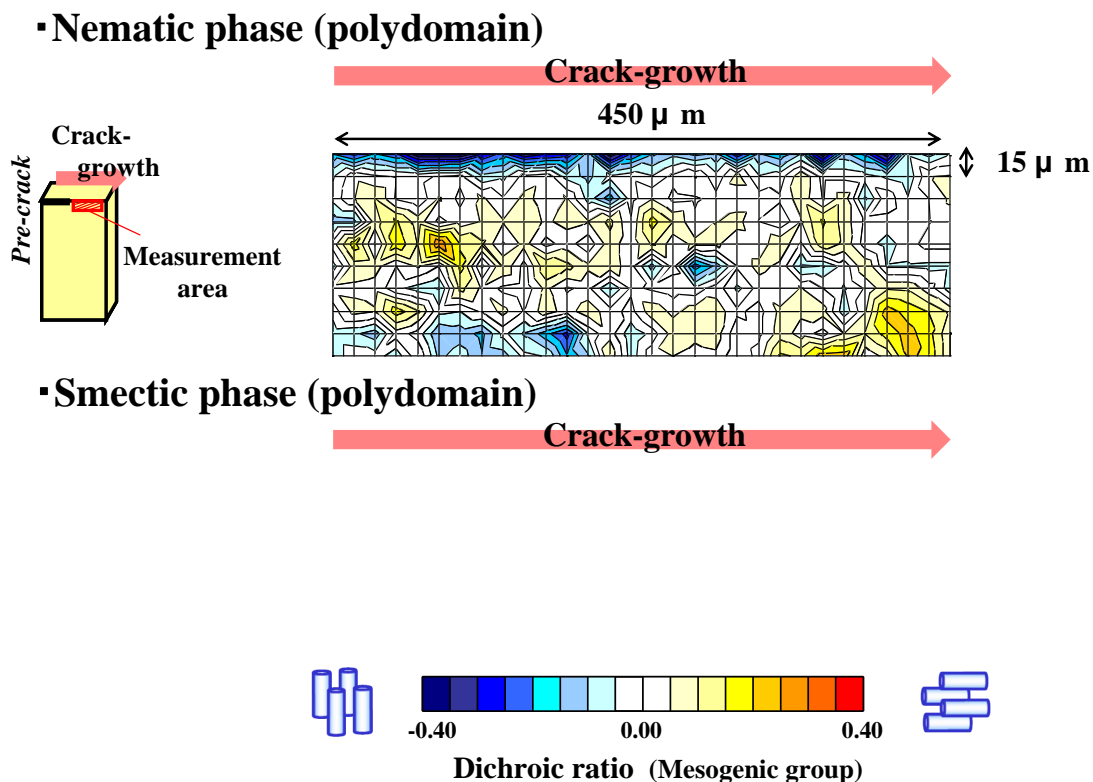
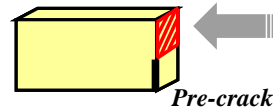


図 3.2.2.2.4-3 DGETP-Me/DDM 系硬化物(ネマチック相、スメクチック相ポリドメイン)の二色比マップ

また、DGETP-Me 系において 3 系を比較すると等方相硬化物よりネマチック相硬化物の方が、さらに、ネマチック相硬化物よりもスメクチック相硬化物の方が高い強靱性を示した。破断面の SEM 観察を行った結果、等方相に比べ、ネマチック相、スメクチック相では、大きく塑性変形している様子が観察された (図 3.2.2.2.4-4)。さらに、レーザー顕微鏡観察により得られた粗さ曲線から算術平均粗さ Ra を算出した結果、等方相に比べ、ネマチック相、スメクチック相では大きな値を示し、SEM 観察結果と同様の傾向を示した (図 3.2.2.2.4-5)。

•Non-magnetic field



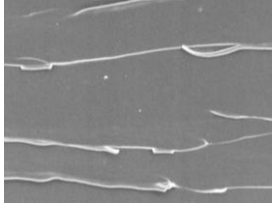
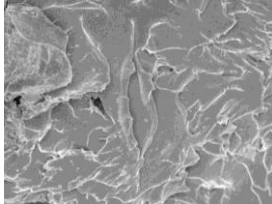
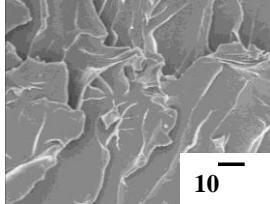
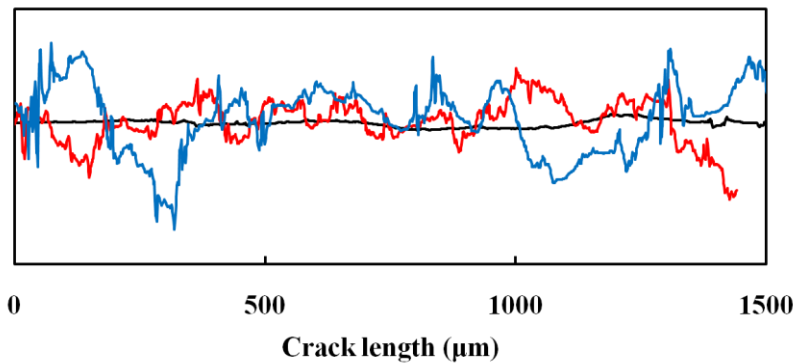
Phase structure	Isotropic	Nematic	Smectic
J_{Ic} (kN/m)	0.61 ± 0.02	1.15 ± 0.03	1.60 ± 0.02
Fracture surface ($\times 1500$)			

図 3. 2. 2. 2. 4-4 DGETP-Me/DDM 系硬化物の破断面 SEM 観察 (磁場印加なし)



	Isotropic	Nematic	Smectic
Ra (μm)	1.8 ± 0.23	12.4 ± 0.82	18.4 ± 0.79

図 3. 2. 2. 2. 4-5 各液晶相のレーザー顕微鏡観察により得られた粗さ曲線から得られた算術平均粗さ Ra

これらのことから、液晶相ではメソゲン基がスタッキングし、ドメインを形成することで変形能力が増大し、より破壊により大きなエネルギーが必要となるためだと考えられる。さらに、配列性が高く、メソゲン基間の相互作用が大きいスメクチック相を形成することで、さらに、亀裂の進行を阻害しやすくなり、高い強靭性を示したと考えられる。これらの結果から、配列性を向上させることで、より高い強靭性を示すことが分かった。

さらに、磁場印加系についての検討を行った結果、ネマチック相 (図 3.2.2.2.4-6、表 3.2.2.2.4-6、表 3.2.2.2.4-7、表 3.2.2.2.4-8)、

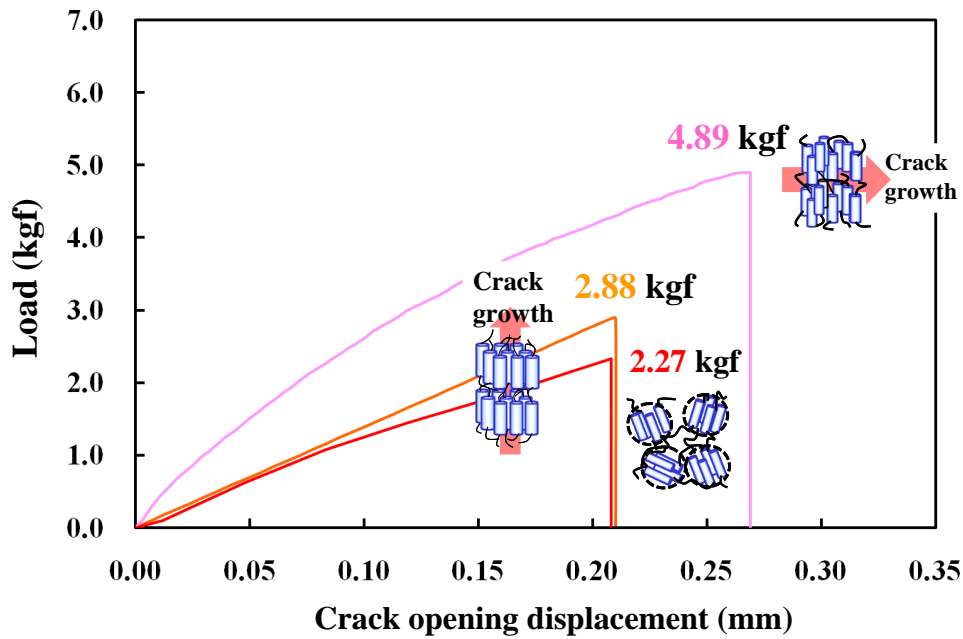


図 3. 2. 2. 2. 4-6 DGETP-Me/DDM 系硬化物（ネマチック相）の破壊靱性測定

表 3. 2. 2. 2. 4-6 DGETP-Me/DDM 系硬化物（ネマチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

▪ **Nematic phase**

Sample size: 2.2 mm × 4.4 mm × 19.6 mm

Phase structure	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})	J_{Ic} (kJ/m)
Polydomain	1.64 ± 0.02	1.14 ± 0.06
Parallel	1.73 ± 0.10	1.18 ± 0.06
Perpendicular	2.96 ± 0.07	2.83 ± 0.09

表 3.2.2.2.4-7 DGETP-Me/DDM 系硬化物（ネマチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

▪ Parallel

Sample size : 2.2 mm × 4.4 mm × 19.6 mm

Sample	Pre-crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average	
1	2.03	2.02	2.03	4.42	4.42	4.43	4.42	2.21	2.22	2.20	2.21	2.880
2	2.00	1.99	2.00	4.43	4.42	4.41	4.42	2.22	2.21	2.22	2.22	2.976
3	1.97	1.97	1.97	4.38	4.37	4.36	4.37	2.17	2.18	2.18	2.18	3.508
4	1.98	1.97	1.98	4.40	4.38	4.37	4.38	2.23	2.20	2.20	2.21	2.588
5	3.00	2.98	2.99	4.40	4.39	4.39	4.39	2.19	2.22	2.20	2.20	0.586

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	1.787	○	1.73	0.10
2	1.808	○		
3	2.204	×		
4	1.593	○		
5	0.838	×		

Sample	A (kgf·mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.320	2.398	1.183	○	1.18	0.06
2	0.304	2.425	1.108	○		
3	0.383	2.400	1.437	×		
5	0.342	2.408	1.259	○		
6	0.187	1.403	1.185	×		

$$K_{Ic} = 1.73 \pm 0.10 \text{ MN/m}^{3/2} \quad J_{Ic} = 1.18 \pm 0.06 \text{ kJ/m}$$

表 3.2.2.2.4-8 DGETP-Me/DDM 系硬化物（ネマチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

▪ Perpendicular

Sample size : 2.2 mm × 4.4 mm × 19.6 mm

Sample	Pre-crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average	
1	3.09	3.08	3.09	4.43	4.43	4.41	4.42	2.18	2.20	2.20	2.19	1.592
2	2.19	2.17	2.18	4.38	4.39	4.38	4.38	2.18	2.20	2.19	2.19	4.223
3	2.38	2.37	2.38	4.40	4.38	4.38	4.39	2.18	2.17	2.18	2.18	3.435
4	1.98	1.99	1.99	4.41	4.40	4.42	4.41	2.20	2.21	2.21	2.21	4.892
5	1.92	1.91	1.92	4.43	4.42	4.42	4.42	2.23	2.21	2.22	2.22	7.476

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	2.458	×	2.96	0.07
2	3.026	○		
3	2.858	○		
4	2.985	○		
5	4.294	×		

Sample	A (kgf·mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.207	1.338	1.382	×	2.83	0.09
2	0.714	2.203	2.900	○		
3	0.603	2.012	2.699	○		
4	0.786	2.425	2.879	○		
5	2.557	2.508	9.000	×		

$$K_{Ic} = 2.96 \pm 0.07 \text{ MN/m}^{3/2} \quad J_{Ic} = 2.83 \pm 0.09 \text{ kJ/m}$$

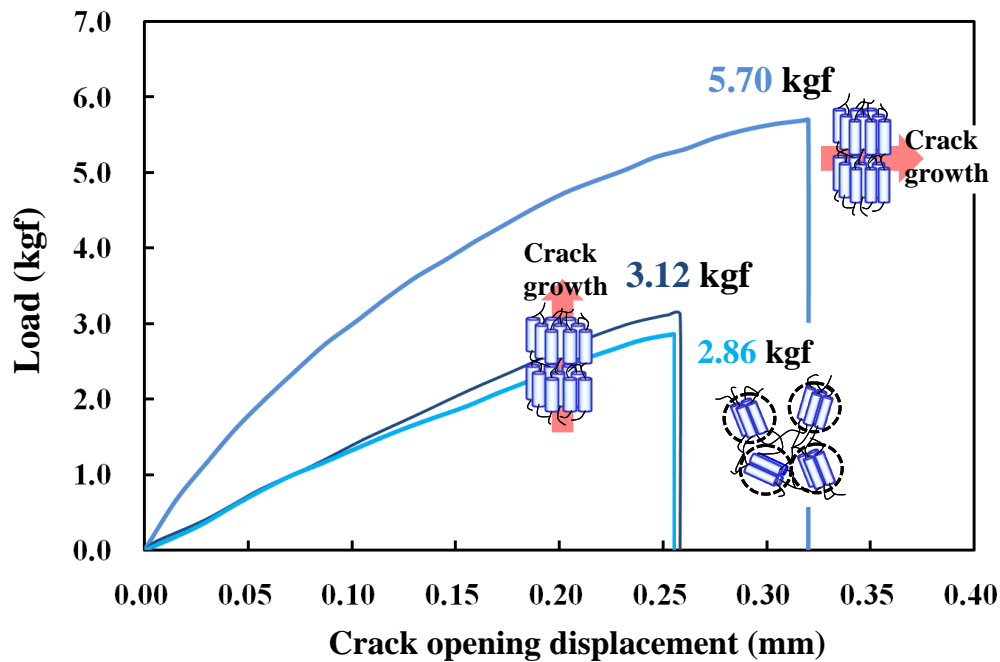


図 3. 2. 2. 2. 4-7 DGETP-Me/DDM 系硬化物（スメクチック相）の破壊靱性測定

表 3. 2. 2. 2. 4-9 DGETP-Me/DDM 系硬化物（スメクチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

▪ Smectic phase

Sample size: 2.2 mm × 4.4 mm × 19.6 mm

Phase structure	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})	J_{Ic} (kJ/m)
Polydomain	2.20 ± 0.06	1.60 ± 0.02
Parallel	2.39 ± 0.09	1.64 ± 0.06
Perpendicular	3.64 ± 0.24	3.62 ± 0.09

表 3.2.2.2.4-10 DGETP-Me/DDM 系硬化物（スメクチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

▪ Parallel

Sample size : 2.2 mm × 4.4 mm × 19.6 mm

Sample	Pre-crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average	
1	1.49	1.49	1.49	4.41	4.39	4.41	4.40	2.21	2.23	2.23	2.22	3.992
2	2.04	2.03	2.04	4.39	4.41	4.40	4.40	2.18	2.21	2.20	2.20	3.828
3	2.20	2.23	2.22	4.39	4.42	4.41	4.41	2.18	2.19	2.17	2.18	3.120
4	1.98	1.97	1.98	4.42	4.41	4.38	4.40	2.20	2.18	2.17	2.18	4.020
5	2.00	1.99	2.00	4.41	4.41	4.38	4.40	2.21	2.22	2.22	2.22	4.036
6	1.97	1.97	1.97	4.40	4.42	4.42	4.41	2.22	2.23	2.20	2.22	3.816

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	1.780	×	2.39	0.09
2	2.443	○		
3	2.266	○		
4	2.473	○		
5	2.484	○		
6	2.290	○		

Sample	A (kgf•mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.403	2.913	1.219	×	1.64	0.06
2	0.426	2.365	1.607	○		
3	0.398	2.192	1.633	○		
4	0.443	2.428	1.638	○		
5	0.476	2.405	1.750	○		
6	0.438	2.443	1.585	○		

$K_{Ic} = 2.39 \pm 0.09 \text{ MN/m}^{3/2} \quad J_{Ic} = 1.64 \pm 0.06 \text{ kJ/m}$

表 3.2.2.2.4-11 DGETP-Me/DDM 系硬化物（スメクチック相）の破壊靱性値 K_{Ic} 及び弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

▪ Perpendicular

Sample size : 2.2 mm × 4.4 mm × 19.6 mm

Sample	Pre-crack (mm)			Width (mm)				Thickness (mm)				Load (kgf)
	a ₁	a ₂	Average	W ₁	W ₂	W ₃	Average	B ₁	B ₂	B ₃	Average	
1	2.15	2.15	2.15	4.39	4.41	4.39	4.40	2.22	2.23	2.21	2.22	5.696
2	2.25	2.26	2.26	4.42	4.42	4.41	4.42	2.22	2.23	2.20	2.22	4.552
3	2.53	2.55	2.54	4.40	4.42	4.39	4.40	2.20	2.20	2.18	2.19	3.768
4	2.07	2.09	2.08	4.41	4.40	4.41	4.41	2.22	2.21	2.22	2.22	5.856
5	2.05	2.04	2.05	4.43	4.42	4.43	4.43	2.20	2.19	2.18	2.19	5.988
6	2.39	2.40	2.40	4.40	4.41	4.41	4.41	2.20	2.22	2.20	2.21	4.132

Sample	K_{Ic} (MN/m ^{3/2})			
	Adoption	Average	SD	
1	3.904	○	3.64	0.24
2	3.323	○		
3	3.506	×		
4	3.802	○		
5	3.792	○		
6	3.392	○		

Sample	A (kgf•mm)	b ₀ (mm)	J_{Ic} (kJ/m)			
			Adoption	Average	SD	
1	0.918	2.247	3.608	○	3.62	0.09
2	0.893	2.162	3.653	○		
3	0.527	1.863	2.527	×		
4	0.983	2.327	3.736	○		
5	0.922	2.382	3.465	○		
6	0.825	2.012	3.643	○		

$K_{Ic} = 3.64 \pm 0.24 \text{ MN/m}^{3/2} \quad J_{Ic} = 3.62 \pm 0.09 \text{ kJ/m}$

共に、亀裂の進展方向と平行方向に分子が配列した系では、ポリドメイン系とほぼ同じ結果を示したのに対し、直交方向に分子が配列した系では、最大荷重、開口変位共に大幅に向上し、算出された J_{Ic} も非常に高い値を示した（表 3.2.2.2.4-12）。

表 3.2.2.2.4-12 DGETP-Me/DDM 系硬化物の弾塑性破壊靱性値 J_{Ic}

Sample size: 2.2 mm × 4.4 mm × 19.6 mm

Phase structure	Elastic-plastic fracture toughness, J_{Ic} (kN/m)		
	0T	1T	
		Parallel	Perpendicular
Isotropic	0.61 ± 0.02	—	—
Nematic	1.15 ± 0.03	1.18 ± 0.06	2.83 ± 0.09
Smectic	1.60 ± 0.02	1.64 ± 0.06	3.62 ± 0.09

試験後の破断面の SEM 観察を行った結果、ネマチック相、スメクチック相共に、亀裂の進展と平行方向に分子が配列した系では、微小な変形領域が観察された。これに対し、直行方向に配列した系では、大規模に塑性変形している様子が観察された(図 3.2.2.2.4-8)。

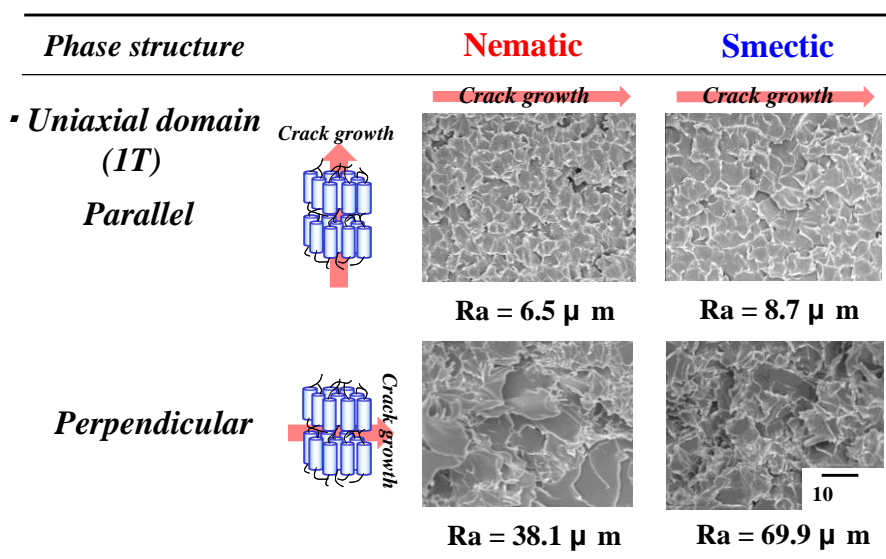
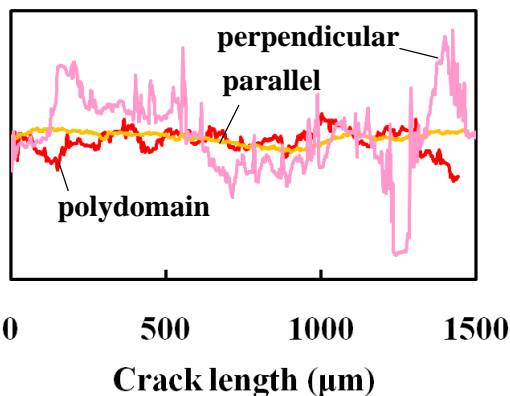


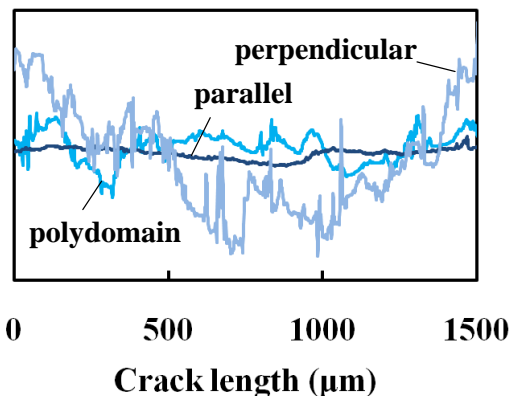
図 3.2.2.2.4-8 DGETP-Me/DDM 系硬化物の破断面 SEM 観察および算術平均粗さ Ra (1T 磁場印加)

Ra の算出を行った結果、直交方向の系において非常に高い値を示し、 J_{Ic} および SEM 観察結果と同様の傾向を示した(図 3.2.2.2.4-9)。

▪ **Nematic phase**



▪ **Smectic phase**



Ra (μ m)	Nematic	Smectic
Parallel	6.5 ± 0.33	8.7 ± 0.36
Perpendicular	38.1 ± 2.1	69.9 ± 1.8

図 3. 2. 2. 2. 4-9 DGETP-Me/DDM 系硬化物の算術平均粗さ曲線 (1T 磁場印加)

これらのことから、亀裂の進展方向に沿って分子が配列した系では、メソゲン基の剛直性が十分に発揮出来ず、さらに、変形能力も小さくなることで、低い J_{Ic} を示したのに対し、直交方向に配列した系では、メソゲン基の剛直性によって、亀裂の進展が阻害され、さらに、高い変形能力を持つことで高い J_{Ic} を示したと考えられる。また、ポリドメイン系と同様に、より規則性の高いスメクチック相を形成することで、破壊靱性はさらに向上した。

また、平行方向において測定を行ったスメクチック相モノドメイン硬化物のレーザー顕微鏡観察によって得られた粗さ曲線を見ると、変形領域の幅は $2\sim 5\mu\text{m}$ となっており、ポリドメイン系のドメイン径 $15\sim 30\mu\text{m}$ に比べても非常に小さい値を示した(図 3.2.2.2.4-10)。これに対し、直交方向では、非常に大きな幅で変形しており、これらのことから、直交方向では、ポリドメイン系と同様にメソゲン基の剛直性によって、亀裂がドメインを迂回する現象が生じているのに対し、平行方向では、メソゲン基の剛直性が発揮できず、亀裂がドメイン内を進展したという可能性が示唆された。

Roughness curve (Smectic, parallel)

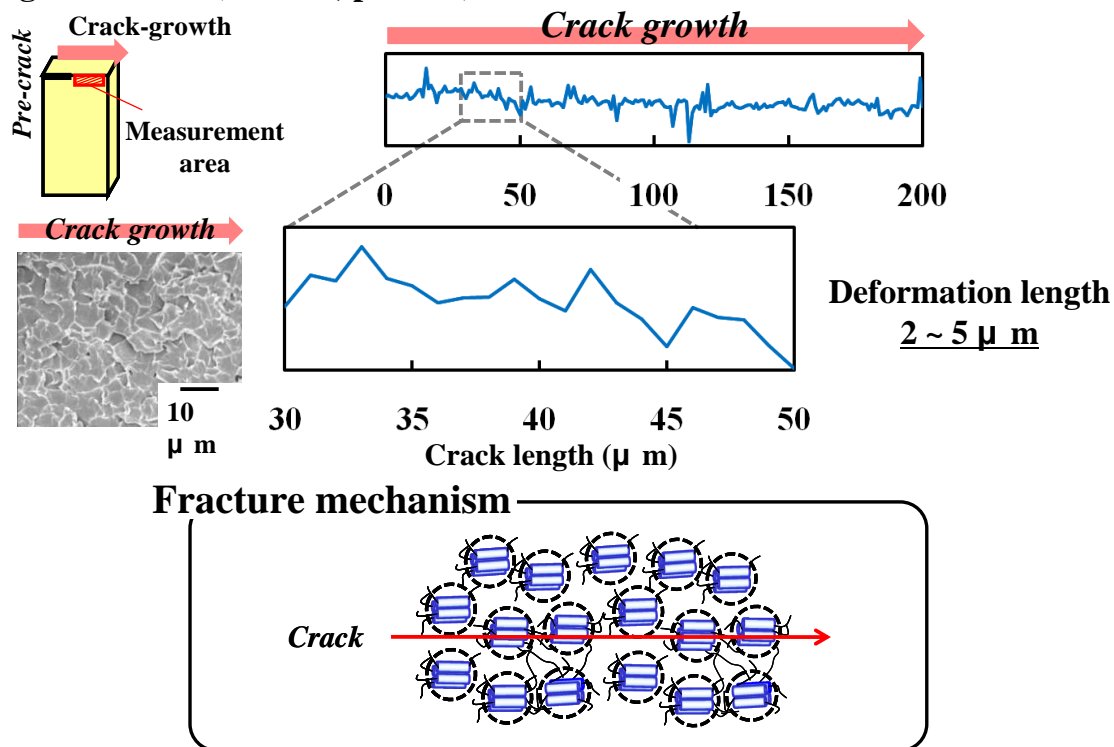


図 3.2.2.2.4-10 DGETP-Me/DDM 系硬化物（スメクチック相）の破壊機構（1T 磁場印加）

3.2.2.2.5 結論

温度条件によって、複数の液晶相を示す DGETP-Me を磁場印加なし、磁場印加条件下で硬化した結果、等方相硬化物、さらに、ネマチック相、スメクチック相を形成したポリドメイン、一軸配向硬化物が得られた。これらの硬化物の破壊靱性についての検討を行った結果、亀裂の進展方向に直交方向に分子が配列した系において優れた破壊靱性を示し、さらに、破断面の観察からは、直交方向では、ポリドメイン系と同様にメソゲン基の剛直性によって、亀裂がドメインを迂回する現象が生じているのに対し、平行方向では、メソゲン基の剛直性が発揮できず、亀裂がドメイン内を進展したという可能性が示唆された。

3.2.2.3 DGETP-Me/BN コンポジット系の特性における磁場配向の影響

達成状況

前章では、様々な温度条件下で、磁場を印加しながら硬化を行い、複数の液晶相構造を形成したモノドメイン硬化物を調製し、その熱的、力学的性質およびその異方性における液晶相構造の影響について検討した。

本研究では、先にも述べた磁場による分子鎖の配向制御によって熱伝導性に優れたマトリクス樹脂を調製するとともに、熱伝導性フィラーを併用することで液晶ドメインの形成によるフィラーの分散性の制御を同時に行い、高熱伝導材料の調製を試みた。

3.2.2.2 の結果を考慮し、磁場印加条件下においてコンポジットの調製を行った結果、メソゲン基、BN フィラー共に磁場印加方向に配列したコンポジットが得られた。しかしながら、その配向度は、フィラー充填量の増加に伴う粘度の上昇により低下する傾向を示し、大幅な熱伝導性の向上は見られなかった。

3.2.2.3.1 実験

3.2.2.3.1.1 試薬

表 3.2.2.3.1.1-1 に用いた試薬を示す。

- ・ 3-メチルターフェニル DGE

(以下 DGETP-Me, 神戸天然物化学(株)製, Mw = 388, C 178 SmA 205 N 227 I)

- ・ ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

(以下 DGEBA, jER828, ジャパンエポキシレジン(株)製, Mw = 370)

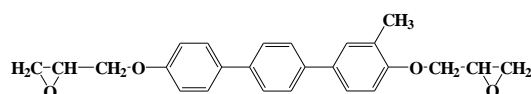
- ・ ジアミノジフェニルメタン

(以下 DDM, 東京化成工業(株)製, Mw = 198, m.p. = 92°C, 純度 98%)

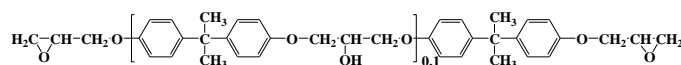
表 3.2.2.3.1.1-1 合成に用いたエポキシ樹脂と硬化剤の化学構造

Epoxy resin

- ・ 3-Methyl-terphenyl DGE (DGETP-Me, C 181 SmA 206 N 227 I)

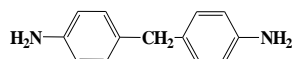


- ・ Bisphenol A DGE (DGEBA, n = 0.1)



Curing agent

- ・ 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DDM, m.p. = 92°C)



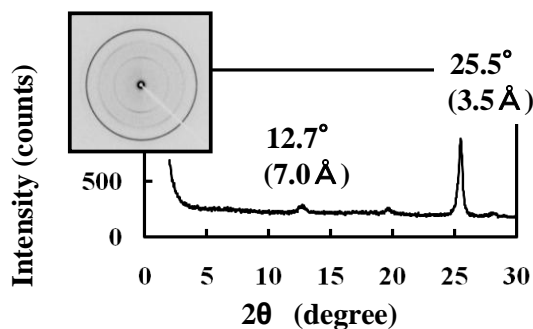
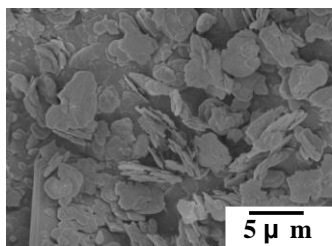
なお、DGETP-Me は、クロロホルム（和光純薬工業(株)社製，和光一級，純度 99.0%，b.p. = 62°C）を溶媒として再結晶、精製し用いた。

図 3.2.2.3.1.1-1 にコンポジットの調製に用いた熱伝導性フィラーを示す。

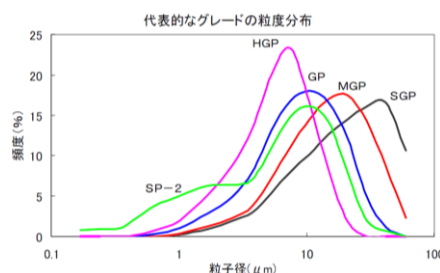
- ・ 鱗片状窒化ホウ素（以下 BN，電気化学工業(株)製，デンカボロンナイトライド（HGP））

平均粒径 $5.5 \mu\text{m}$, 熱伝導率 $40\sim 80\text{W/m}\cdot\text{K}$ (長軸方向), $2\sim 4\text{W/m}\cdot\text{K}$ (短軸方向))

Boron nitride (BN, HGP)



Mean diameter : $5.5 \mu\text{m}$
Density : 2.27g/cm^3
Thermal conductivity : $40 \sim 80 \text{W/m}\cdot\text{K}$
(Long axis direction)



provided by DENKA Co. Ltd.

図 3.2.2.3.1.1-1 検討に用いた熱伝導フィラー (BN) の物性

3.2.2.3.1.2 試料の調製

3.2.2.3.1.2.1 3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化物の調製

DGETP-Me 2.0g ($5.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を乳鉢でよくすり潰し、 220°C に設定したホットプレート上のアルミカップ ($2.5 \times 2.5 \times 1.0 \text{cm}^3$) 内で完全に熔融させた。これを 240 、 170 、 160°C に設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め熔融させた化学当量の DDM 0.52g ($2.6 \times 10^{-3} \text{mol}$) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240°C 、 170°C 、 120°C の恒温槽中で 10 分間硬化させた。この硬化条件を 3.2.2.3.1.2.2 の条件と併せて、表 3.2.2.3.1.2.1-1 に示す。

3.2.2.3.1.2.2 3-メチルターフェニル DGE/DDM 磁場印加硬化物の調製

DGETP-Me 2.0g ($5.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を乳鉢でよくすり潰し、 220°C に設定したホットプレート上のアルミカップ ($2.5 \times 2.5 \times 1.0 \text{cm}^3$) 内で完全に熔融させた。これを 240 、 170 、 160°C に設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め熔融させた化学当量の DDM 0.52g ($2.6 \times 10^{-3} \text{mol}$) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240 、 170 、 120°C に設定した磁場印加装置内で 10 分間硬化させた。また、磁場印加装置は以下の装置を用い、条件は電流 22A、電圧 50.71V とし、磁場強度が 1T となるように設定した。この硬化条件を 3.2.2.3.1.2.1 の条件と併せて、表 3.2.2.3.1.2.1-1 に示す。

- ・電磁石 TMD-120-100W (東洋磁気工業(株)製)
- ・直流安定化電源 PAD-72-30LA (菊水電子工業(株)製)
- ・温調機温度コントローラー SOL1-100 (八光電機製作所製)

表 3.2.2.3.1.2.1-1 DGETP-Me/DDM 系の磁場有り無しでの硬化条件

Melting	Mixing	Curing
220°C, 5 min	240°C, 1 min	240°C, 10 min
	170°C, 1 min	170°C, 10 min
	160°C, 1 min	120°C, 10 min

On Hot plate	In Oven
or	
Under a magnetic field (1T)	

3.2.2.3.1.2.3 3-メチルターフェニル DGE/DDM/BN コンポジットの調製

DGETP-Me 0.8g (2.1×10^{-3} mol) および各充填量の BN フィラーに溶媒としてメタノールを少量加え、スラリー状の混合物を調製した。これを、自転・公転型コンディショニングミキサー（あわとり錬太郎、AR-250、THINKY(株)製）を用いて 5 分間混練し、50°C に設定した減圧恒温槽内で 30 分間、減圧乾燥した。得られた混合粉末を、アルミカップ ($2.0 \times 2.0 \times 1.5 \text{mm}^3$) に入れ、230°C のホットプレート上で 5 分間熔融、混合した。これを、160°C に設定したホットプレート上に移し、予め熔融させた化学当量の DDM 0.2g (1.0×10^{-3} mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、120°C の恒温槽内で 30 分間硬化させた。各充填量系の混合割合を表 3.2.2.3.1.2.3-1 に、硬化条件を 3.2.2.3.1.2.4 の条件と併せて表 3.2.2.3.1.2.3-2 に示す。

表 3. 2. 2. 3. 1. 2. 3-1 DGETP-Me もしくは DGEBADDM/BN の混合比率および硬化条件

•DGETP-Me system

BN contents	10 wt%	20 wt%	30 wt%
DGETP-Me	0.80 g	0.80 g	0.80 g
DDM	0.20 g	0.20 g	0.20 g
BN filler	0.11 g	0.25 g	0.43 g

•DGEBA system

BN contents	10 wt%
DGEBA(n=0.1)	0.80 g
DDM	0.21 g
BN filler	0.11 g

表 3. 2. 2. 3. 1. 2. 3-2 DGETP-Me/DDM/BN 系の磁場有り無しでの硬化条件

•DGETP-Me system

Melting	Mixing	Curing
250°C, 5 min	250°C, 1 min	250°C, 10 min
230°C, 1 min	170°C, 1 min	120°C, 10 min

On Hot plate

In Oven

or

Under a magnetic field(1T)

3. 2. 2. 3. 1. 2. 4 3-メチルターフェニル DGE/DDM/BN 磁場印加コンポジットの調製

DGETP-Me 0.8g (2.1×10^{-3} mol) および各充填量の BN フィラーに溶媒としてメタノールを少量加え、スラリー状の混合物を調製した。これを、自転・公転型コンディショニングミキサー（あわとり 錬太郎、AR-250、THINKY(株)製）を用いて 5 分間混練し、50°C に設定した減圧恒温槽内で 30 分間、減圧乾燥した。得られた混合粉末を、アルミカップ ($2.0 \times 2.0 \times 1.5 \text{mm}^3$) に入れ、230°C のホットプレート上で 5 分間熔融、混合した。これを、160°C に設定したホットプレート上に移し、予め熔融させた化学当量の DDM 0.2g (1.0×10^{-3} mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、120°C に設定した磁場印加装置内で 30 分間硬化さ

せた。各充填量系の混合割合を表 3.2.2.3.1.2.3-1 に、硬化条件を 3.2.2.3.1.2.3 の条件と併せて表 3.2.2.3.1.2.3-2 に示す。

3.2.2.3.1.2.5 ビスフェノール A DGE/DDM/BN 磁場印加コンポジットの調製

DGEBA 0.8g (2.2×10^{-3} mol) および硬化物全体の 10wt% にあたる 0.11g の BN フィラーを 80°C のホットプレート上で混合し、予め溶解させた化学当量の DDM 0.21g (1.1×10^{-3} mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、1T の磁場印加装置内で 80°C, 2 時間、180°C, 2 時間硬化させた。この硬化条件を表 3.2.2.3.1.2.5-1 に示す。

表 3.2.2.3.1.2.5-1 DGEBA/DDM/BN 系の 1T 磁場印加下での硬化条件

・DGEBA system

Mixing	Curing
80°C, 1 min	80°C, 120 min and 180°C, 120 min
On Hot plate	Under a magnetic field(1T)

3.2.2.3.1.3 測定

3.2.2.3.1.3.1 レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定

硬化物の熱拡散率は ASTM E1461 に従い、レーザーフラッシュ法により測定した。これらのサンプルは、熱拡散率測定にはレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC-7000 ULVAC-RIKO(株)製) を用いた。

測定条件：サンプルサイズ 直径 10mm、厚さ 500 μ m、レーザー照射波長 694.3nm
パルス幅 1ms、常温測定

なお、測定する際のレーザー照射に伴う露光漏れをなくすため、両面にカーボンスプレー (グラフィイトコート、日本船舶(有)) を噴霧し、室温で乾燥させた。

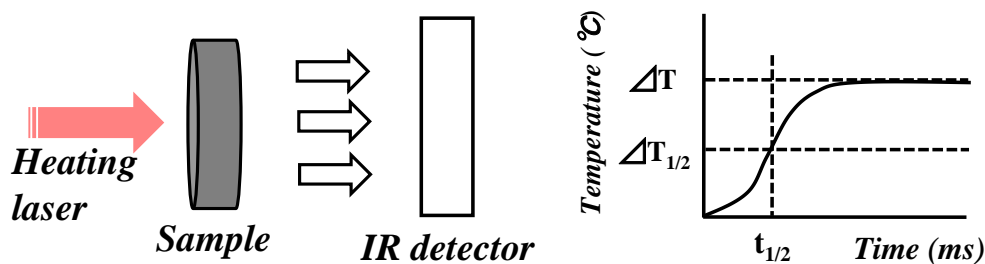
熱拡散率は以下の式を用いて求めた (図 3.2.2.3.1.3.1-1)。

$$\alpha = 0.1388 \cdot l^2/t_{1/2}$$

α : 熱拡散率 (cm^2/s)

$t_{1/2}$: 試料表面の温度変化が半分に至るまでの時間 (ハーフタイム)(ms)

l : 試料厚み(mm)



Thermal diffusivity

$$\alpha = 0.1388 \cdot \frac{l^2}{t_{1/2}}$$

l : Sample thickness (mm)
 $t_{1/2}$: Half time (ms)

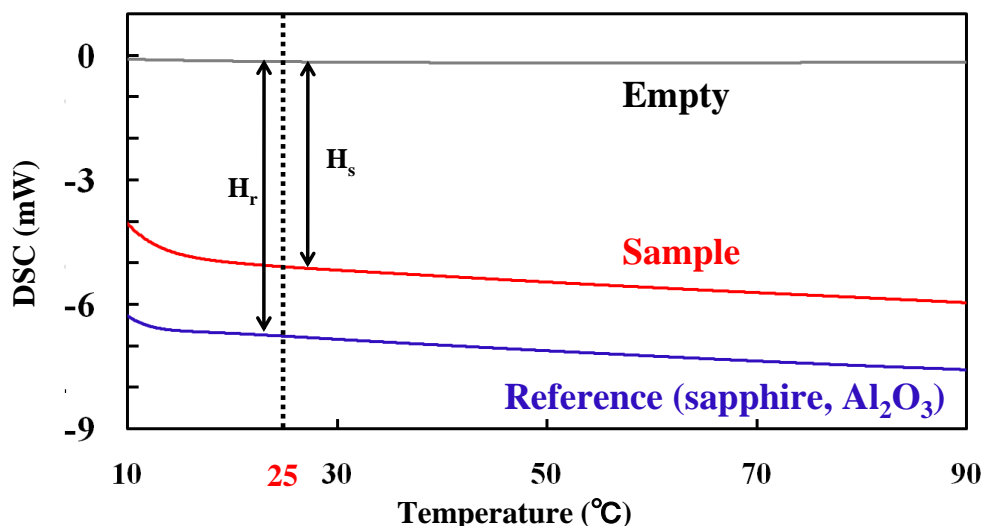
図 3.2.2.3.1.3.1-1 レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定

3.2.2.3.1.3.2 DSC 法による比熱の測定

硬化物の比熱は JIS K7123 に従い、DSC 法により測定した。測定は、示差走査熱量測定装置 (DSC7200、セイコー電子工業(株)製) を用いて行った。バルク状硬化物、約 30mg を開放型アルミパンに入れたものを測定試料とした。

測定条件：測定温度範囲 25~100°C、昇温速度 5°C/min

空容器、基準物質 (サファイア Al_2O_3)、試料の DSC 測定を行い、得られた DSC 曲線を用いて、以下の式から室温での比熱を算出した (図 3.2.2.3.1.3.2-1)。



$$C_{ps} = \frac{H_s}{H_r} \cdot \frac{M_r}{M_s} \cdot C_{pr}$$

C_{ps} : Specific heat capacity of sample
 C_{pr} : Specific heat capacity of reference (sapphire, Al_2O_3)
 M_s : Weight of sample (g)
 M_r : Weight of reference (sapphire, Al_2O_3) (g)

図 3.2.2.3.1.3.2-1 DSC 法による比熱測定方法

$$C_{ps} = (H_s/H_r) \cdot (M_r/M_s) \cdot C_{pr}$$

C_{ps} : 試料の比熱 (J/g · K)

C_{pr} : 基準物質の比熱 (J/g · K)

H_s : 空容器と試料の DSC 曲線の差 (mK)

H_r : 空容器と基準物質の DSC 曲線の差 (mK)

M_s : 試料の質量 (g)

M_r : 基準物質の質量 (g)

3.2.2.3.1.3.3 ピクノメーター法による密度測定

硬化物の密度測定は JIS K7112 に従い、ピクノメーター法により行い、ピクノメーター (容積 25ml) を用いた。

測定条件 : 試料質量約 1g、浸漬溶液 蒸留水、測定温度 20°C

密度の算出には以下の式を用いた。

$$\rho_s = (\rho_1 \times m_s) / (m_1 - m_2)$$

ρ_s : 試料の密度 (g/cm³)、

ρ_1 : 浸漬溶液 (蒸留水、20°C) の密度 (g/cm³) = 0.998g/cm³

m_s : 試料の質量 (g)、 m_1 : 浸漬溶液を満たしたピクノメーターの質量 (g)

m_2 : 試料を入れた状態で浸漬溶液を満たしたピクノメーターの質量 (g)

3.2.2.3.1.3.4 熱伝導率の算出

熱伝導率は、熱拡散率、比熱容量及び密度の積から算出した。これらの値は、それぞれ 2.4.7.~9.で測定した値を用いた。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

λ : 熱伝導率 (W/m · K)

α : 熱拡散率 (cm²/s)

C_p : 比熱 (J/g · K)

ρ : 密度 (g/cm³)

3.2.2.3.1.3.5 偏光顕微 IR 測定及び二色比マップの作製

得られたポリドメイン硬化物のドメイン径の測定は、偏光顕微鏡 IR 測定により行った。

測定には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR SPECTRUM ONE, PERKIN ELMER 社製) を用い、マッピングは Auto image (同社製) を用いた。

測定条件：試料厚み 20 μm 、測定範囲 4000 \sim 700 cm^{-1} 、分解能 8 cm^{-1} 、積算回数 32 回
 アパーチャー 15 \times 15 μm^2

図 3.2.2.3.1.3.5-1 に測定方法及び二色比 (R) の算出式を示した。測定試料に対し、任意の方向を平行と定義し、平行の偏光 IR ($A_{//}$) とそれに直行する偏光 IR (A_{\perp}) の各吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルの 1600 cm^{-1} 付近のベンゼン環の二重結合に起因する吸収強度から、測定領域の二色比 (R) を以下の式により算出した。

$$R = \frac{(A_{//} - A_{\perp})}{(A_{//} + A_{\perp})}$$

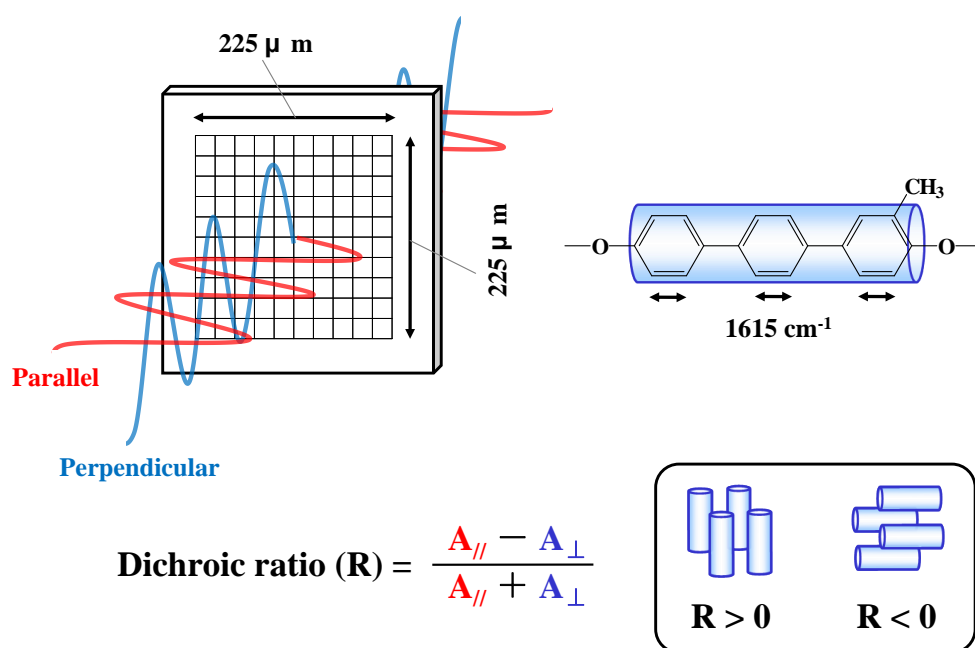


図 3.2.2.3.1.3.5-1 偏向 IR 測定におけるマッピング方法

この値から、メソゲン基の配列分布を二色比マップとして作成した。

3.2.2.3.1.3.6 FT-IR 測定

硬化追跡には、FT-IR 測定を用いた。測定には、フーリエ変換型赤外線吸収測定装置 (Spectrum2000、PERKINELMER(株)製) を用いた。測定試料は粉末状試料少量を KBr (メルク(株)製) に混合し、円盤状に加工成型したものをを用いた。

測定条件：測定領域 4000 cm^{-1} ~450 cm^{-1} 、積算回数 4 回、分解能 4.0 cm^{-1}

3.2.2.3.1.3.7 ゲル分率測定

ゲル分率の測定は、円筒濾紙 (20 \times 90mm、 ϕ =8 μm)、試料 0.50g、抽出溶媒には、テト

ラヒドロフラン (THF) を用いて行った。これらを振動装置 (Thomastat T-22S、THOMAS KAGAKU CO.製) で、室温 (25°C) で 5 時間、60°C で 10 時間攪拌した。また、溶媒である THF は開始 2 時間までは 30 分毎に、それ以降は 1 時間毎に交換を行った。抽出後これを、80°C の減圧恒温槽内で 3 時間乾燥させた。また、ゲル分率の算出は抽出前後のサンプルの質量から下式を用いて算出した。

$$\text{ゲル分率(\%)} = (\text{抽出後の重量(g)}/\text{抽出前の質量(g)}) \times 100$$

3.2.2.3.1.3.8 偏光顕微鏡観察

硬化物の相構造の観察は、偏光顕微鏡 (BH-2、OLYMPUS(株)製) を用いて行った。

観察条件：試料厚さ 40 μm 、倍率 200 倍 (接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 20 倍)

3.2.2.3.1.3.9 X線回折測定

硬化物の相構造の確認は、X線回折測定により行った。測定には、X線回折装置 (NANO-Viewer MicroMax-007HF、Rigaku(株)製) 及びイメージングプレート (R-AXIS IV、Rigaku(株)製) を用いた。

測定条件：試料厚さ 1.0mm、ターゲット Cu ($k\alpha$ 、 $\lambda=1.54\text{\AA}$)、管電流 40mA、管電圧 30kV、
測定範囲 $2\theta=0\sim 30^\circ$ 、X線照射時間 5min

また、分子間距離 d は以下に示した Bragg の式を用いて算出した。なお、磁場印加系の X線入射方向は磁場印加方向と垂直とした。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (d: \text{分子間距離、} 2\theta: \text{回折角 } ^\circ、n=1、\lambda=1.54\text{\AA})$$

3.2.2.3.1.3.10 走査型電子顕微鏡観察

コンポジットにおけるフィラーの分散性の確認には、SEM を用いた。観察は、電界放射走査型電子顕微鏡 (JSM-6700F、(株)日本電子製) を用いて行い、アルミナ ($\phi=0.6\mu\text{m}$) を用い、十分に研磨を行った試料表面に、白金蒸着装置 (JFC-1500、同社製) で白金を約 200 \AA の厚さで蒸着させ観察した。

測定条件：加速電圧 5kV、照射電流 8 μA 、エミッション電流 10 μA 、WD 8mm

3.2.2.3.2 結果と考察

3.2.2.3.2.1 3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化物の熱伝導性

前章までに、硬化温度、磁場強度を変化させることで同一の樹脂、硬化剤を用い、等方相硬化物、ネマチック相、スメクチック相をそれぞれ形成したポリドメイン硬化物、一軸配向硬化物が得られた (図 3.2.2.3.2.1-1)。そこで、本章では、これらの相構造の異なる硬化物の、熱伝導率の測定を行い、相構造の違いが熱伝導性に与える影響について検討した。

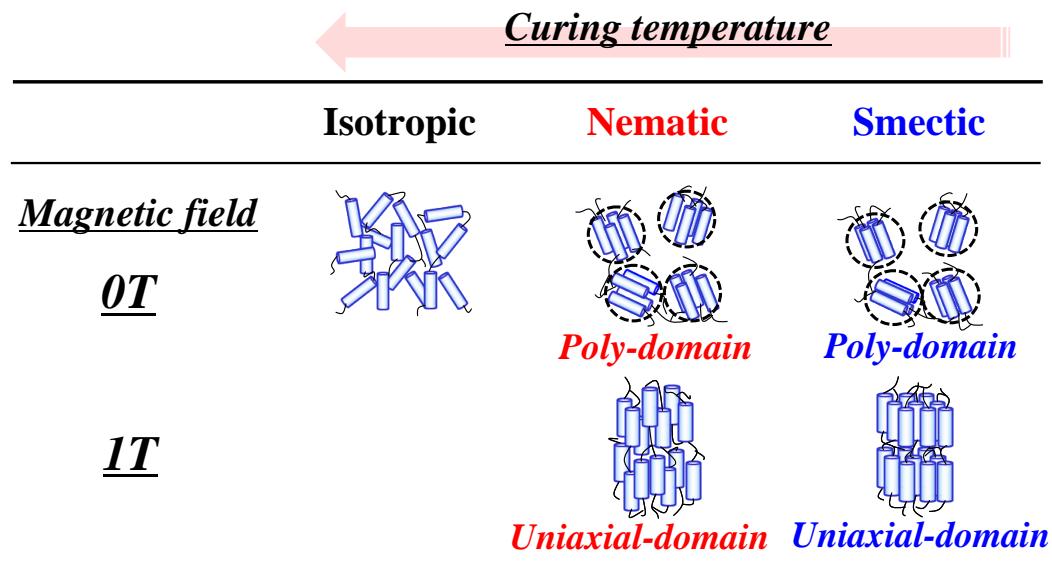


図 3.2.2.3.2.1-1 DGEBA/DDM 系の相構造

図 3.2.2.3.2.1-2 に例として、磁場印加なしでの等方相硬化物の熱拡散率の測定結果を、表 3.2.2.3.2.1-1、表 3.2.2.3.2.1-2、表 3.2.2.3.2.1-3、表 3.2.2.3.2.1-4 に磁場印加なしの系、表 3.2.2.3.2.1-5、表 3.2.2.3.2.1-6、表 3.2.2.3.2.1-7、表 3.2.2.3.2.1-8 に磁場印加系硬化物の熱拡散率、比熱及び密度の測定結果をまとめて示す。

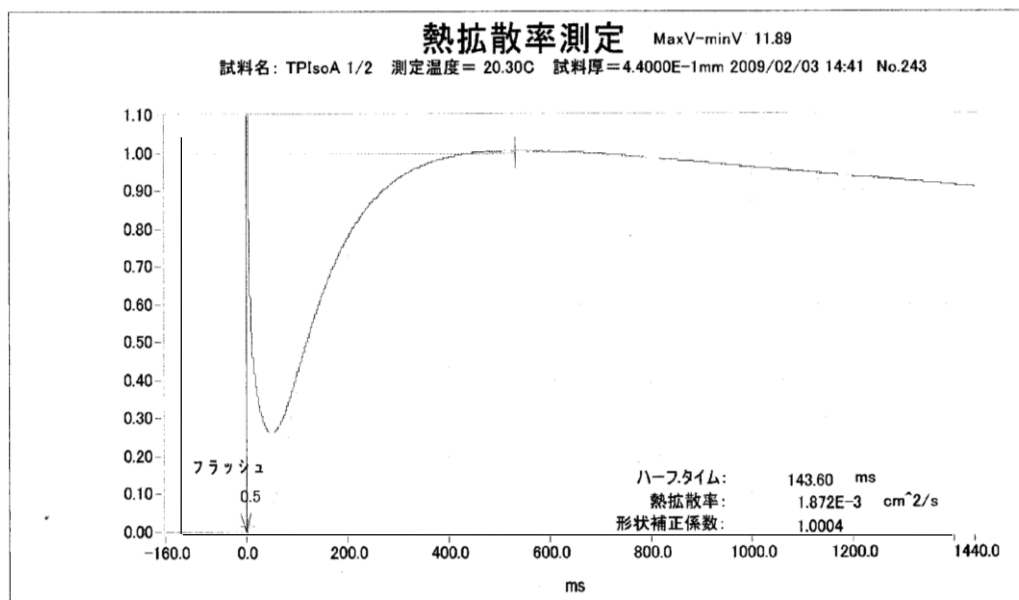


図 3.2.2.3.2.1-2 DGETP-Me/DDM 系硬化物（等方相、磁場なし）の熱拡散率

表 3.2.2.3.2.1-1 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での熱拡散率、比熱、密度一覧（磁場印加なし）

	Phase structure		
	Isotropic	Nematic	Smectic
Coefficient of thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	1.84 ± 0.03	2.15 ± 0.09	2.01 ± 0.06
Specific heat capacity at 20°C(J/g·°C)	1.13 ± 0.03	1.12 ± 0.04	1.19 ± 0.03
Density at 20°C(g/cm ³)	1.12 ± 0.06	1.15 ± 0.07	1.20 ± 0.04

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-2 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での熱拡散率 (n=3)

Coefficient of thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Phase structure		
	Isotropic	Nematic	Smectic
Sample 1	1.87	2.06	1.95
Sample 2	1.82	2.24	2.07
Sample 3	1.83	2.14	2.02
Average	1.84 ± 0.02	2.15 ± 0.09	2.01 ± 0.06

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-3 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での比熱 (20°C、n=3)

Specific heat capacity at 20°C(J/g·°C)	Phase structure		
	Isotropic	Nematic	Smectic
Sample 1	1.16	1.08	1.16
Sample 2	1.10	1.16	1.21
Average	1.13 ± 0.03	1.12 ± 0.04	1.19 ± 0.03

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-4 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での密度 (20°C、n=3)

Density at 20°C(g/cm ³)	Phase structure		
	Isotropic	Nematic	Smectic
Sample 1	1.06	1.22	1.24
Sample 2	1.18	1.08	1.16
Average	1.12 ± 0.06	1.15 ± 0.07	1.20 ± 0.04

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-5 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での熱拡散率、比熱、密度一覧(1T 磁場印加)

Measurement direction to array direction	Nematic		Smectic	
	Parallel	Perpendicular	Parallel	Perpendicular
Coefficient of thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	4.13 \pm 0.08	2.15 \pm 0.09	4.84 \pm 0.04	2.01 \pm 0.06
Specific heat capacity at 20°C(J/g·°C)	1.19 \pm 0.02	1.19 \pm 0.03	1.20 \pm 0.02	1.19 \pm 0.03
Density at 20°C(g/cm ³)	1.19 \pm 0.03	1.19 \pm 0.03	1.22 \pm 0.05	1.22 \pm 0.05

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-6 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での熱拡散率 (1T 磁場印加)

Coefficient of thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Nematic		Smectic	
	Parallel	Perpendicular	Parallel	Perpendicular
Sample 1	4.21	2.06	4.88	1.95
Sample 2	4.12	2.24	4.80	2.07
Sample 3	4.05	2.14	4.83	2.02
Average	4.13 \pm 0.08	2.15 \pm 0.09	4.84 \pm 0.04	2.01 \pm 0.06

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-7 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での比熱 (1T 磁場印加)

Specific heat capacity at 20°C(J/g·°C)	Nematic		Smectic	
	Parallel	Perpendicular	Parallel	Perpendicular
Sample 1	1.21	1.22	1.22	1.22
Sample 2	1.17	1.16	1.18	1.16
Average	1.19 \pm 0.02	1.19 \pm 0.03	1.20 \pm 0.02	1.19 \pm 0.03

表 3.2.2.3.2.1-8 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での密度 (1T 磁場印加)

Density at 20°C(g/cm ³)	Nematic		Smectic	
	Parallel	Perpendicular	Parallel	Perpendicular
Sample 1	1.22	1.22	1.27	1.27
Sample 2	1.16	1.16	1.17	1.17
Average	1.19 ± 0.03	1.19 ± 0.03	1.22 ± 0.05	1.22 ± 0.05

※ Use same value as parallel and perpendicular

その結果、熱拡散率は、磁場印加なしの系では、三系を比較すると、ネマチック相、スメクチック相硬化物では、等方相硬化物に比べ、僅かに高い値を示した。これは、ドメインを形成することで、構造の規則性が増し、熱拡散率が向上したと考えられる。さらに、磁場印加系では、ポリドメイン系よりも高い値をメソゲン基の配列性が向上するにつれ、高い熱拡散率を示した。これは、一軸配向構造を形成することで、メソゲン基の配列性の影響が顕著に現れたためであると考えられる。また、比熱は、全系においてほぼ同一の結果を示したのに対し、密度は、磁場印加なしの系で、メソゲン基の配列性が向上するにつれ、高い値を示した。これは、メソゲン基がスタッキングし、ドメインを形成することで、より高い密度を示したと考えられる。また、磁場印加系においても、磁場印加なしの系と同様の傾向を示した。

これらの結果から、熱伝導率を算出し、相構造の違いによる熱伝導率の変化を検討した (表 3.2.2.3.2.1-9) に熱伝導率の詳細な算出結果を示す。その結果、磁場印加なしの条件で調製した系においては、液晶相を形成することで、熱伝導性が僅かに向上した。これは、メソゲン基がランダムに存在する等方相と比べ、規則性を有するドメイン構造有する液晶相では、熱伝達が効率的に行われたためであると考えられる。しかしながら、ネマチック相、スメクチック相の液晶構造の違いによる影響はほとんど観察されなかった。これは、ポリドメイン系のドメイン径が 15~30 μm と小さく (図 3.2.2.3.2.1-3)、相構造の違いによる影響が小さくなったためであると考えられる。

表 3.2.2.3.2.1-9 DGETP-Me/DDM 系硬化物の各液晶相での熱拡散率 (1T 磁場印加)

Magnetic field	Thermal conductivity (W/m·K)		
	Isotropic	Nematic	Smectic
Non	0.23 ± 0.02	0.28 ± 0.03	0.29 ± 0.02
1T (parallel)	—————	0.56 ± 0.03	0.68 ± 0.02
1T (perpendicular)	—————	0.26 ± 0.02	0.31 ± 0.02

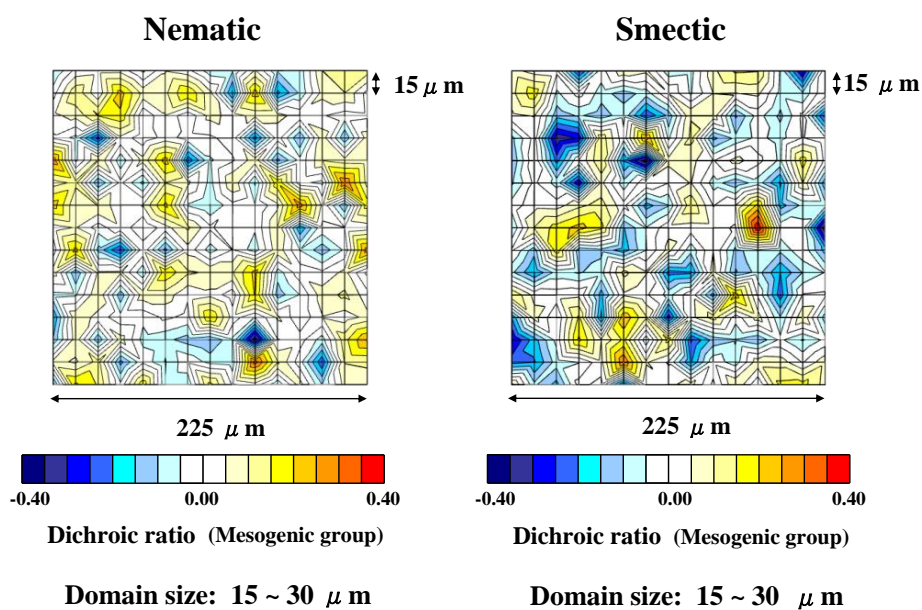


図 3.2.2.3.2.1-3 DGETP-Me/DDM 系硬化物のドメインサイズの決定 (二色比マップ)

これに対し、磁場印加条件で調製した一軸配向系では、メソゲン基の配列方向では、両液晶相ともに、大幅な熱伝導率の増加が観察された。さらに、二つの液晶相を比較すると、スメクチック相では、ネマチック相よりも高い値を示した。これは、マイクロオーダーでネマチック相よりも配列性が高く、層構造を持つスメクチック相を形成することで、熱伝達における損失が軽減したためであると考えられる。これに対し、メソゲン基の配列と直行方向では、両液晶相ともに、配列方向に比べ、低い値を示した。これは、直行方向では、分子の規則性は、ポリドメイン系より高いものの、メソゲン基間に結合が存在しないため、熱伝達の損失が大きくなったと考えられる (図 3.2.2.3.2.1-4)。

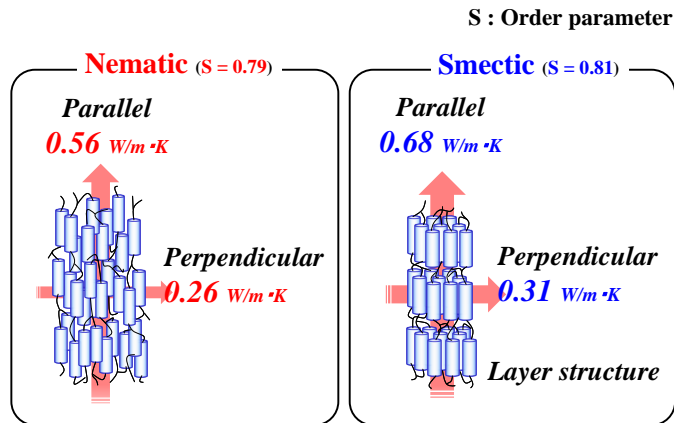


図 3.2.2.3.2.1-4 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物の相構造と熱伝導率

さらに、マクロなオーダーでの配向度が熱伝導性に与える影響について検討するため、まずは、配向度の異なる一軸配向硬化物の調製を試みた。硬化物の配向度には、硬化の進行に伴うネットワーク形成および粘度の上昇が大きく影響しているとされている²³⁾。そこで、ホットプレートでの硬化時間を長くすることで、磁場印加時のエポキシ反応率を上昇させた(表 3.2.2.3.2.1-10)。なお、硬化時間は表 3.2.2.3.2.1-10、図 3.2.2.3.2.1-5、図 3.2.2.3.2.1-6、図 3.2.2.3.2.1-7 に示した硬化追跡の結果を参考にした。

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-10 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物のエポキシ反応率

・Curing temperature : 170°C, Nematic

	Curing time (min)						
	0	1	2	2.5	3	4	5
Lot 1	48	54	62	72	75	90	96
Lot 2	45	56	63	70	78	89	93
Lot 3	52	60	67	73	84	92	98
Average	48	57	64	72	79	90	96

・Curing temperature : 120°C, Smectic

Sample	Curing time (min)						
	0	1	2	3	4	5	
Lot 1	45	53	59	68	78	90	
Lot 2	40	50	55	63	72	86	
Lot 3	41	48	53	65	73	89	
Average	42	50	56	65	74	88	

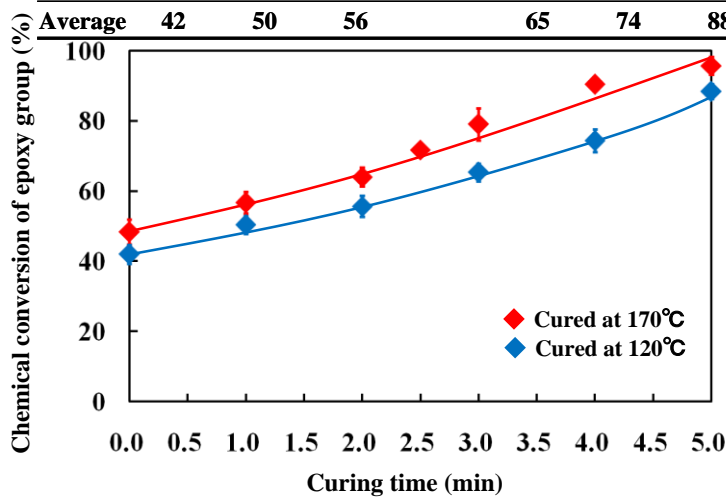


図 3. 2. 2. 3. 2. 1-5 FT-IR から求めた磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物のエポキシ反応率

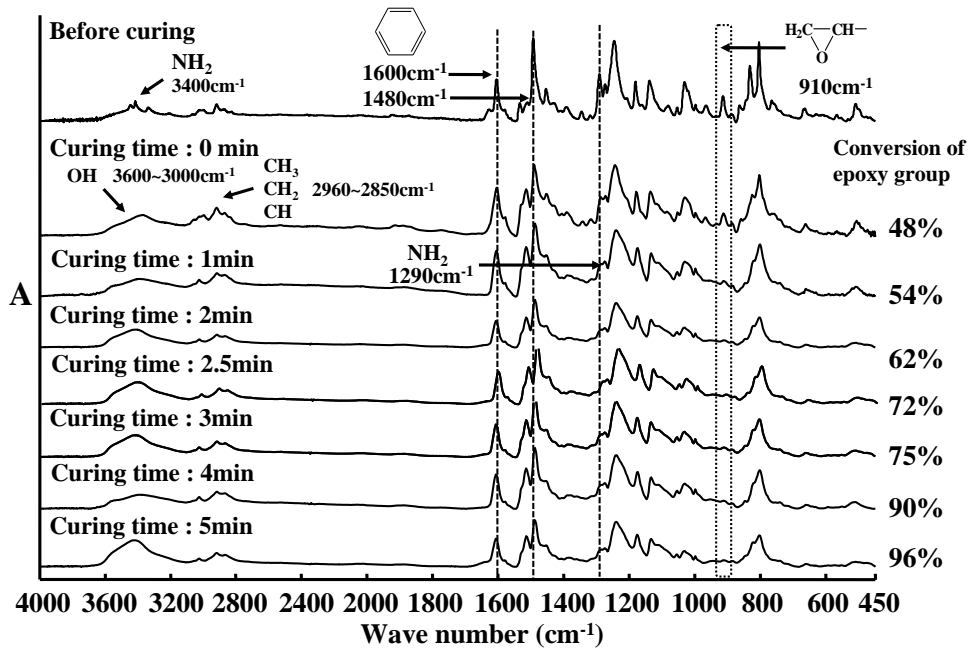


図 3.2.2.3.2.1-6 磁場印加なし下、170°Cで硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物 (Lot. 1) の FT-IR スペクトル

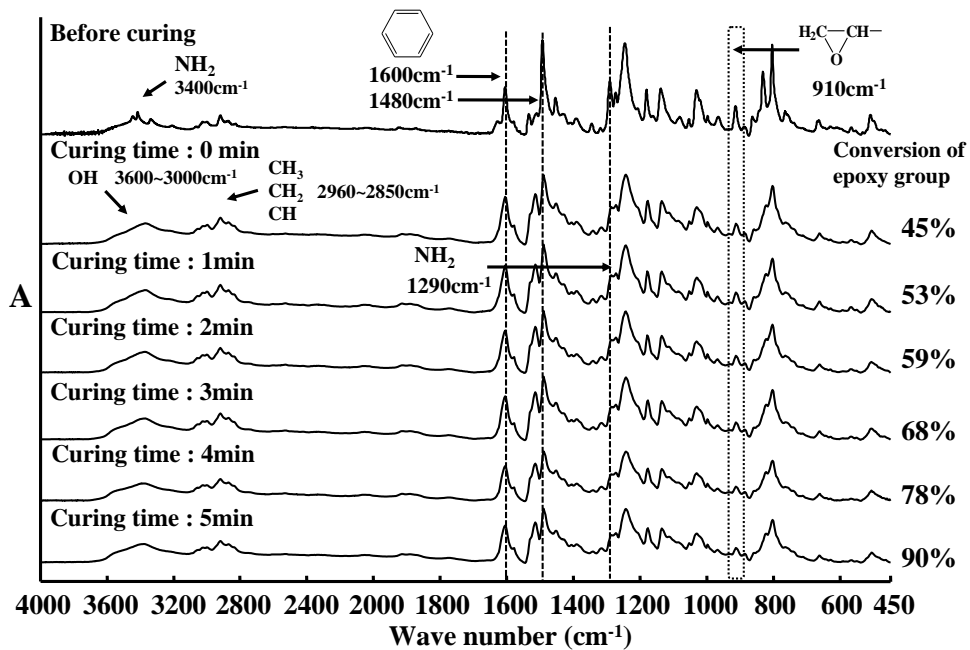


図 3.2.2.3.2.1-7 磁場印加なし下、120°Cで硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物 (Lot. 2) の FT-IR スペクトル

得られた硬化物の配向度の変化を図 3.2.2.3.2.1-8、図 3.2.2.3.2.1-9 に示す。その結果、配向度は、ネマチック相、スメクチック相共に、ホットプレート上での硬化時間が長くなるにつれて、徐々に低下した。さらに、2.5 分以降の系では、配向度 0 を示し、磁場による影響が観察されなかった。

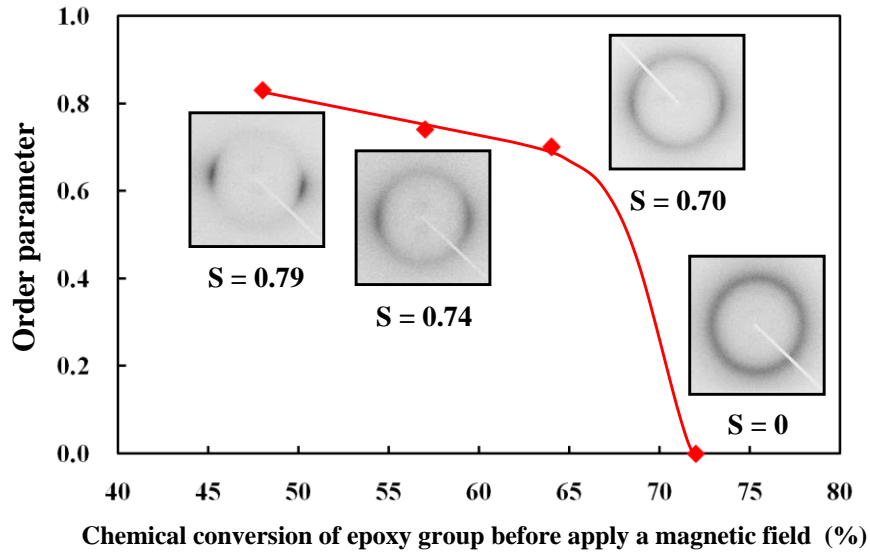


図 3.2.2.3.2.1-8 1T 磁場印加下、170°Cで硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物（ネマチック相）のラウエ像とオーダーパラメーター

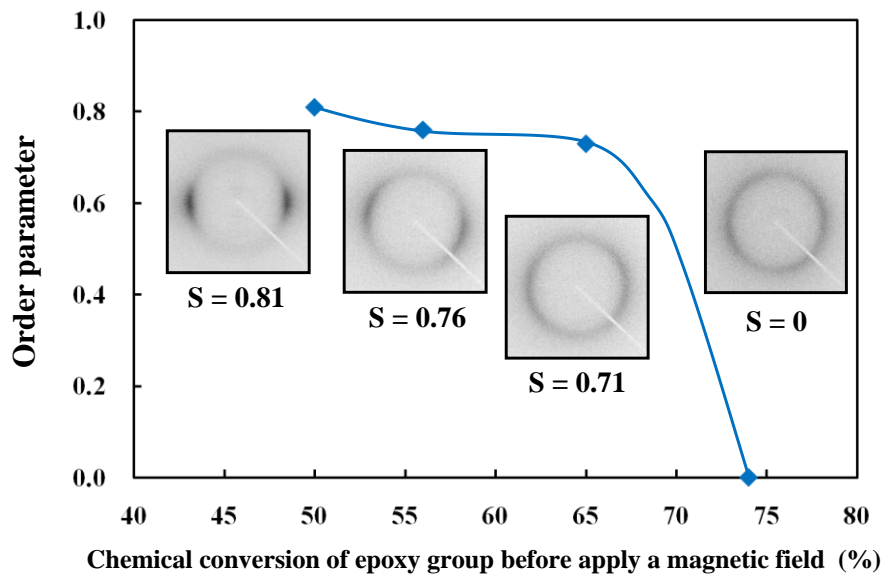


図 3.2.2.3.2.1-9 1T 磁場印加下、120°Cで硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物（スメクチック相）のラウエ像とオーダーパラメーター

この結果について、より詳細に検討するため、ゲル分率の測定を行った（表 3.2.2.3.2.1-11、表 3.2.2.3.2.1-12）。

表 3.2.2.3.2.1-11 DGETP-Me/DDM 系のゲル化率（170℃硬化）

Curing time (min)	Conversion of epoxy group (%)	Filter (g)	Sample (g)	After extraction (g)	Gel fraction (%)
1	50	2.086	0.43	2.104	4.19
2	56	2.108	0.47	2.156	10.21
2.5	62	2.215	0.46	2.325	23.91
3	68	2.204	0.43	2.421	50.47
4	78	2.214	0.43	2.568	82.33
5	88	2.186	0.46	2.602	90.43
6	94	2.078	0.44	2.489	93.41
10	100	2.048	0.44	2.476	97.27

表 3.2.2.3.2.1-12 DGETP-Me/DDM 系のゲル化率（120℃硬化）

Curing time (min)	Conversion of epoxy group (%)	Filter (g)	Sample (g)	After extraction (g)	Gel fraction (%)
1	57	2.126	0.45	2.177	11.33
2	64	2.073	0.46	2.191	25.65
3	75	2.085	0.43	2.264	41.63
4	83	2.104	0.45	2.507	89.56
5	92	2.094	0.47	2.538	94.47
6	94	2.075	0.43	2.486	95.58
10	100	2.184	0.44	2.617	98.41

その結果、硬化時間 2 分前後の時点から、ゲル分率が急激に増加し、2.5 分の時点では約 60%となった（図 3.2.2.3.2.1-10）。

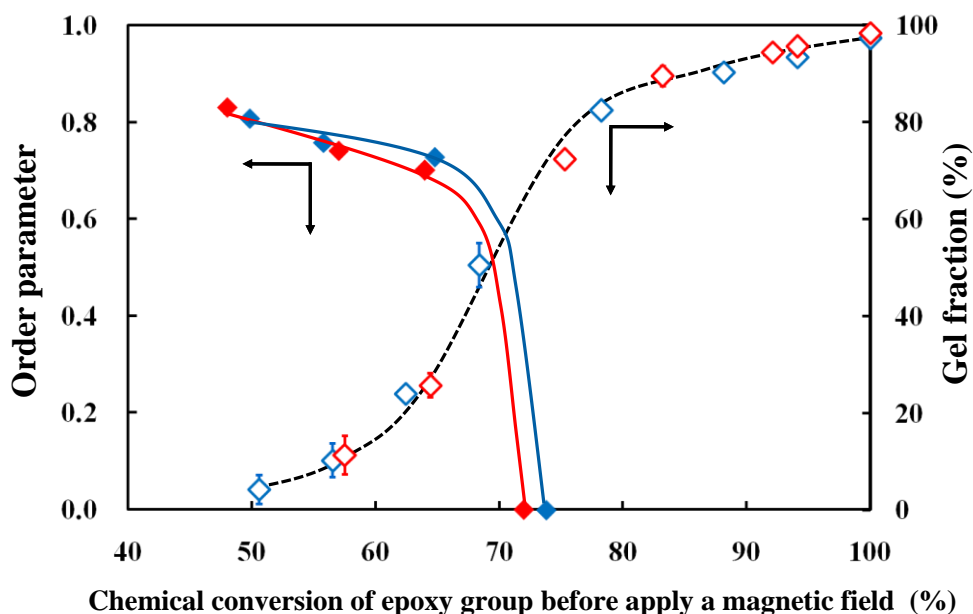


図 3. 2. 2. 3. 2. 1-10 1Tの磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物のゲル化率と配向度との関係

このことから、磁場印加前の時点で、大部分のネットワークを形成することで、磁場による影響を受けなくなったと考えられる。

続いて、これらの熱伝導率を測定した。表 3.2.2.3.2.1-13、表 3.2.2.3.2.1-14 にそれぞれネマチック相、スメクチック相の熱拡散率、比熱及び密度の測定結果を、表 3.2.2.3.2.1-15、図 3.2.2.3.2.1-11 に熱伝導率の算出結果を示す。

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-13 1Tの磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物(ネマチック相)の熱拡散率、比熱、20°C密度のまとめ

Nematic phase	Order parameter			
	0	0.70	0.74	0.79
Coefficient of thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	2.15	3.97	4.08	4.13
Specific heat capacity at 20°C(J/g·°C)	1.12	1.15	1.15	1.16
Density at 20°C(g/cm ³)	1.15	1.16	1.16	1.17

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-14 1T の磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM 系硬化物 (スメクチック相) の熱拡散率、比熱、20°C密度のまとめ

Smectic phase	Order parameter			
	0	0.73	0.76	0.81
Coefficient of thermal diffusivity ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	2.01	4.53	4.62	4.84
Specific heat capacity at 20°C(J/g·°C)	1.19	1.18	1.18	1.18
Density at 20°C(g/cm ³)	1.20	1.20	1.20	1.19

表 3. 2. 2. 3. 2. 1-15 DGETP-Me/DDM 系硬化物の熱熱伝導率のまとめ

Nematic phase	Order parameter			
	0	0.70	0.74	0.79
Thermal conductivity (W/m·K)	0.28	0.54	0.55	0.56

Smectic phase	Order parameter			
	0	0.73	0.76	0.81
Thermal conductivity (W/m·K)	0.29	0.63	0.65	0.68

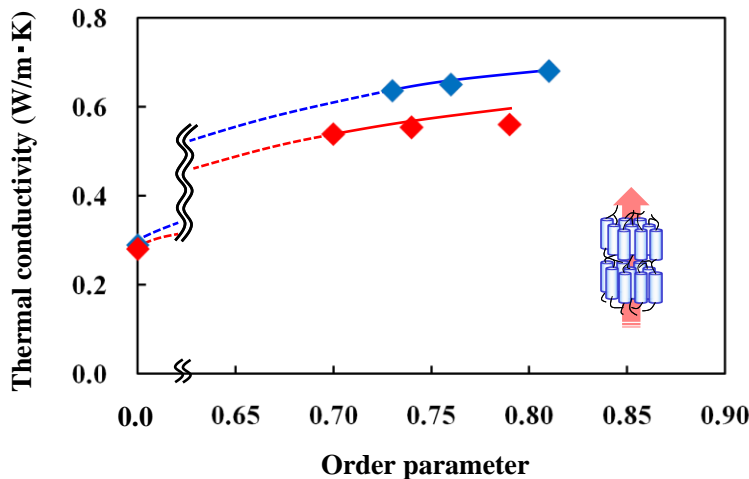


図 3. 2. 2. 3. 2. 1-11 1Tの磁場印加下で硬化したDGETP-Me/DDM系硬化物の熱伝導率と配向度との関係

その結果、ネマチック相、スメクチック相共に、配向度の増加に伴って、熱伝導率の上昇が観察された。これは、配向度が向上し、分子配列の分布が一軸方向に収束することで、より熱伝達効率が向上したためであると考えられる。

3. 2. 2. 3. 2. 2 3-メチルターフェニル DGE/DDM/BN コンポジットの配向性および熱伝導性

次に、非磁場印加条件において BN フィラーコンポジットを調製し、メソゲン基の自己組織化を駆動力とした BN フィラーの分散性制御を試みた。図 3.2.2.3.2.2-1 に、250℃、120℃で硬化したコンポジットの偏光顕微鏡観察写真を示す。

Curing condition	BN content			
	10 wt%	20 wt%	30 wt%	40 wt%
250℃, 10 min Isotropic				
120℃, 30 min LC				

Magnification : ×400

図 3. 2. 2. 3. 2. 2-1 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN 系コンポジットの偏光顕微鏡観察結果まとめ

その結果、250℃硬化系では、全充填量において暗視野のみが観察されたことから、等方相を形成していると考えられる。

これに対し、120℃硬化系では、複屈折光が観察され液晶相を形成していることが分か

った。この液晶相コンポジットの詳細な相構造について検討するため、X線回折測定を行った(図 3.2.2.3.2.2-2)。

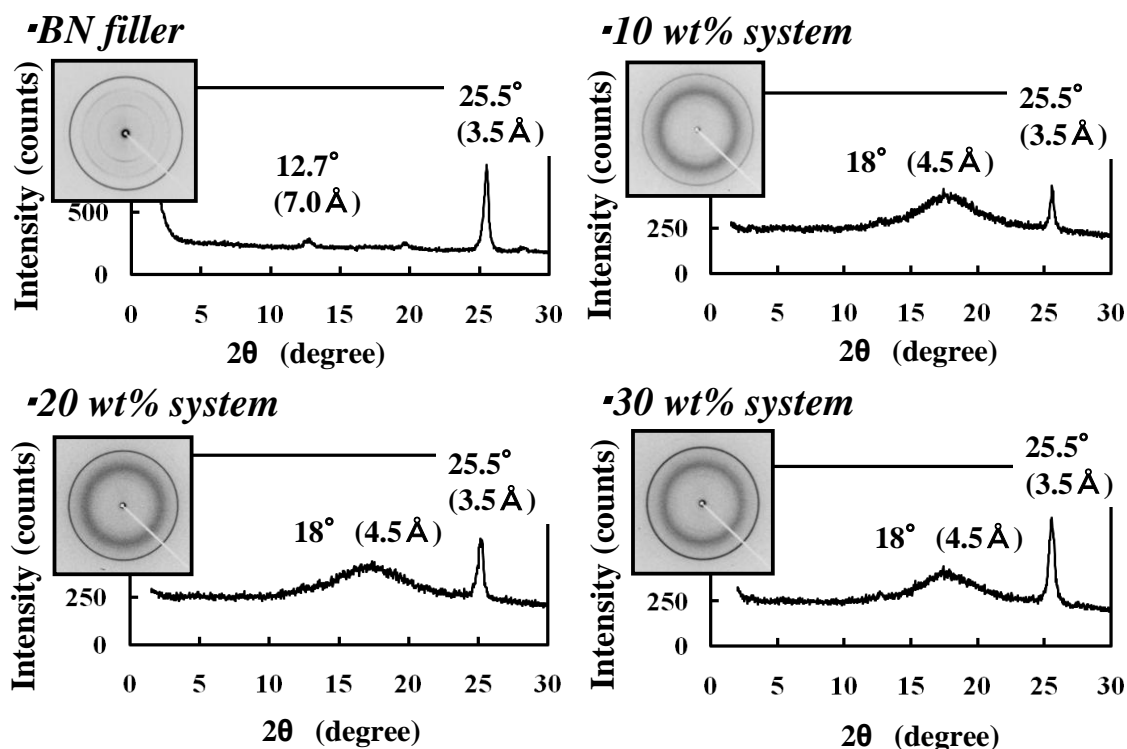


図 3.2.2.3.2.2-2 磁場印加なし下 120°C、30 分で硬化した DGETP-Me/DDM/BN 系コンポジットの XRD

その結果、全系において 18° 付近のハローに起因するブロードなピークおよび 25.5° に BN フィラー層間距離に起因する鋭い回折ピークのみが観察された。このことから、未充填系におけるスメクチック相形成条件で硬化を行ったにも関わらず、全充填量系においてネマチック相を形成していることが分かった。これは、BN フィラーが充填されたことによって、液晶ドメインの形成が阻害され、規則性の高いスメクチック相構造の形成が困難となったためであると考えられる。

次に、得られたコンポジットにおけるフィラー分散性について検討するため、SEM 観察を行った(図 3.2.2.3.2.2-3)。その結果、等方相系では、フィラー凝集体と考えられる白い領域が均一に分散している様子が観察された。これに対し、ネマチック相系では、特に 20wt%、30wt%系において、フィラー凝集体のサイズが等方相系に比べ大きくなっている様子が観察された。

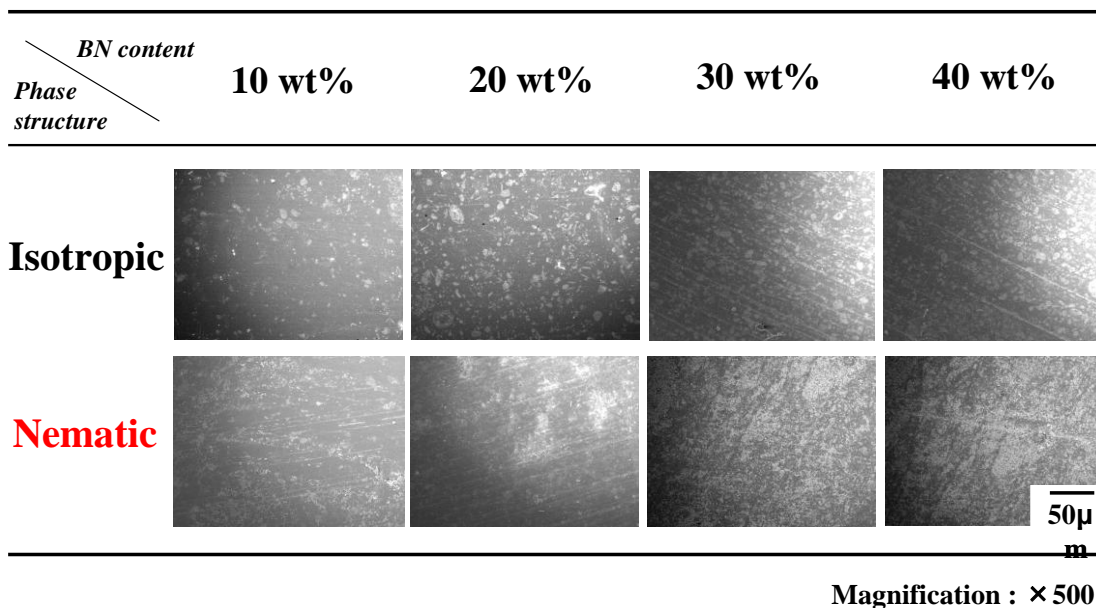


図 3.2.2.3.2.2-3 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN 系コンポジットの SEM 観察まとめ

これは、メソゲン基の自己組織化によってフィラーが排除され、凝集体が大きくなったと考えられる。しかしながら、現時点では明確な根拠が存在しないため、偏光顕微 IR 測定などによって、より詳細な検討を行う必要があると考えられる。

次に、得られたコンポジットの熱伝導率の測定を行い、マトリクス相構造、フィラーの分散性の違いが熱伝導性に及ぼす影響について検討した (図 3.2.2.3.2.2-4)。なお、詳細なデータは、表 3.2.2.3.2.2-1、表 3.2.2.3.2.2-2、表 3.2.2.3.2.2-3、表 3.2.2.3.2.2-4 に示した。

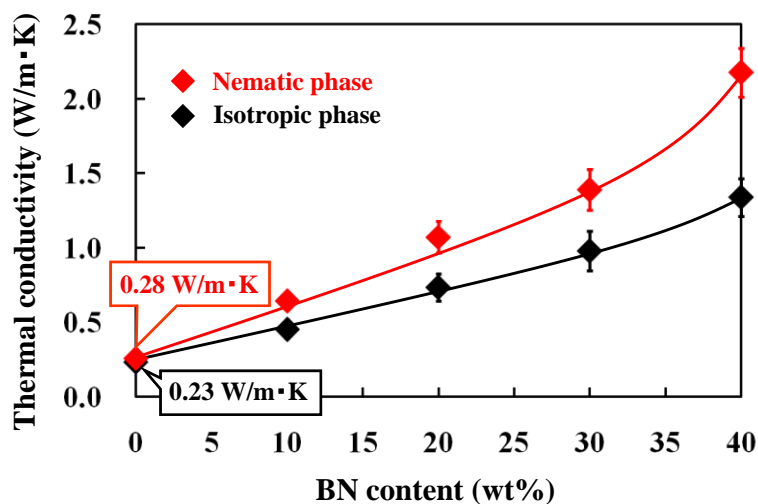


図 3.2.2.3.2.2-4 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN 系コンポジットの熱伝導率

表 3. 2. 2. 3. 2. 2-1 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの熱伝導率まとめ

▪ Isotropic phase

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Thermal conductivity (W/m·K)	0.23	0.45	0.73	0.98	1.34

▪ Nematic phase

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Thermal conductivity (W/m·K)	0.28	0.64	1.07	1.39	2.18

表 3. 2. 2. 3. 2. 2-2 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの熱拡散率まとめ

▪ Isotropic phase

BN filler content	0	10	20	30	40
Sample A	1.872	3.046	4.834	6.461	8.423
Sample B	1.818	3.267	5.064	6.231	8.299
Average	1.845	3.157	4.949	6.346	8.361

▪ Nematic phase

BN filler content	0	10	20	30	40
Sample A	1.953	4.401	7.193	8.579	13.269
Sample B	2.068	4.605	7.201	8.354	12.741
Average	2.011	4.503	7.197	8.467	13.010

表 3.2.2.3.2.2-3 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの比熱まとめ

▪Isotropic phase

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Specific heat capacity (J/g)	1.130	1.107	1.082	1.063	1.046

▪Nematic phase

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Specific heat capacity (J/g)	1.120	1.090	1.071	1.058	1.039

表 3.2.2.3.2.2-4 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの密度まとめ

▪Isotropic phase

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Density (g/cm ³)	1.12	1.29	1.37	1.45	1.53

▪Nematic phase

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Density (g/cm ³)	1.15	1.31	1.39	1.48	1.55

その結果、等方相系では、充填量の増加に伴い、直線的に熱伝導率の向上が見られたのに対し、ネマチック相系では、より急激な熱伝導率の向上が見られ、充填量の増加に伴い、等方相系との差が大きくなった。ここで、Bruggeman が提唱したモデルの熱伝導予測式によると、本研究で用いられている比較的低充填量の領域では、マトリクス熱伝導率が向上した際、コンポジットの熱伝導率はマトリクスと同じ比率で向上することが示されている（図 3.2.2.3.2.2-5）。

Prediction formula

• Bruggeman model

$$1 - V_f = \frac{\lambda_c - \lambda}{\lambda_m - \lambda} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{\frac{1}{3}}$$

V_f : Volume fraction (vol%)

λ_c : Thermal conductivity of composite (W/m·K)

λ : Thermal conductivity of filler (W/m·K)

λ_m : Thermal conductivity of matrix resin (W/m·K)

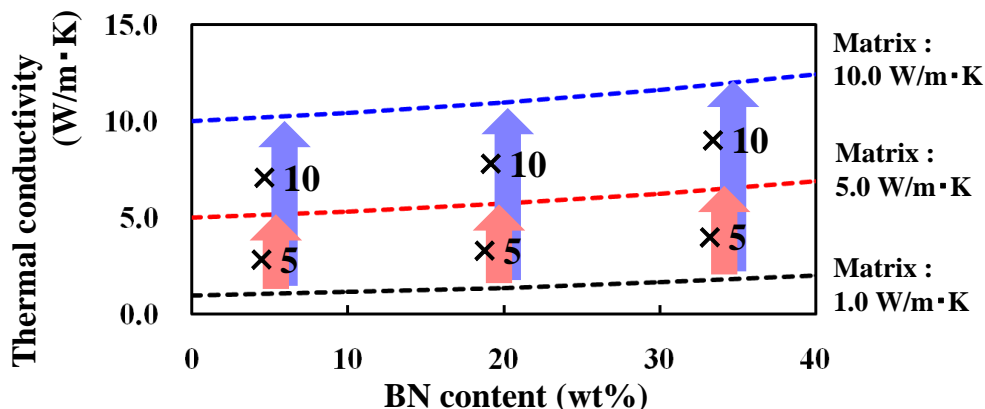


図 3.2.2.3.2.2-5 Bruggeman モデルと予測式

先の結果においても、この傾向が見られると仮定し、マトリクスの高熱伝導化により予測される熱伝導率を併せて示した。その結果、予測値は、実測値を下回り、充填量の増加に伴い、その差が顕著になった（図 3.2.2.3.2.2-6）。このことから、マトリクス樹脂自身の熱伝導率の向上に加え、フィラーによる熱伝達パスの形成が大きく影響していることが分かった。

これらのことから、等方相系では、フィラーが均一に分散し、充填量の増加に伴い、熱伝導率が向上したのに対し、ネマチック相系では、液晶ドメインの形成によってフィラーがドメイン外に排除され凝集体を形成することで、等方相に比べ、高い熱伝導率を示したと考えられる。さらに、充填量が増加することで、これらの凝集体がフィラーによる熱伝達パスを形成し、優れた熱伝導性を示したと考えられる（図 3.2.2.3.2.2-7）。

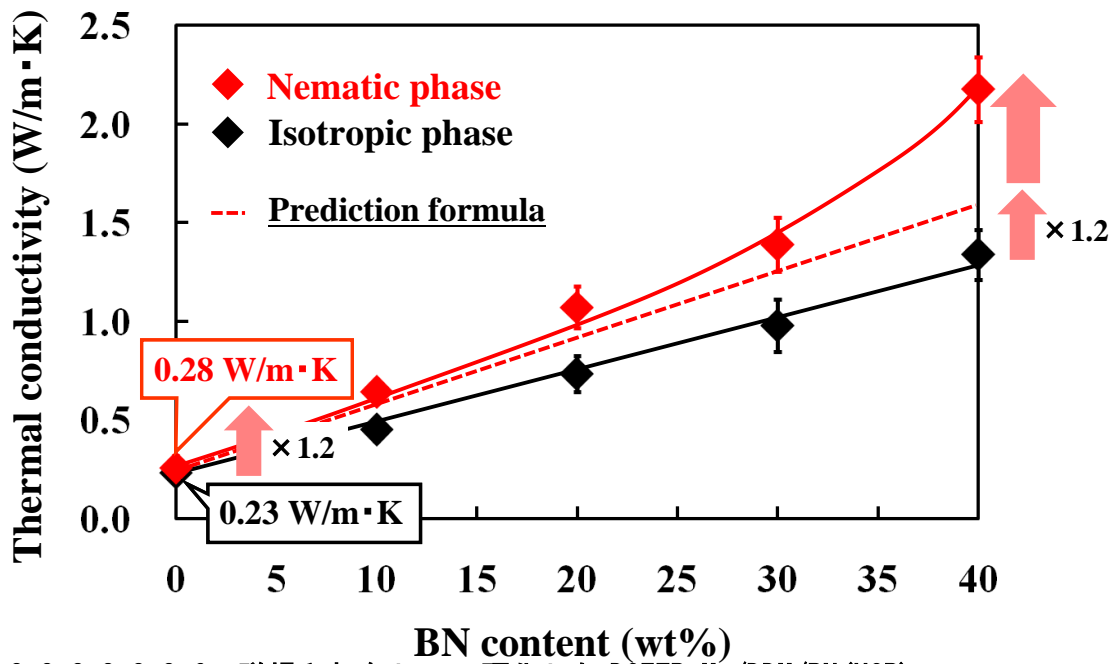
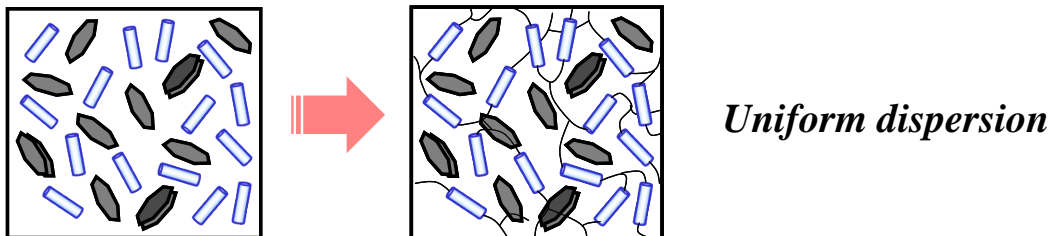


図 3.2.2.3.2.2-6 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの熱伝導率と予測式

▪ Isotropic phase



▪ Nematic phase

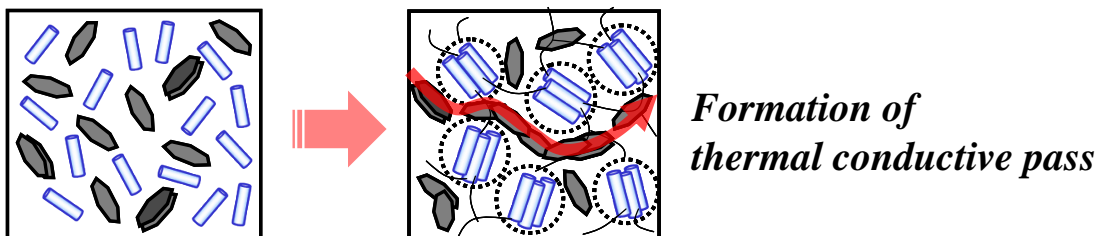


図 3.2.2.3.2.2-7 磁場印加なし下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの熱伝導経路の形成模式図

3.2.2.3.2.3 3-メチルターフェニル DGE/DDM/BN 磁場印加コンポジットの配向性および熱伝導性

これまでの結果から、マトリクス樹脂の観点からは、磁場によってメソゲン基を配向させることで配列方向における熱伝導率の向上が、フィラー分散性の観点からは、メソゲン基の自己組織化によるフィラー凝集体の形成、熱伝達パスの形成によって熱伝導率の向上が確認された。そこで、磁場印加条件下において、コンポジットを調製することで、これらの観点から同時に高熱伝導化を試み、その両立を試みた。また、これにより、メソゲン基の磁場印加方向への配列を駆動力とした磁場印加方向への板状フィラーの配向が生じる可能性も考えられ、メソゲン基と同様に BN フィラーも長軸方向において最も優れた熱伝導性を示すことから、さらなる高熱伝導化が期待される。

まず、得られたコンポジットの配列性について検討するため、X 線回折測定を行った。磁場印加ネマチック相コンポジット 10wt%系の結果を図 3.2.2.3.2.3-1 に示す。

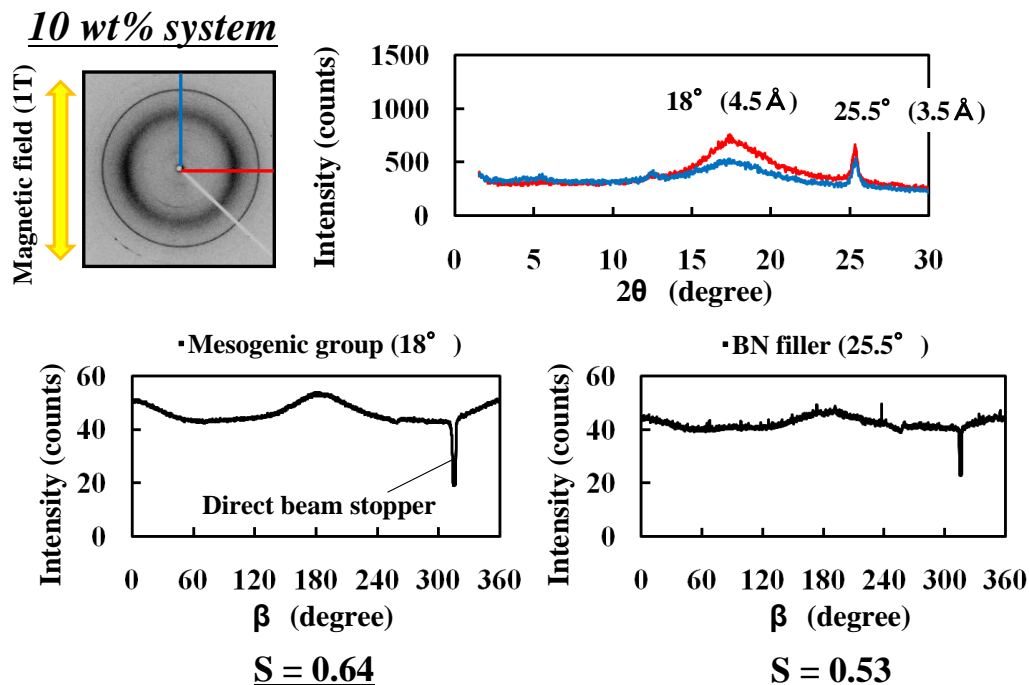


図 3.2.2.3.2.3-1 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 10wt% 系コンポジットの XRD

その結果、不均一なデバイ環が得られ、18° のハローに起因するピーク、25.5° の BN フィラー層間に起因するピーク共に、デバイ環に示した各方向で異なるピーク強度を示し、各ピークの方角方向での測定から算出した配向度は、それぞれ 0.64、0.53 となった。このことから、メソゲン基が磁場印加方向に沿って配向したと共に、BN フィラーの長軸方向が磁場印加方向に沿って配向していることが分かった (図 3.2.2.3.2.3-2)。

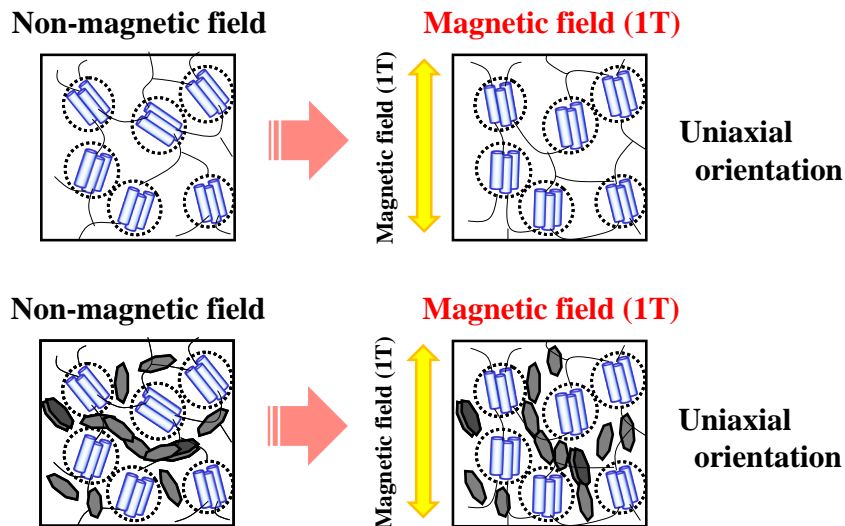


図 3.2.2.3.2.3-2 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの配向構造模式図

しかしながら、20wt%系では、配向度がそれぞれ 0.43、0.28 と 10wt%系と比べ低下し（図 3.2.2.3.2.3-3）、さらに、30wt%系では、メソゲン基、BN フィラー共に配向度 0 を示した（図 3.2.2.3.2.3-4）。

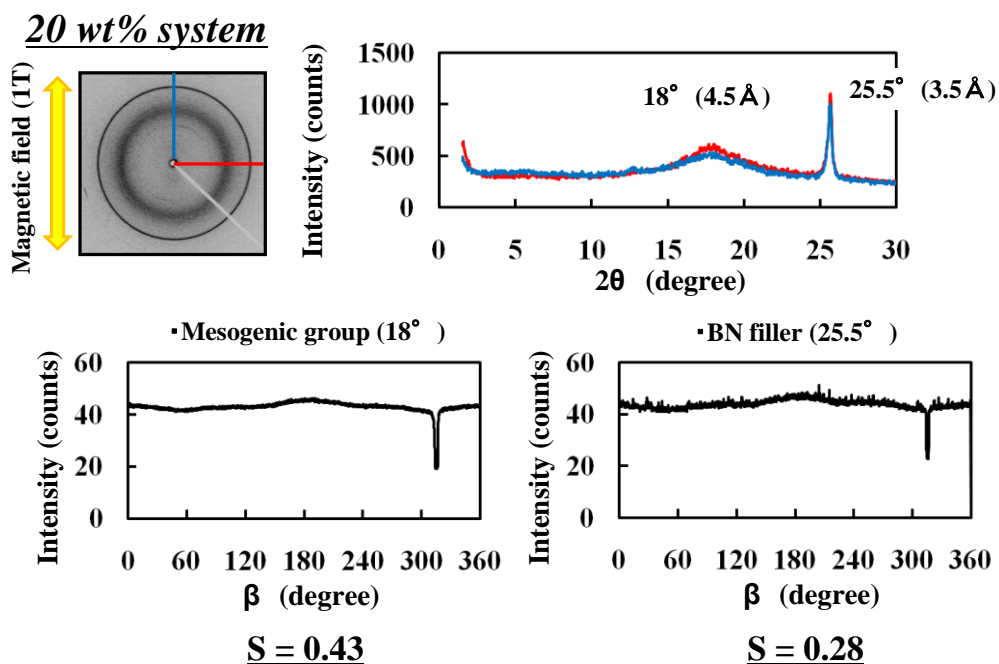


図 3.2.2.3.2.3-3 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 20wt%系コンポジットの XRD

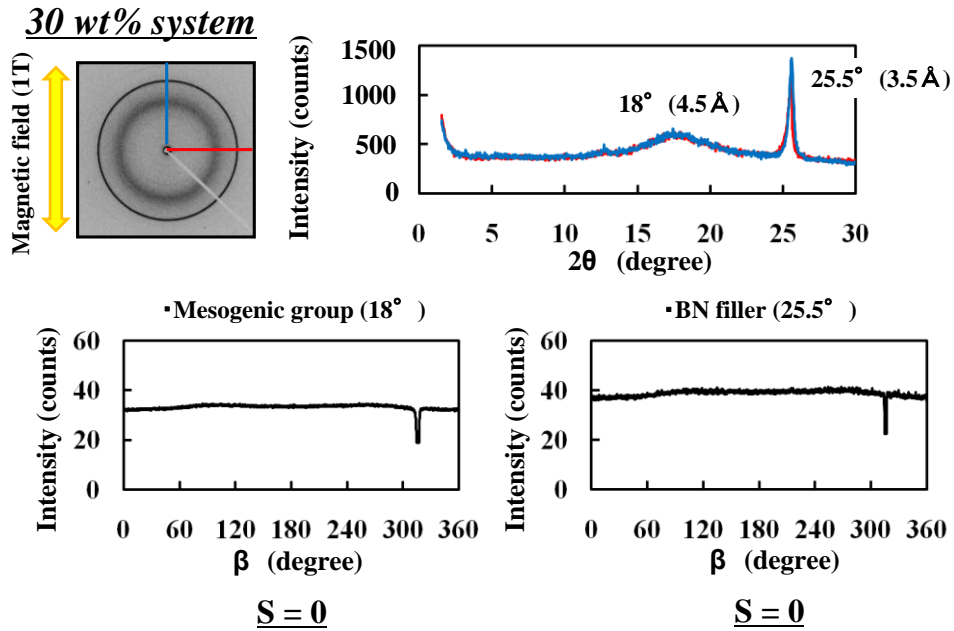


図 3.2.2.3.2.3-4 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 30wt%系コンポジットの XRD

これは、充填量の増加とともに、メソゲン基、BN フィラーの配向度が低下していることから (図 3.2.2.3.2.3-5)、BN フィラー充填量の増加に伴う系の粘度の上昇によって、これらの配向が阻害されたことに起因すると考えられる。

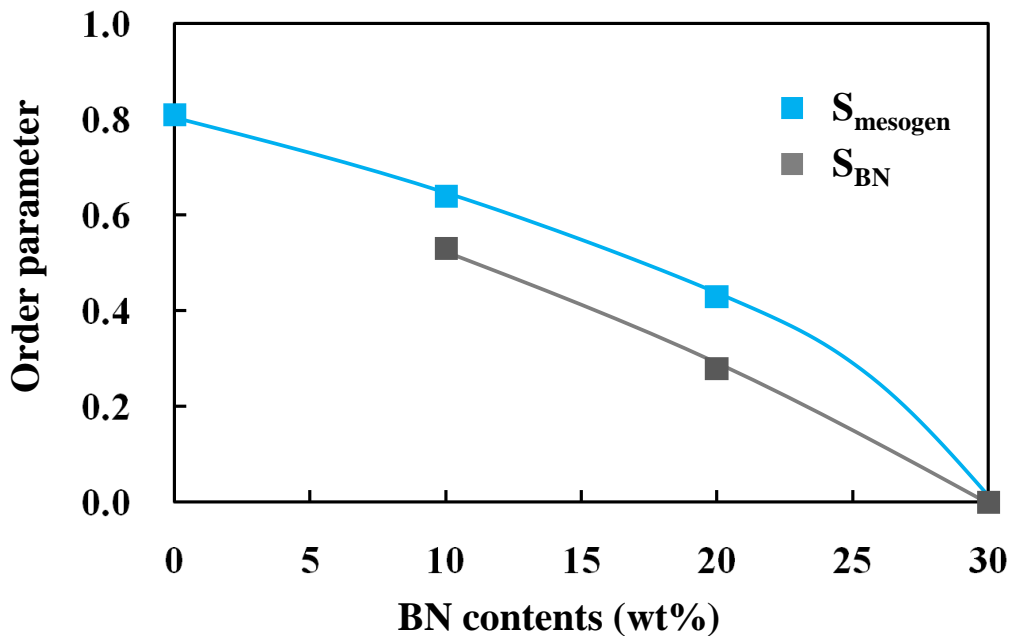


図 3.2.2.3.2.3-5 1T 磁場印加下で硬化した DGEBA (n=0.1)/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの配向度

次に、BN フィラー配向の詳細な機構について検討した。BN フィラー配向の駆動力は、液晶ドメインの磁場配向によるものであると考えられるため、液晶性を示さない汎用のビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用い、磁場印加条件下でコンポジットを調製した。得られたコンポジットの X 線回折測定の結果、18° 付近の無定形ハローに起因するブロードなピークの配向は観察されなかったのに対して、25.5° の BN フィラーに起因するピークは、デバイ環に示した各方向で大幅に異なる強度を示し、その配向度は 0.96 を示した (図 3.2.2.3.2.3-6)。

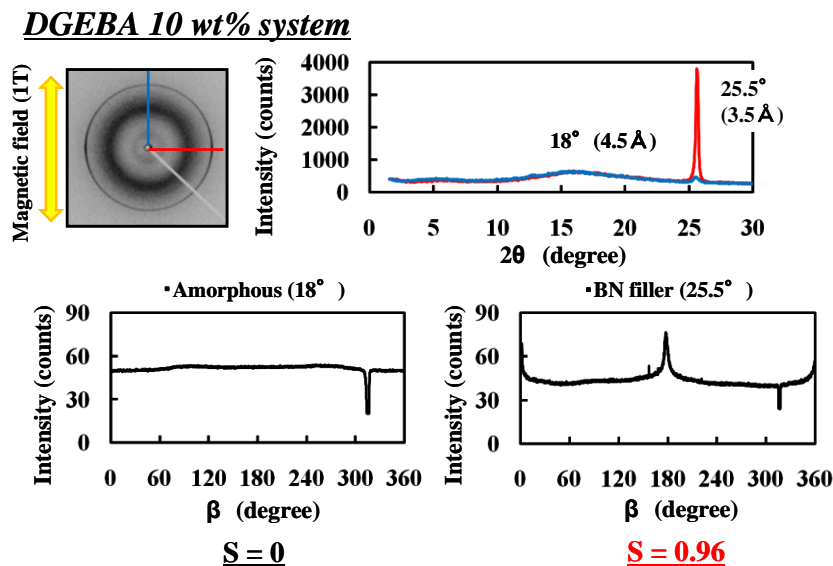


図 3.2.2.3.2.3-6 1T 磁場印加下で硬化した DGEBA (n=0.1)/DDM/BN (HGP) 10wt%系コンポジットの XRD

このことから、BN フィラー自身が、高い異方性磁化率を有し、磁場印加によって BN フィラーの長軸方向が磁場印加方向に沿って配向することが分かった (図 3.2.2.3.2.3-7)。このことから、先の液晶性エポキシ樹脂磁場印加コンポジットにおける BN フィラー配向の駆動力は、液晶ドメインの磁場配向ではなく、BN フィラー自身の異方性磁化率によるものであると考えられる。

•DGEBA system (Isotropic)

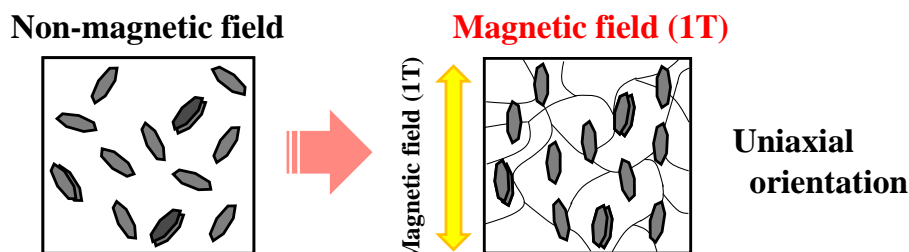


図 3.2.2.3.2.3-7 1T 磁場印加下で硬化した DGEBA (n=0.1)/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの配向構造模式図

しかしながら、低充填量系では BN の配向が確認されたものの、30wt%系では配向度が低下し、40wt%系では配向が確認されなかった (図 3.2.2.3.2.3-8)。このことから、BN の異方性磁化率はフィラー形状などに起因する弱いものであり、より粘度の高い液晶系では十分に配向出来なかったと考えられる。

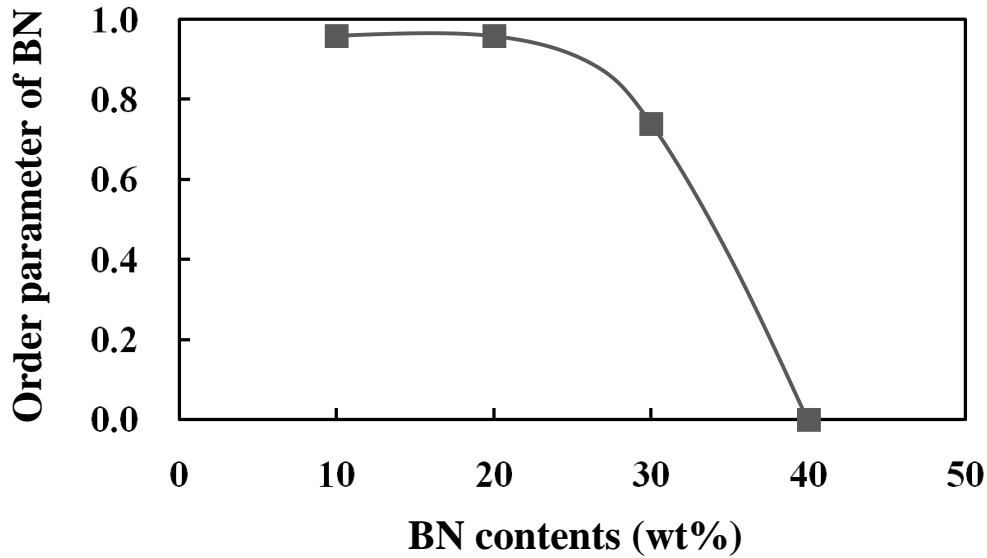


図 3.2.2.3.2.3-8 1T 磁場印加下で硬化した DGEBA (n=0.1)/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの配向度

次に、得られたコンポジットの熱伝導率を算出した結果、メソゲン基、BN の配向が見られた 10wt%、20wt% 系では熱伝導率の向上が確認された(表 3.2.2.3.2.3-1、表 3.2.2.3.2.3-2、表 3.2.2.3.2.3-3)。しかしながら、メソゲン基、BN 共に最も高い熱伝導性を示す方向に配列したにも関わらず、大幅な熱伝導率の向上は確認されなかった。

表 3.2.2.3.2.3-1 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの熱伝導率まとめ

		<i>Thermal conductivity (W/m ·K)</i>				
		Non-magnetic field		Magnetic field (1T)		
<i>BN contents</i>	<i>Curing condition</i>		→			
					$S_{mesogen}$	S_{BN}
Nematic						
10wt%		0.64 ± 0.06	→	0.75 ± 0.05	0.64	0.53
20wt%		1.07 ± 0.09	→	1.13 ± 0.10	0.43	0.28
30wt%		1.39 ± 0.12	⇌	1.36 ± 0.13	0	0
40wt%		2.18 ± 0.16	⇌	2.18 ± 0.12	0	0

表 3.2.2.3.2.3-2 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの熱拡散率まとめ

▪Nematic phase

BN filler content	0	10	20	30	40
Sample A	1.953	5.290	7.665	8.404	13.139
Sample B	2.068	5.312	7.601	8.364	12.723
Average	2.011	5.301	7.633	8.389	12.931

表 3.2.2.3.2.3-3 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの比熱と密度のまとめ

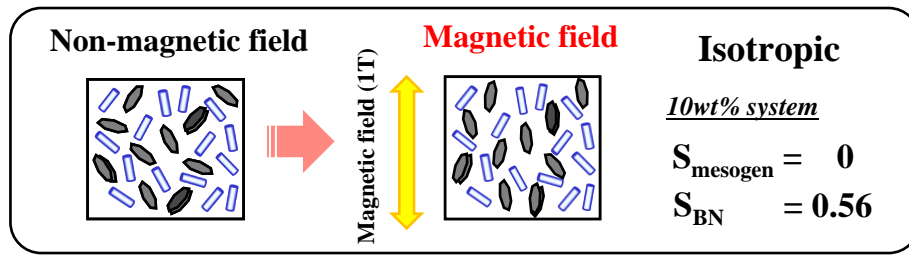
▪Specific heat capacity

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Specific heat capacity (J/g)	1.120	1.080	1.065	1.053	1.037

▪Density

BN filler content (wt%)	0	10	20	30	40
Density (g/cm ³)	1.15	1.31	1.39	1.48	1.55

ここで、フィラーのみがネマチック相系と同程度配列した等方相系コンポジットの熱伝導率を見ると、向上が見られなかったことから、ネマチック相系における熱伝導率の向上は、主にメソゲン基の配列に起因するものであると考えられる（図 3.2.2.3.2.3-9）。これは、低充填量系では、配列したフィラー間にフィラーに比べ熱伝導率の低いマトリクス樹脂が大量に存在するため、フィラーが配列した影響が十分に現れなかったと考えられる。



		<i>10 wt% system</i>			
		Thermal conductivity (W/m ·K)			
Curing Phase structure	Non-magnetic field	Magnetic field (1T)	S_{mesogen}	S_{BN}	
	Nematic	0.64 ± 0.06	0.75 ± 0.05	0.64	0.53
Isotropic	0.45 ± 0.05	0.48 ± 0.03	0	0.56	

図 3.2.2.3.2.3-9 1T 磁場印加下で硬化した DGETP-Me/DDM/BN (HGP) 系コンポジットの熱伝導率まとめ

3.2.2.3.4 結論

前章までに同一の樹脂、硬化剤を用いて得られた等方相硬化物、さらに、ネマチック相、スメクチック相それぞれを形成したポリドメイン、一軸配向硬化物の熱伝導性についての検討を行った結果、より規則的な配列構造を系全体に亘って有するスメクチック相一軸配向硬化物の配列方向において最も優れた熱伝導性を示した。

また、非磁場印加条件下においてコンポジットの調製を行った結果、フィラー充填による粘度の上昇によって液晶配列が阻害され、スメクチック相を形成出来なかったものの、メソゲン基の自己組織化によるフィラー凝集体、熱伝達パスの形成による熱伝導性の向上が確認された。

上記の二つの結果を考慮し、磁場印加条件下においてコンポジットの調製を行った結果、メソゲン基、BN フィラー共に磁場印加方向に配列したコンポジットが得られた。しかしながら、その配向度は、フィラー充填量の増加に伴う粘度の上昇により低下する傾向を示し、大幅な熱伝導性の向上は見られなかった。

3.2.2.4 ツインメソゲンターフェニルエポキシ樹脂の合成と特性評価

達成状況

これまでの検討においては、ターフェニル骨格に分岐を導入したモノメソゲン型エポキシ樹脂を合成しその評価を行った。本研究では、ターフェニル骨格間に柔軟なメチレンスペーサーを導入した、新規なツインメソゲン型エポキシ樹脂の合成を行った。その際、ターフェニル骨格には、立体障害性の高い *t*-ブチル分岐を置換基として用いた。さらに、導入するメチレンスペーサーの炭素数を変化させることで、樹脂モノマーの融点及び相挙動に与える影響について検討を行った。

その結果、メソゲン基としてターフェニル骨格を有する、一連のツインメソゲン型エポキシ樹脂が合成された。得られた樹脂はスペーサーの延長に伴い、融点及び凝固点の低下傾向が観察された。しかしながら、メソゲン基に置換する *t*-ブチル分岐の高い立体障害により、最もスペーサー長の短い炭素数 4 の樹脂以外は液晶性を示さず、炭素数 4 の樹脂においても、降温過程の僅かな温度範囲でしか液晶性を示さなかった。

3.2.2.4.1 実験

3.2.2.4.1.1 試薬

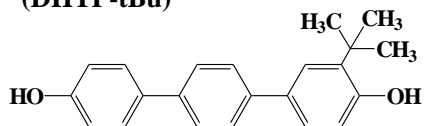
ターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂の合成に用いた試薬を表 3.2.2.3.1.1-1 に示す。

- ・ 1 段階目反応 (中間体ジフェノールの合成)
 - 4,4'-ジヒドロキシ-3-*t*-ブチルターフェニル
(DHTP-*t*Bu, 本州化学工業(株)製, Mw = 318, m.p. 212°C)
 - 1,4-ジブロモブタン (和光純薬工業(株)製, Mw = 216, 純度 98.0%, b.p. 198°C)
 - 1,6-ジブromoヘキサン (東京化成工業(株)製, Mw = 244, 純度 95.0%, b.p. 246°C)
 - 1,8-ジブromoオクタン (東京化成工業(株)製, Mw = 272, 純度 97.0%, b.p. 271°C)
 - 1,10-ジブromoデカン (和光純薬工業(株)製, Mw = 300, 純度 98.0%, m.p. 26°C)
 - 1,12-ジブromoドデカン (和光純薬工業(株)製, Mw = 328, 純度 98.0%, m.p. 40°C)
 - DMF (和光純薬工業(株)製, 純度 99.0%, b.p. 153°C)
 - 炭酸カリウム (和光純薬工業(株)製, Mw = 138, 純度 99.5%)
 - メタノール (和光純薬工業(株)製, 純度 99.5%, b.p. 65°C)
- ・ 2 段階目反応 (ターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂 DGE_xTP-*t*Bu の合成)
 - エピクロロヒドリン (和光純薬工業(株)製, Mw = 92, 純度 99.0%, b.p. 116°C)
 - テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド (東京化成工業(株)製, Mw = 278, 純度 98.0%)
 - 水酸化ナトリウム (和光純薬工業(株)製, Mw = 40, 純度 97.0%)
 - クロロホルム (和光純薬工業(株)製, 純度 99.0%, b.p. 62°C)
 - メタノール (和光純薬工業(株)製, 純度 99.5%, b.p. 65°C)

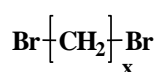
表 3.2.2.3.1.1-1 使用した試薬の化学構造

First step

Mesogenic group:
4,4'-Dihydroxy-3-t-butylterphenyl
(DHTP-tBu)



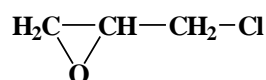
Flexible spacer:
 α, ω -Dibromoalkane
($x = 4, 6, 8, 10, 12$)



Solvent: DMF
Catalyst: K_2CO_3
MeOH

Second step

Epichlorohydrin



Catalyst: t-n-Butylammonium chloride
NaOH aq. 50wt%
Chloroform
MeOH

3.2.2.4.2 合成

3.2.2.4.2.1 中間体ジフェノールの合成

500ml のセパラブルフラスコに α, ω -ジブロモアルカン $7.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ を入れ、そこへ α, ω -ジブロモアルカンの 8 倍モル（当量の 4 倍過剰量）に相当する DHTP-tBu 20.0g ($6.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、 α, ω -ジブロモドデカンの 6 倍モルに相当する K_2CO_3 6.5g ($4.7 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、さらに溶媒として DMF 140ml を加え 70°C 、6 時間加熱攪拌した。

反応後、得られた混合溶液を 200ml のメタノールが入った密閉容器へ移し、冷蔵庫 (8°C) で生成物の析出及び過剰量に用いた DHTP-tBu の除去を行った。冷却後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物を 200ml の蒸留水に加え、攪拌洗浄することで炭酸カリウムを除去した。洗浄後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物を 100ml のメタノールに加え、さらに攪拌洗浄することで残存している DHTP-tBu を除去した。洗浄後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物を 80°C で 4 時間減圧乾燥し、それぞれ乳白色固体を得た。これら一連の合成手順を図 3.2.2.4.2.1-1 に示した。

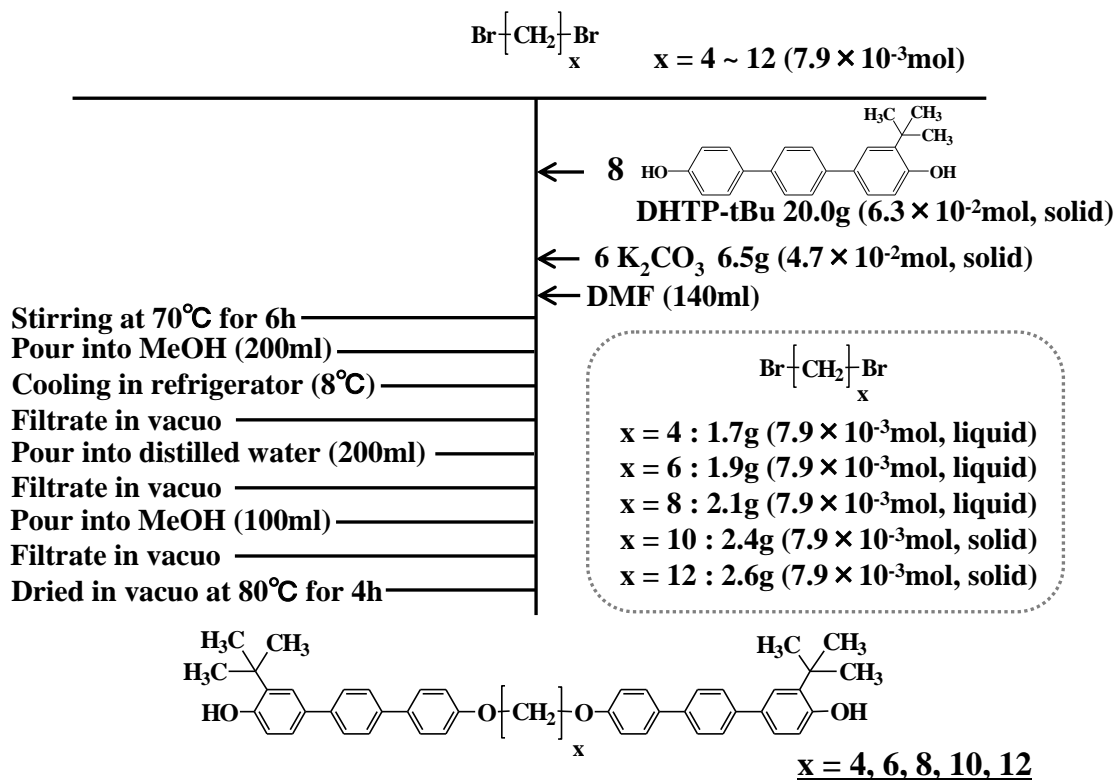


図 3.2.2.4.2.1-1 中間体ジフェノールの合成手順

3.2.2.4.2.2 ターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂 DGExTP-tBu の合成

・ スーパー炭素数 $x = 4, 6, 8$ の場合

500ml のセパラブルフラスコに合成した中間体ジフェノール 4.0g ($x = 4 : 5.8 \times 10^{-3} \text{mol}$, $x = 6 : 5.6 \times 10^{-3} \text{mol}$, $x = 8 : 5.4 \times 10^{-3} \text{mol}$, 全て $n = 0$ 量体と仮定) を入れ、そこへ中間体ジフェノールの 100 倍モルに相当するエピクロロヒドリン ($x = 4 : 53.4 \text{g}$ (0.58mol), $x = 6 : 51.5 \text{g}$ (0.56mol), $x = 8 : 49.3 \text{g}$ (0.54mol)), テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド 0.05g を加え、110°C、3 時間加熱攪拌した。

反応後、得られた混合溶液を室温まで冷却させることで生成物を析出させた。吸引濾過をすることで析出物を濾別し、メタノール 100ml を用いて洗浄した。得られた析出物を蒸留水 100ml に加え、攪拌洗浄することで塩を除去した。洗浄後、吸引濾過を行い、得られた沈殿物を 80°C の減圧恒温槽で 4 時間乾燥し、それぞれ白色固体を得た。これら一連の合成手順を図 3.2.2.4.2.2-1 に示した。

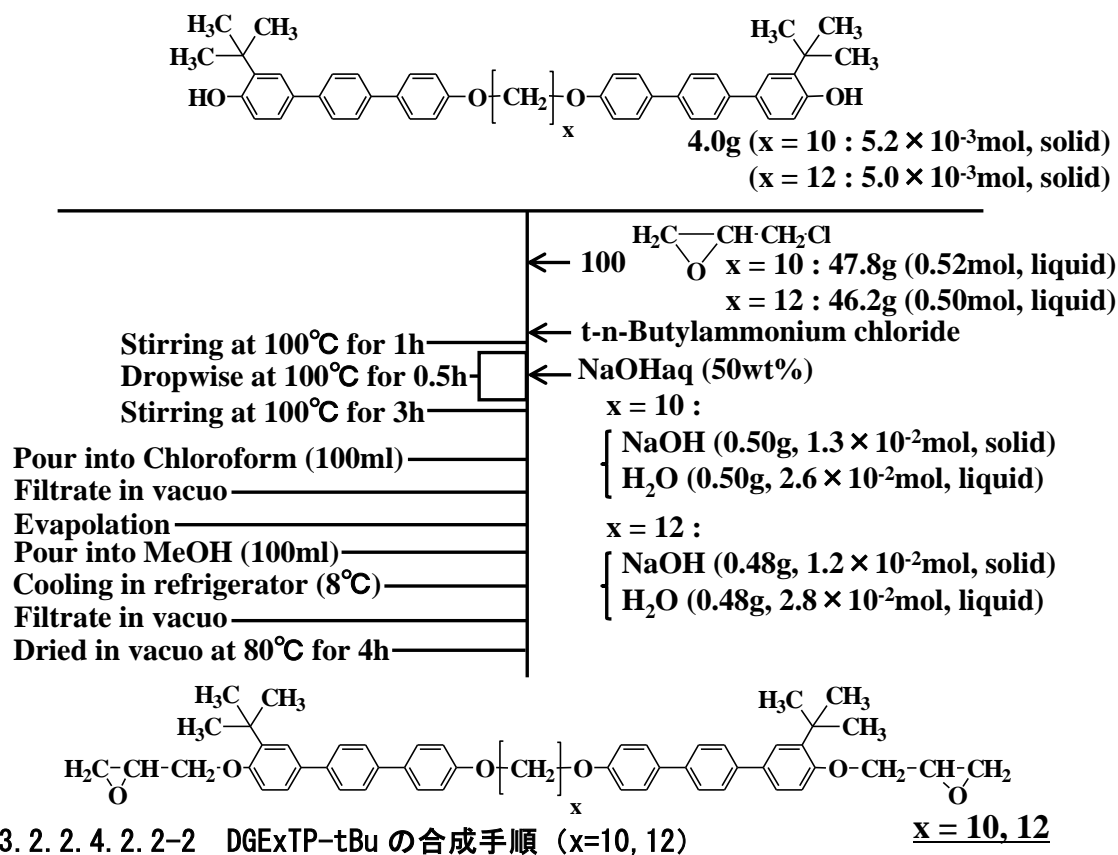


図 3. 2. 2. 4. 2. 2-2 DGExTP-tBu の合成手順 (x=10, 12)

表 3. 2. 2. 4. 2. 2-1 DGExTP-tBu の合成収率 (x=4, 6, 8, 10, 12)

	x = 4	x = 6	x = 8	x = 10	x = 12
Step 1 (Intermediate diphenol)	67%	68%	57%	76%	72%
Step 2 (DGExTP-tBu)	78%	83%	82%	79%	85%
Total	52%	56%	47%	60%	61%

3.2.2.4.3 測定

3.2.2.4.3.1 FT-IR 測定

合成した生成物の同定には FT-IR スペクトル測定を用いた。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計 (Spectrum100, PERKIN ELMER 社製) を用いた。粉末の試料を測定するために KBr 板成型時に粉末試料を混合して加工することにより測定試料を得た。

測定範囲：450～4000 cm^{-1}

積算回数：4 回

測定分解能：4.0 cm^{-1}

3.2.2.4.3.2 $^1\text{H-NMR}$ 測定

合成した生成物の同定には $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を用いた。測定には超伝導フーリエ変換型核磁器共鳴装置 (JNM-EX400, 日本データム株製) を用いた。

サンプル量：約 1.0mg

測定溶媒：重クロロホルム (重 CDCl_3) 約 5ml

内部標準：テトラメチルシラン (TMS)

磁場強度：400MHz

積算回数：32 回

3.2.2.4.3.3 GPC 測定

合成した生成物の分子量分布の測定には高速液体クロマトグラフ (LC-10AD, 島津製作所株製) を用いた。

試料溶媒及びキャリア溶媒：テトラヒドロフラン

(和光純薬工業株製, $M_w = 72$, 純度 99.5%, b.p. 66 $^{\circ}\text{C}$)

試料濃度：0.05wt/vol%

測定温度：40 $^{\circ}\text{C}$

流速：1ml/min

検出器：示差屈折計

3.2.2.4.3.4 DSC 測定

合成した生成物の融点の測定には示差走査熱量計 (DSC7020, セイコー電子工業株製) を用いた。試料はアルミパンに封入し、測定を行った。

サンプル量：3.0mg

測定範囲：50～300 $^{\circ}\text{C}$

昇温及び降温速度：5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.2.4.3.5 POM 観察

合成した生成物の液晶性の検討には偏光顕微鏡を用いた。観察には、偏光顕微鏡 (BH-2, OLYMPUS株製) 及びホットプレート (TPC-2000, ULVAC株製) を用いた。

倍率：200 倍 (接眼レンズ 10 倍, 対物レンズ 20 倍)

昇温及び降温速度：5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.2.4.4 結果及び考察

3.2.2.4.4.1 ターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂の同定

3.2.2.4.4.1.1 DGE4TP-tBu の同定

図 3.2.2.4.2.1-1 に従い合成された中間体ジフェノールの同定結果を示す。まず、1 段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。出発物 DHTP-tBu 及び得られた中間体ジフェノールの FT-IR スペクトルを図 3.2.2.4.4.1.1-1 に示す。

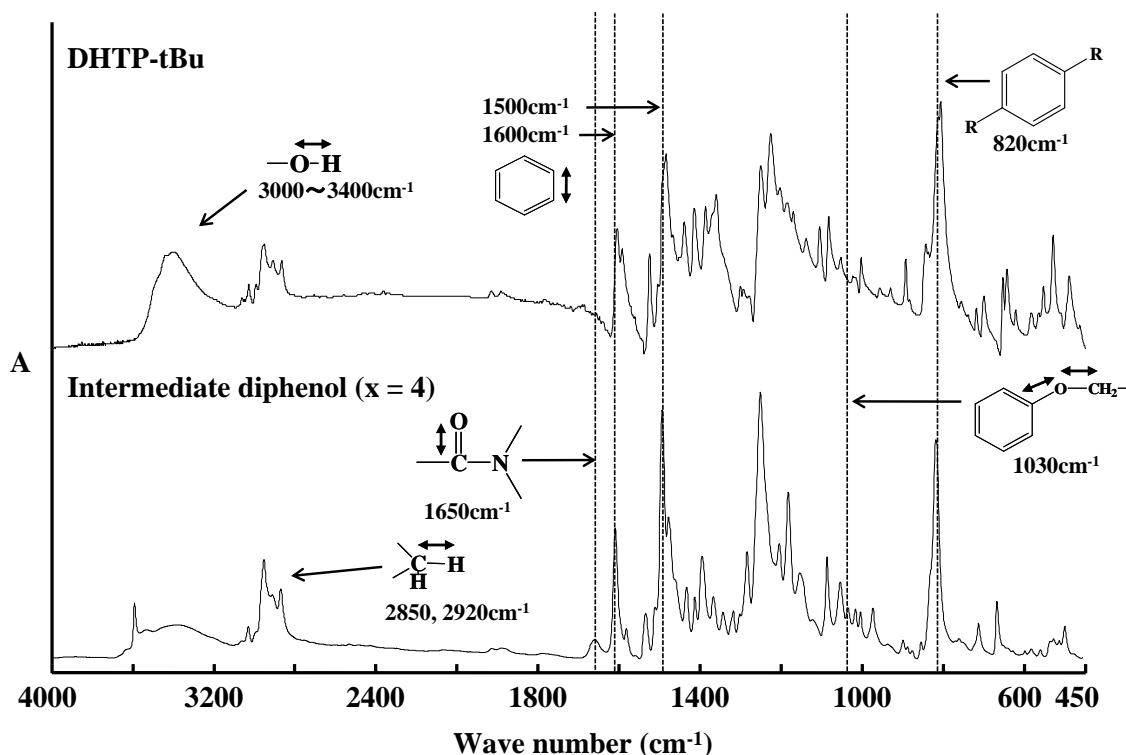


図 3.2.2.4.4.1.1-1 DHTP-tBu と中間体ジフェノール (x=4) の FT-IR スペクトル

その結果、 1500cm^{-1} 及び 1600cm^{-1} 付近のベンゼン環に起因するピーク、 820cm^{-1} 付近の *p* 位 2 置換ベンゼンに起因するピークは反応前、反応後ともに顕著に観察された。しかしながら、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因する幅広いピークが反応前後で減少した。さらに、反応後 1030cm^{-1} 付近の芳香族エーテルに起因するピークが新たに観察され、 2850 及び 2920cm^{-1} 付近の第 2 級炭素に起因するピークの増加が観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu のヒドロキシル基と 1,4-ジブromobutan が反応し、エーテル結合が形成したものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 820 (C=C, aromatic)

次に、得られた中間体ジフェノールの化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った(図 3.2.2.4.4.1.1-2)。 2.0ppm 付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、 $6.8\sim 7.6\text{ppm}$ 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、 4.8ppm 付近にヒドロキシル基、 4.0ppm 付近にメチレン鎖、 1.4ppm 付近に *t*-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である中間体ジフェノールの構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的のツインメソゲン型の中間体ジフェノールが得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.3 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.8 (s, 1H, aromatic), 4.8 (s, 1H, OH), 4.0 (t, 2H, CH_2), 2.0 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3)

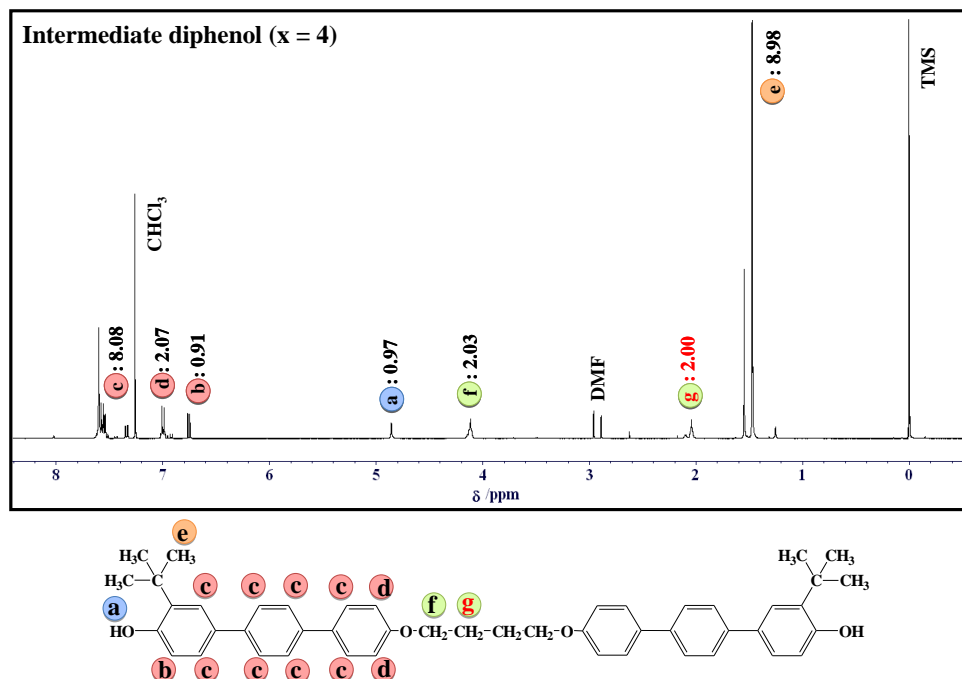


図 3.2.2.4.4.1.1-2 中間体ジフェノール($x=4$)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、図 3.2.2.4.2.2-1 に従い合成された DGE4TP-tBu の同定結果を示す。まず、2 段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。中間体ジフェノールと合わせて図 3.2.2.4.4.1.1-3 に示す。その結果、エポキシ化後、 915cm^{-1} にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、 1030cm^{-1} の芳香族エーテルに起因するピークの増加、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、中間体ジフェノールのヒドロキシル基とエピクロロヒドリンのクロロ基が反応することで、エポキシ化されたものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): 3000 ~ 3400 (O-H), 2920, 2850 (C-H), 1650 (C=O), 1600, 1500 (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 915 (C-O, epoxy), 820 (C=C, aromatic)

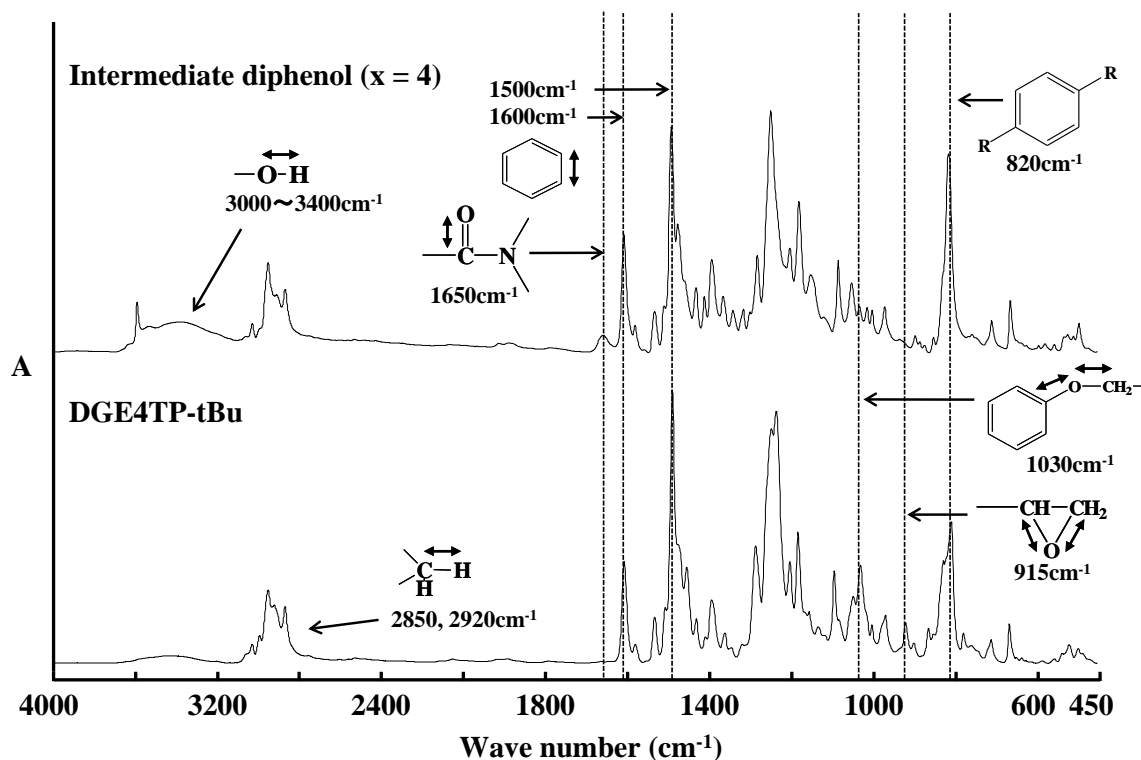


図 3.2.2.4.4.1.1-3 DGE4TP-tBu (x=4) の FT-IR スペクトル

次に、得られた DGE4TP-tBu の化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った (図 3.2.2.4.4.1.1-4)。2.0ppm 付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、2.8~4.3ppm 付近にエポキシ基、4.0ppm 付近にメチレン鎖、1.4ppm 付近に t-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である DGE4TP-tBu の構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的の炭素数 4 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.4 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.9 (s, 1H, aromatic), 4.3, 4.0 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 4.0 (t, 2H, CH_2), 3.4 (t, 1H, CH (epoxy)), 3.0, 2.8 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 2.0 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3)

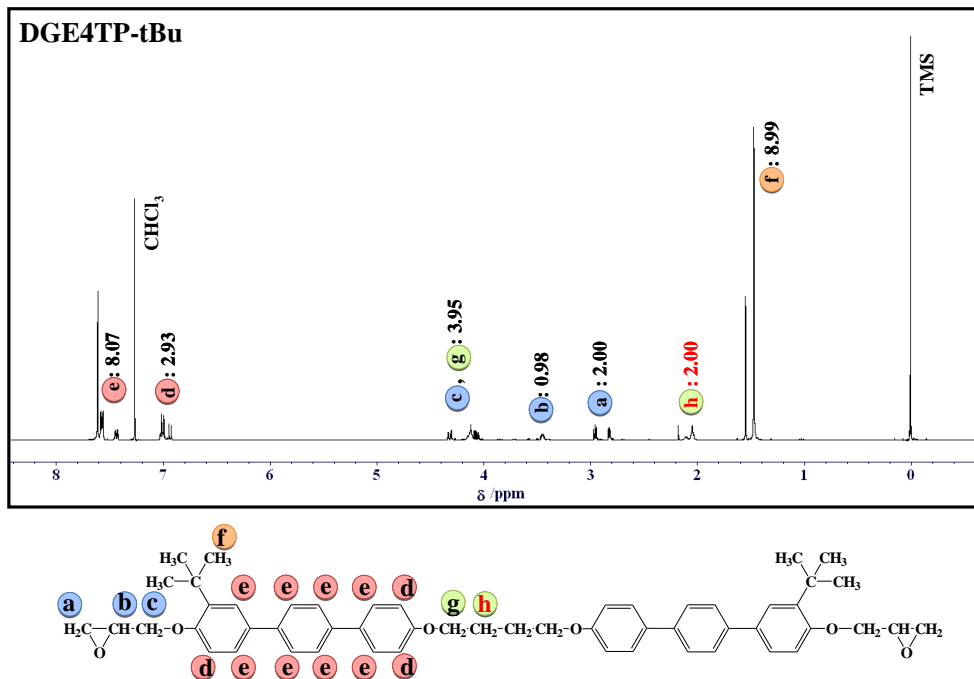


図 3.2.2.4.4.1.1-4 DGE4TP-tBu (x=4) の ¹H-NMR スペクトル

次に、ターフェニル骨格に置換する t-ブチル分岐の方向（スペーサー側及び末端側）について検討を行った。図 3.2.2.4.4.1.1-5 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE4TP-tBu の ¹H-NMR スペクトルを示す。その結果、5ppm 付近にヒドロキシル基のプロトンに起因するピークが DHTP-tBu で 2 本(a, b)、中間体ジフェノールで 1 本(b)観察され、1 段階目の反応において a のピークのみが消失した。また、いずれのピークもプロトン比は約 1.0 であった。このことから、電子密度の異なる両端のヒドロキシル基のどちらかが、選択的に反応したものと考えられる。さらに、ヒドロキシル基に隣接するターフェニル骨格中のプロトンに起因するピーク (7.0 ~6.8ppm) において、1 段階目反応後で c のピーク、2 段階目反応後で d のピークのシフトが観察された。また、それぞれのプロトン比が c で約 2.0、d で 1.0 を示していることから、1 段階目で分岐の存在しない側のヒドロキシル基、2 段階目で分岐側のヒドロキシル基が選択的に反応したものと考えられる。したがって、ターフェニル骨格の t-ブチル基はほぼ末端側に有するものと考えられる。これは、t-ブチル分岐の立体障害により、1 段階目において DHTP-tBu と 1,4-ジブプロモブタンの反応が、分岐の存在しない側のヒドロキシル基と選択的に反応したためと考えられる。

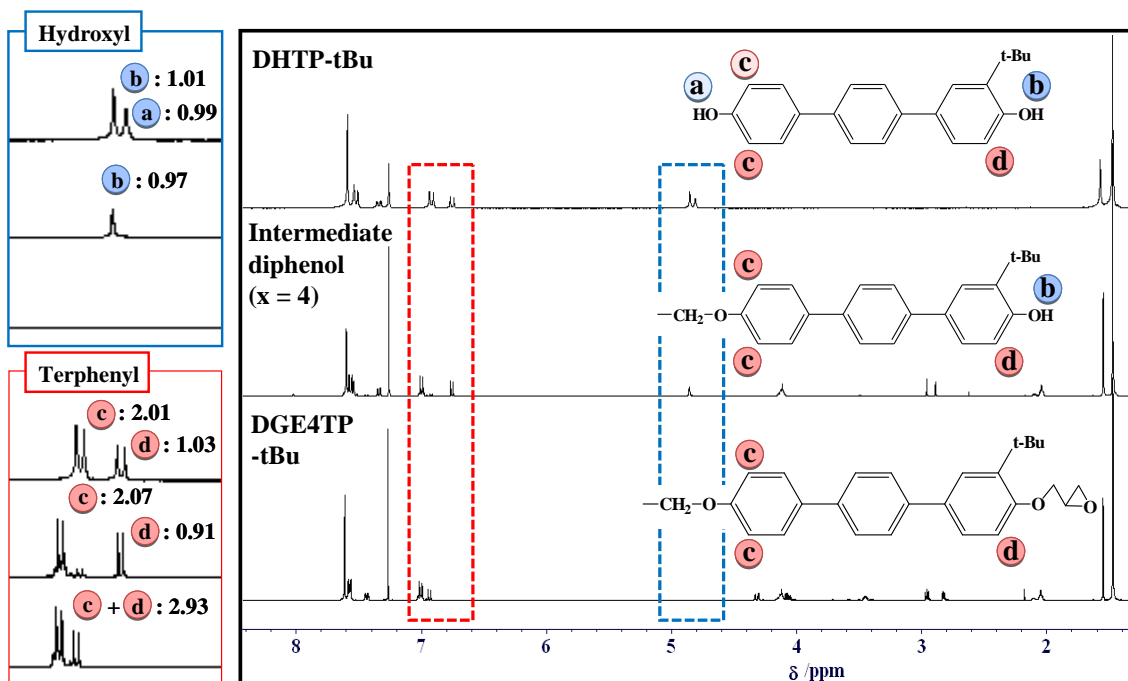
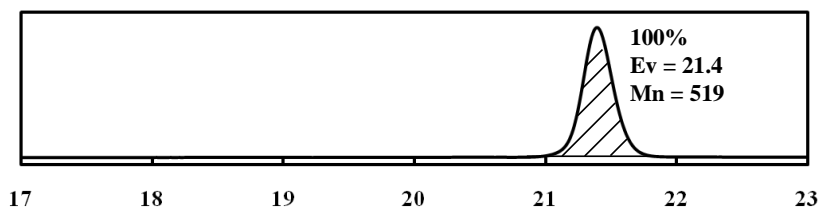


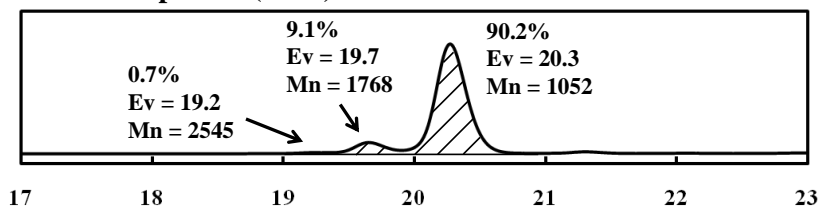
図 3.2.2.4.4.1.1-5 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=4)、DGE4TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、分子量分布を確認するために、GPC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.1-6 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE4TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、DHTP-tBu は溶出量 21.4ml に単一のピークを示した。さらに、中間体ジフェノールでは、溶出量 20.3、19.7 及び 19.2ml にピークが観察された。中間体ジフェノールでは溶出量 21.4ml にピークが観察されないことから、これらのピークは反応生成物に起因するものと考えられる。また、先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.1-2) から、溶出量 20.3ml のピークが目的の中間体ジフェノールに起因するものと考えられ、溶出量 19.7 及び 19.2ml のピークは、一部多量化した $n=1$ 及び 2 量体に起因するものと考えられる。したがって、目的の単量体を約 9 割含むことが観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu を当量の 4 倍過剰量加えることで、分子量分布の制御が可能であることが確認された。また、DGE4TP-tBu では、ピーク位置がややシフトしたものの、ピーク面積比と共に大きな変化は観察されなかった。先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.1-4) と合わせると、約 9 割の目的の単量体を含む DGE4TP-tBu が得られたものと考えられる。また、平均繰り返し単位数を計算したところ、 $n=0.1$ となった。

DHTP-tBu



Intermediate diphenol (x = 4)



DGE4TP-tBu

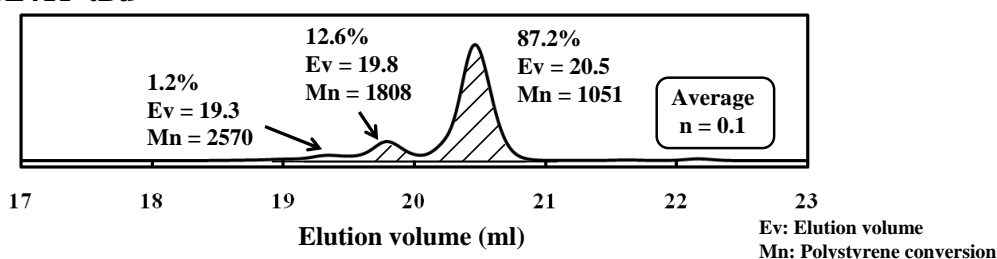


図 3.2.2.4.4.1.1-6 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=4)、DGE4TP-tBu の GPC チャート

次に、合成過程における相転移温度の変化について検討するために、DSC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.1-7 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE4TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、それぞれで 212°C、245°C 及び 249°C に非常に大きな吸熱ピークが観察された。そこで、ホットプレート上で実際に加熱し目視で観察したところ、これらの吸熱ピークが融点に起因するものと確認された。したがって、出発物である DHTP-tBu に比べ、生成物の方が高融点であることが観察された。これは、非常に結晶性に高いターフェニル骨格を、分子中に 2 つも含有していることに起因するものと考えられる。また、中間体ジフェノールに比べ DGE4TP-tBu では、融点が上昇する結果となった。一般に、柔軟なグリシジル基を末端に導入したエポキシ化合物では、中間体のジフェノールに比べ、融点が低下することが推測される。このような結果が得られた要因としては、メソゲン基に非常に大きな t-ブチル分岐を有しており、かつ非常に長鎖なツインメソゲン型構造をとっているため、グリシジル基を導入することでさらに分子同士が絡まりやすくなり、融点が高くなったことが考えられる。

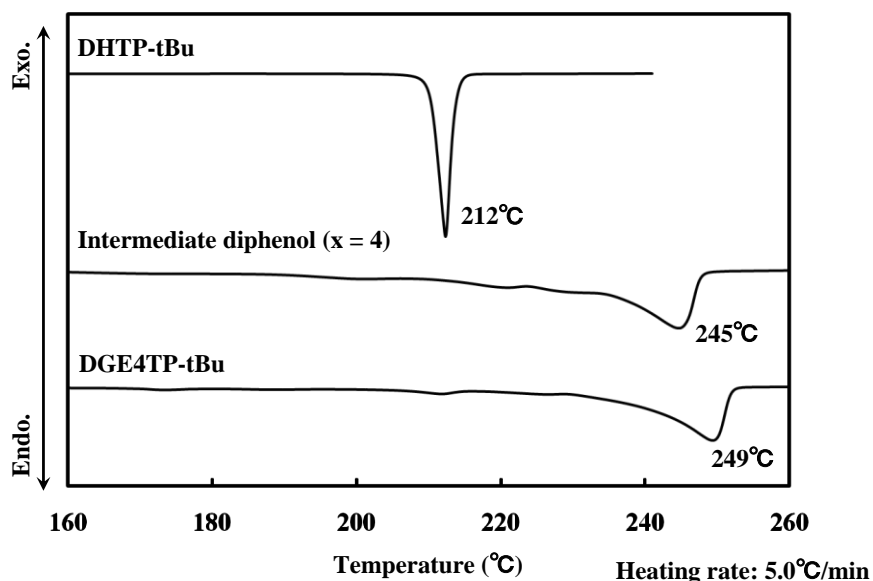


図 3.2.2.4.4.1.1-7 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=4)、DGE4TP-tBu の DSC 曲線

次に、降温過程も合わせて DGE4TP-tBu の DSC 測定結果を示す (図 3.2.2.4.4.1.1-8)。昇温過程では、先に示した (図 3.2.2.4.4.1.1-7) 249°Cの融点に起因する吸熱ピークのみであったが、降温過程では、凝固点に起因する 215°Cの発熱ピークに加え、217°Cと複数の発熱ピークが観察された。凝固点に起因する 215°Cのピークに比べ、217°Cのピークが非常に小さいことから、液晶相をこのピーク間の温度範囲で発現する可能性が示唆された。

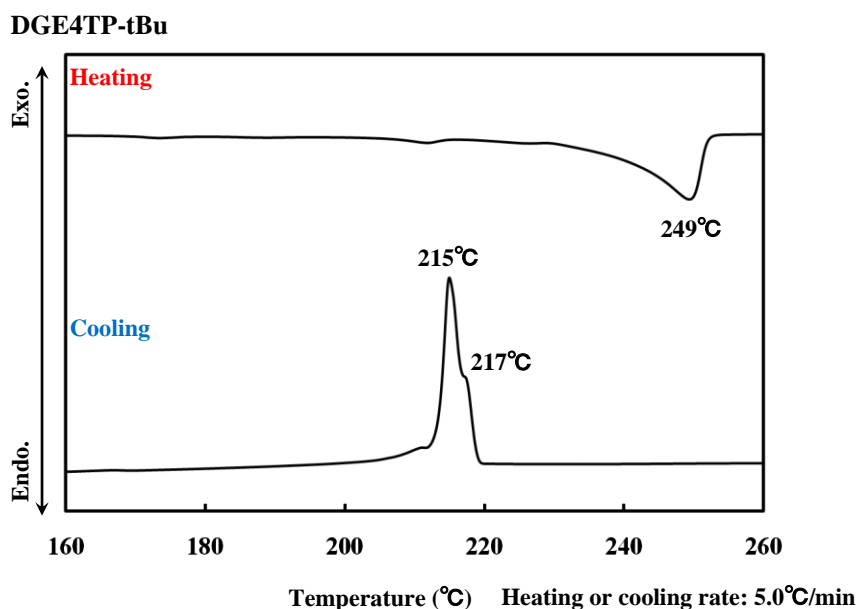


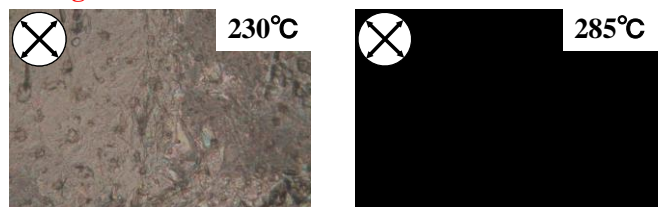
図 3.2.2.4.4.1.1-8 DGE4TP-tBu の DSC 曲線

そこで、液晶性の有無を確認するために、偏光顕微鏡観察を行った (図 3.2.2.4.4.1.1-9)。その結果、昇温過程では、281°Cで結晶相から等方相への融解のみが観察された。これは、DSC 測定における 249°Cに相当するものと考えられる。しかしながら、降温過程では、241°C

で等方相からネマチック相に起因するシュリーレン模様が観察され、240℃で結晶相への凝固が観察された。これは、DSC 測定における 217℃及び 215℃に相当するものと考えられる。したがって、僅か 1℃程ではあるが、ネマチック液晶相の発現が確認された。

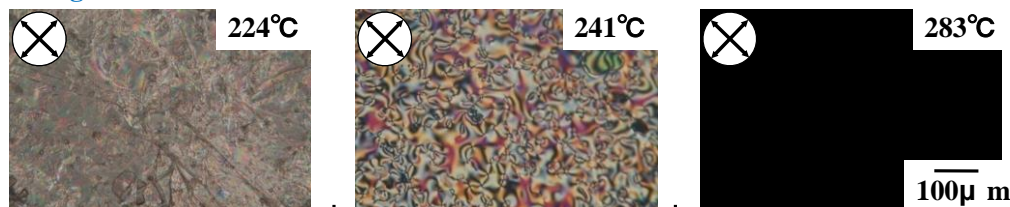
DGE4TP-tBu

Heating



Crystal 281°C Isotropic

Cooling



Crystal 240°C Nematic 241°C Isotropic

Heating or cooling rate : 5°C/min
Magnification : × 200

図 3.2.2.4.4.1.1-9 DGE4TP-tBu の偏光顕微鏡観察結果

以上の結果から、目的の炭素数 4 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られた。また、得られた樹脂は、降温過程の僅かな温度範囲で液晶性を示すことが確認された。

3.2.2.4.4.1.2 DGE6TP-tBu の同定

図 3.2.2.4.2.1-1 に従い合成された中間体ジフェノールの同定結果を示す。まず、1 段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。出発物 DHTP-tBu 及び得られた中間体ジフェノールの FT-IR スペクトルを図 3.2.2.4.4.1.2-1 に示す。その結果、 1500cm^{-1} 及び 1600cm^{-1} 付近のベンゼン環に起因するピーク、 820cm^{-1} 付近の *p* 位 2 置換ベンゼンに起因するピークは反応前、反応後ともに顕著に観察された。しかしながら、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因する幅広いピークが反応前後で減少した。さらに、反応後 1030cm^{-1} 付近の芳香族エーテルに起因するピークが新たに観察され、 2850 及び 2920cm^{-1} 付近の第 2 級炭素に起因するピークの増加が観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu のヒドロキシル基と 1,6-ジブロモヘキサンが反応し、エーテル結合が形成したものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 820 (C=C, aromatic)

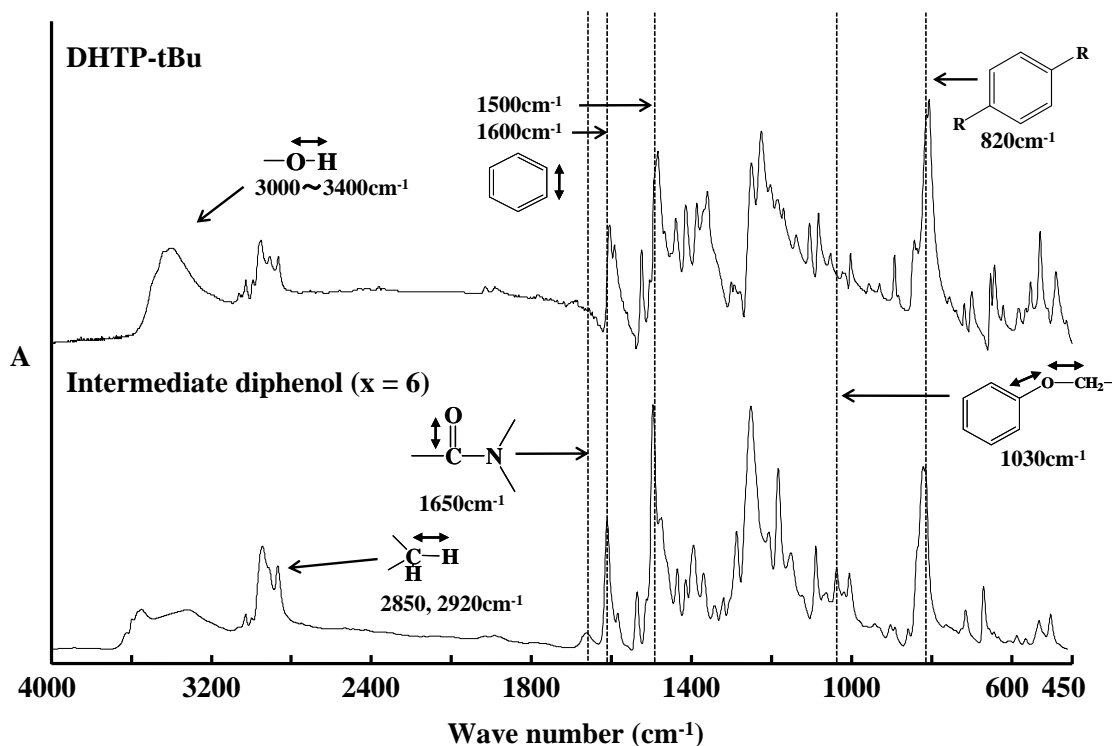


図 3.2.2.4.4.1.2-1 DHTP-tBu と中間体ジフェノール (x=6) の FT-IR スペクトル

次に、得られた中間体ジフェノールの化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った(図 3.2.2.4.4.1.2-2)。 1.8ppm 付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、 $6.8\sim 7.6\text{ppm}$ 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、 4.8ppm 付近にヒドロキシル基、 4.0 及び 1.6ppm 付近にメチレン鎖、 1.4ppm 付近に *t*-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である中間体ジフェノールの構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的のツインメソゲン型の中間体ジフェノールが得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.3 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.8 (s, 1H, aromatic), 4.8 (s, 1H, OH), 4.0 (t, 2H, CH_2), 1.8 (m, 2H, CH_2), 1.6 (m, 2H,

CH₂), 1.4 (s, 9H, CH₃)

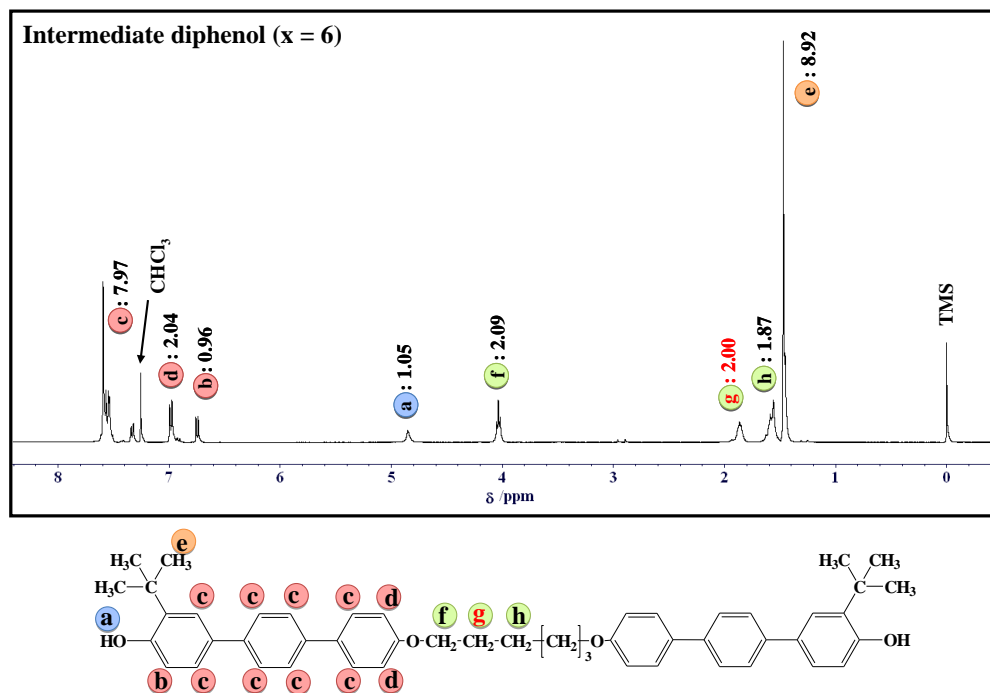


図 3.2.2.4.4.1.2-2 中間体ジフェノール(x=6)の¹H-NMR スペクトル

次に、図 3.2.2.4.2.2-1 に従い合成された DGE6TP-tBu の同定結果を示す。まず、2 段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。中間体ジフェノールと合わせて図 3.2.2.4.4.1.2-3 に示す。その結果、エポキシ化後、915cm⁻¹ にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、1030cm⁻¹ の芳香族エーテルに起因するピークの増加、3000~3400cm⁻¹ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、中間体ジフェノールのヒドロキシル基とエピクロロヒドリンのクロロ基が反応することでエポキシ化されたものと考えられる。

IR (KBr, cm⁻¹): 3000 ~ 3400 (O-H), 2920, 2850 (C-H), 1650 (C=O), 1600, 1500 (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 915 (C-O, epoxy), 820 (C=C, aromatic)

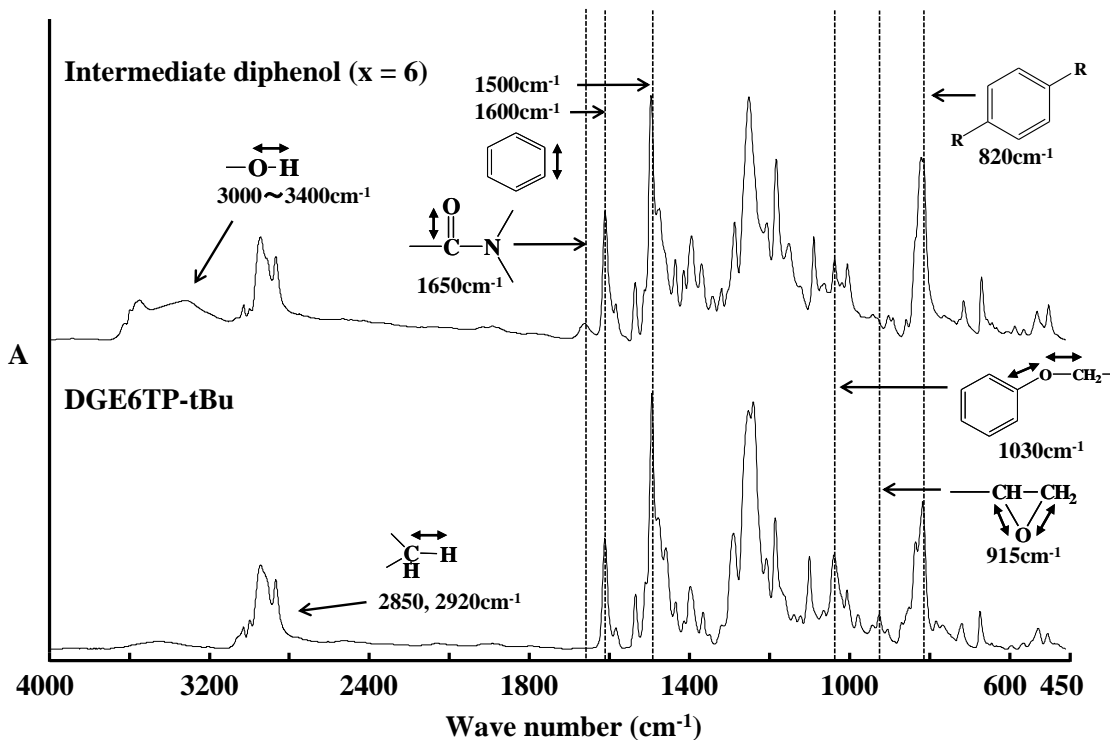


図 3.2.2.4.4.1.2-3 中間体ジフェノール(x=6)と DGE6TP-tBu の FT-IR スペクトル

次に、得られた DGE6TP-tBu の化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った (図 3.2.2.4.4.1.2-4)。1.8ppm 付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、2.8~4.3ppm 付近にエポキシ基、4.0 及び 1.6ppm 付近にメチレン鎖、1.4ppm 付近に t-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である DGE6TP-tBu の構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的の炭素数 6 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.4 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.9 (s, 1H, aromatic), 4.3, 4.0 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 4.0 (t, 2H, CH_2), 3.4 (t, 1H, CH (epoxy)), 3.0, 2.8 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 1.8 (m, 2H, CH_2), 1.6 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3)

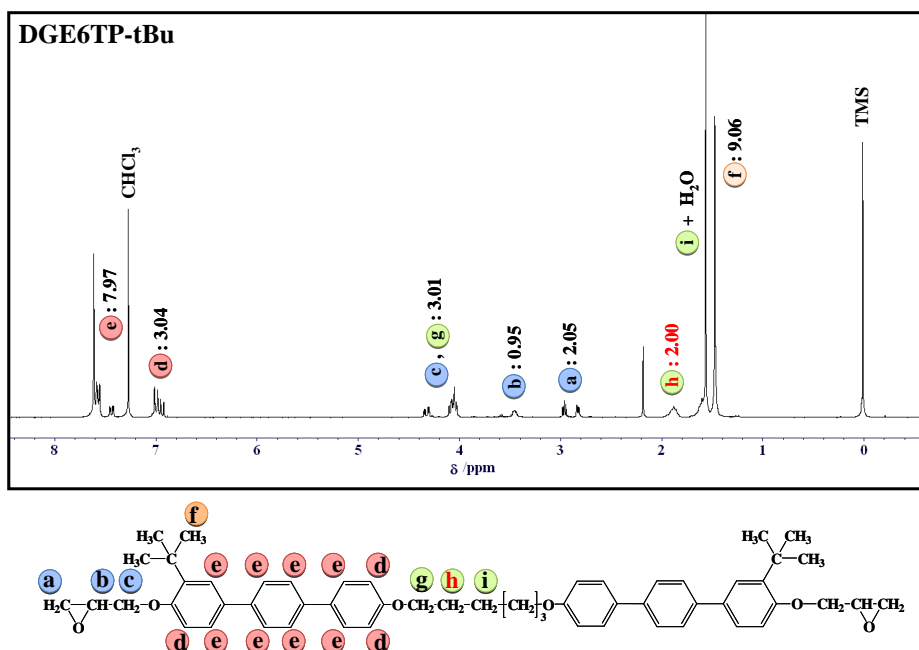


図 3.2.2.4.4.1.2-4 DGE6TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、ターフェニル骨格に置換する *t*-ブチル分岐の方向（スペーサー側及び末端側）について検討を行った。図 3.2.2.4.4.1.2-5 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE6TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。その結果、5ppm 付近にヒドロキシル基のプロトンに起因するピークが DHTP-tBu で 2 本(a, b)、中間体ジフェノールで 1 本(b)観察され、1 段階目の反応において a のピークのみが消失した。また、いずれのピークもプロトン比は約 1.0 であった。このことから、電子密度の異なる両端のヒドロキシル基のどちらかが、選択的に反応したものと考えられる。さらに、ヒドロキシル基に隣接するターフェニル骨格中のプロトンに起因するピーク (7.0~6.8ppm) において、1 段階目反応後で c のピーク、2 段階目反応後で d のピークのシフトが観察された。また、それぞれのプロトン比が c で約 2.0、d で 1.0 を示していることから、1 段階目で分岐の存在しない側のヒドロキシル基、2 段階目で分岐側のヒドロキシル基が選択的に反応したものと考えられる。したがって、ターフェニル骨格の *t*-ブチル基はほぼ末端側に有するものと考えられる。これは、*t*-ブチル分岐の立体障害により、1 段階目において DHTP-tBu と 1,6-ジブロモヘキサンの反応が、分岐の存在しない側のヒドロキシル基と選択的に反応したためと考えられる。

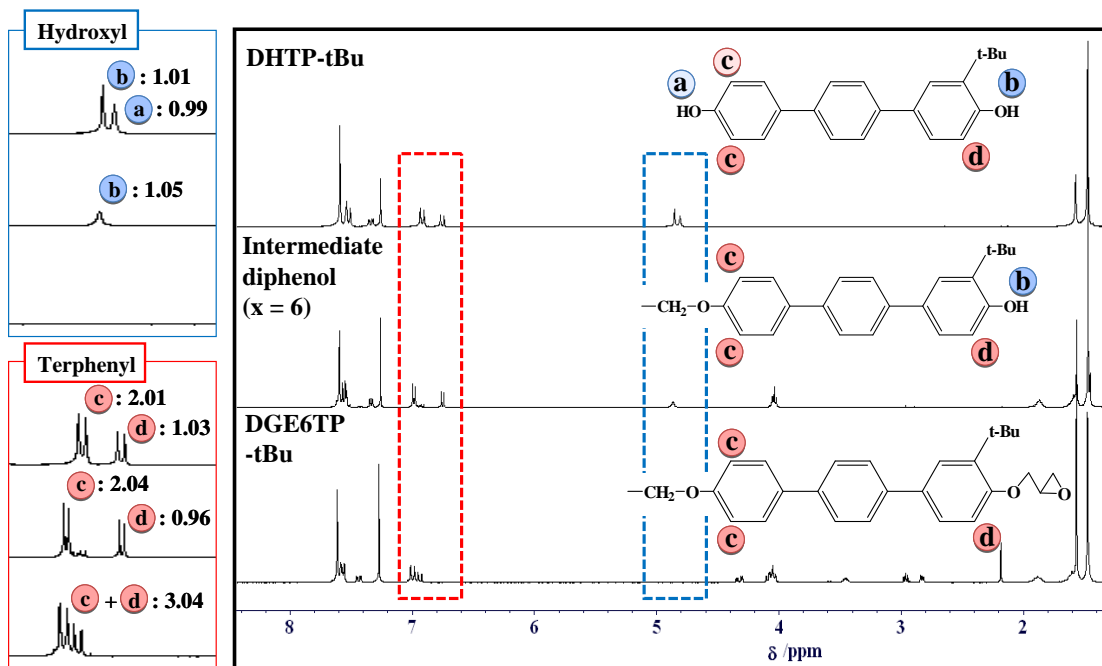
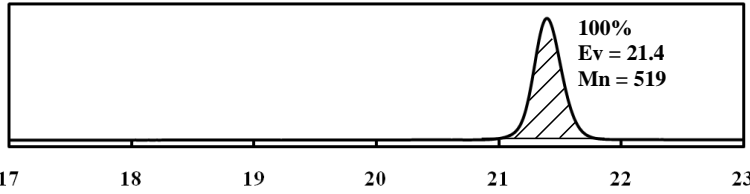


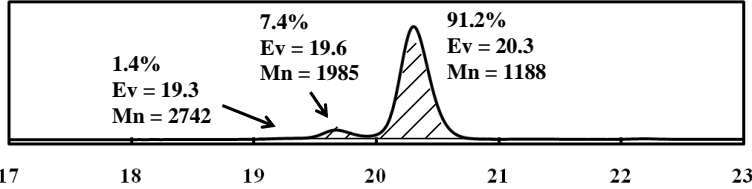
図 3.2.2.4.4.1.2-5 DHTP-tBu、中間体ジフェノール、DGE6TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、分子量分布を確認するために、GPC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.2-6 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE6TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、DHTP-tBu は溶出量 21.4ml に単一のピークを示した。さらに、中間体ジフェノールでは、溶出量 20.3、19.6 及び 19.3ml にピークが観察された。中間体ジフェノールでは溶出量 21.4ml にピークが観察されないことから、これらのピークは反応生成物に起因するものと考えられる。また、先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果（図 3.2.2.4.4.1.2-2）から、溶出量 20.3ml のピークが目的の中間体ジフェノールに起因するものと考えられ、溶出量 19.6 及び 19.3ml のピークは、一部多量化した n=1 及び 2 量体に起因するものと考えられる。したがって、目的の単量体を約 9 割含むことが観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu を当量の 4 倍過剰量加えることで、分子量分布の制御が可能であることが確認された。

DHTP-tBu



Intermediate diphenol (x = 6)



DGE6TP-tBu

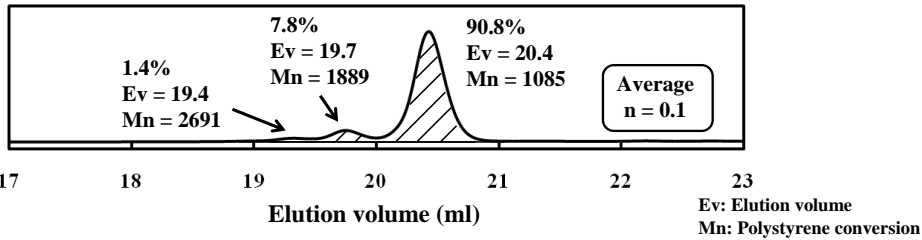


図 3.2.2.4.4.1.2-6 DHTP-tBu、中間体ジフェノール、DGE6TP-tBu の GPC チャート

また、DGE6TP-tBu では、ピーク位置がややシフトしたものの、ピーク面積比と共に大きな変化は観察されなかった。先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.2-4) と合わせると、約 9 割の目的の単量体を含む DGE6TP-tBu が得られたものと考えられる。また、平均繰り返し単位数を計算したところ、 $n=0.1$ となった。

次に、合成過程における相転移温度の変化について検討するために、DSC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.2-7 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE6TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、それぞれで 212°C 、 238°C 及び 223°C に非常に大きな吸熱ピークが観察された。そこで、ホットプレート上で実際に加熱し目視で観察したところ、これらの吸熱ピークが融点に起因するものと確認された。したがって、先のスパーサー炭素数 4 の生成物の結果 (図 3.2.2.4.4.1.1-7) と同様に、出発物である DHTP-tBu に比べ、生成物の方が高融点であることが観察された。これは、非常に結晶性に高いターフェニル骨格を、分子中に 2 つも含有していることに起因するものと考えられる。

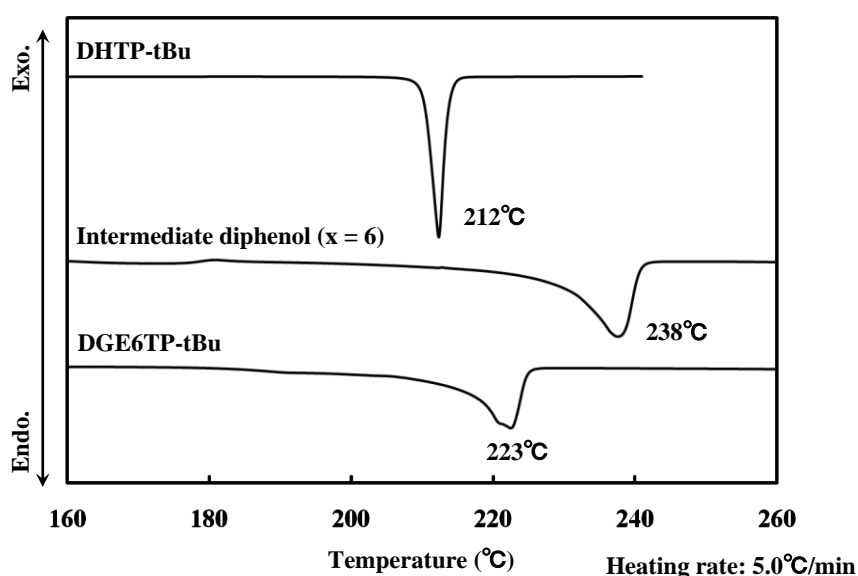


図 3.2.2.4.4.1.2-7 DHTP-tBu、中間体ジフェノール、DGE6TP-tBu の DSC 曲線

次に、降温過程も合わせて DGE6TP-tBu の DSC 測定結果を示す (図 3.2.2.4.4.1.2-8)。昇温過程では、先に示した (図 3.2.2.4.4.1.2-7) 223°C の融点に起因する吸熱ピークのみが、降温過程では、凝固点に起因する 196°C の発熱ピークと、両過程ともに単一のピークが観察された。

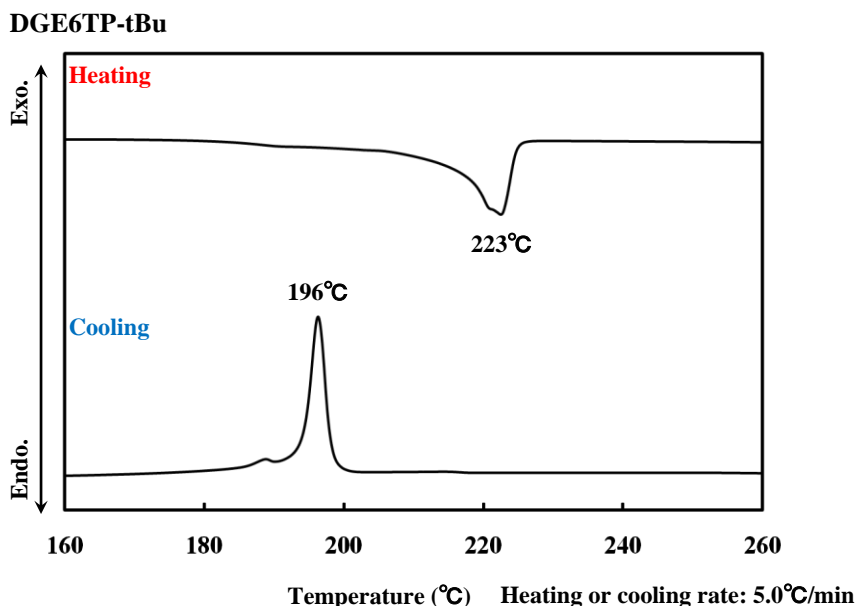


図 3.2.2.4.4.1.2-8 DGE6TP-tBu の DSC 曲線

次に、偏光顕微鏡観察を行った (図 3.2.2.4.4.1.2-9)。その結果、242°C で結晶相から等方相への融解、212°C で等方相から結晶相への凝固が観察された。これは、DSC 測定における 223°C 及び 196°C に相当するものと考えられる。しかしながら、昇温及び降温過程どちらにおいても、液晶相に起因する複屈折パターンは観察されなかった。これは、メソゲン基に置換している t-ブチル分岐の立体障害に起因するものと考えられる。

以上の結果から、目的の炭素数 6 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られた。しかしながら、得られた樹脂モノマーは液晶性を示さないことが確認された。

DGE6TP-tBu

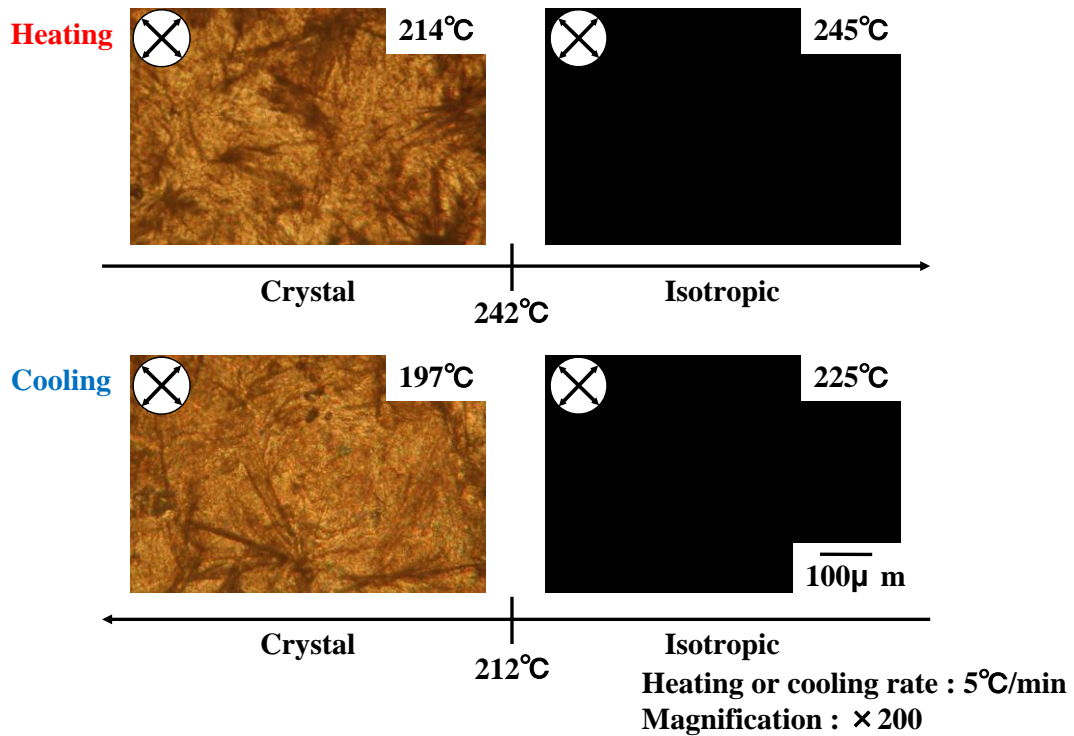


図 3. 2. 2. 4. 4. 1. 2-9 DGE6TP-tBu の偏光顕微鏡観察結果

3.2.2.4.4.1.3 DGE8TP-tBu の同定

図 3.2.2.4.2.1-1 に従い合成された中間体ジフェノールの同定結果を示す。まず、1段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。出発物 DHTP-tBu 及び得られた中間体ジフェノールの FT-IR スペクトルを図 3.2.2.4.4.1.3-1 に示す。その結果、 1500cm^{-1} 及び 1600cm^{-1} 付近のベンゼン環に起因するピーク、 820cm^{-1} 付近の *p* 位 2 置換ベンゼンに起因するピークは反応前、反応後ともに顕著に観察された。しかしながら、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因する幅広いピークが反応前後で減少した。さらに、反応後 1030cm^{-1} 付近の芳香族エーテルに起因するピークが新たに観察され、 2850 及び 2920cm^{-1} 付近の第 2 級炭素に起因するピークの増加が観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu のヒドロキシル基と 1,8-ジブロモオクタンが反応し、エーテル結合が形成したものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 820 (C=C, aromatic)

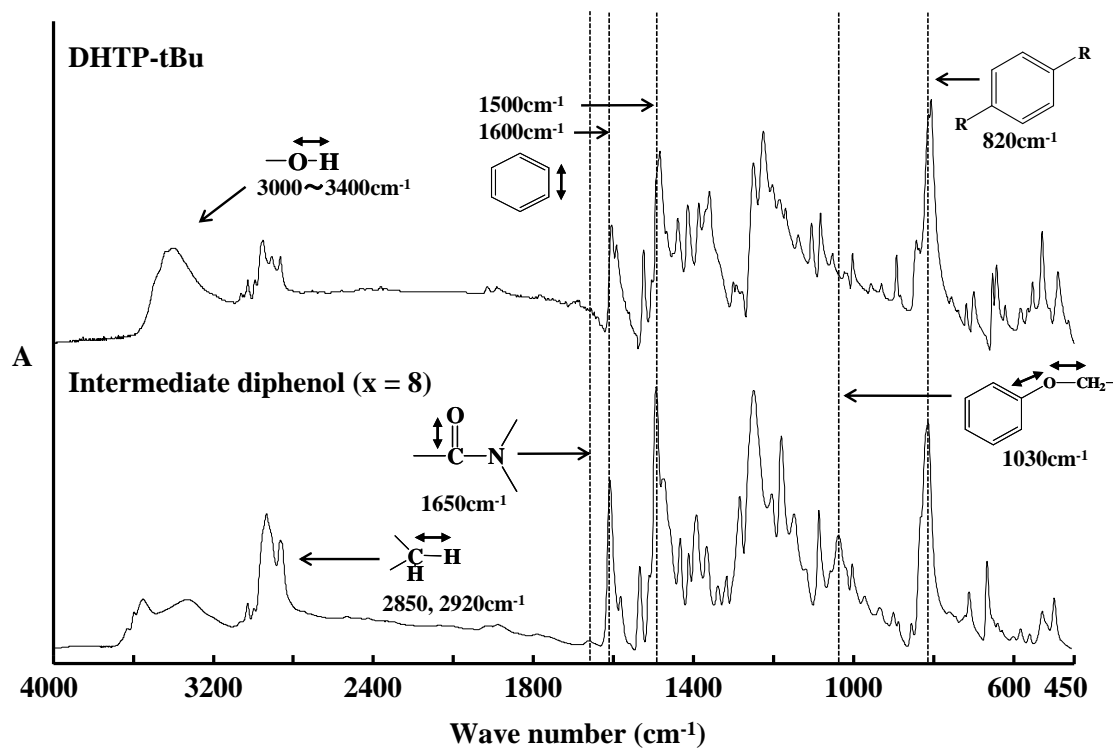


図 3.2.2.4.4.1.3-1 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=8)の FT-IR スペクトル

次に、得られた中間体ジフェノールの化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った(図3.2.2.4.4.1.3-2)。1.8ppm付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、4.8ppm付近にヒドロキシル基、4.0及び1.4ppm付近にメチレン鎖、1.4ppm付近にt-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である中間体ジフェノールの構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的のツインメソゲン型の中間体ジフェノールが得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.3 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.8 (s, 1H, aromatic), 4.8 (s, 1H, OH), 4.0 (t, 2H, CH_2), 1.8 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3), 1.4 (m, 4H, CH_2)

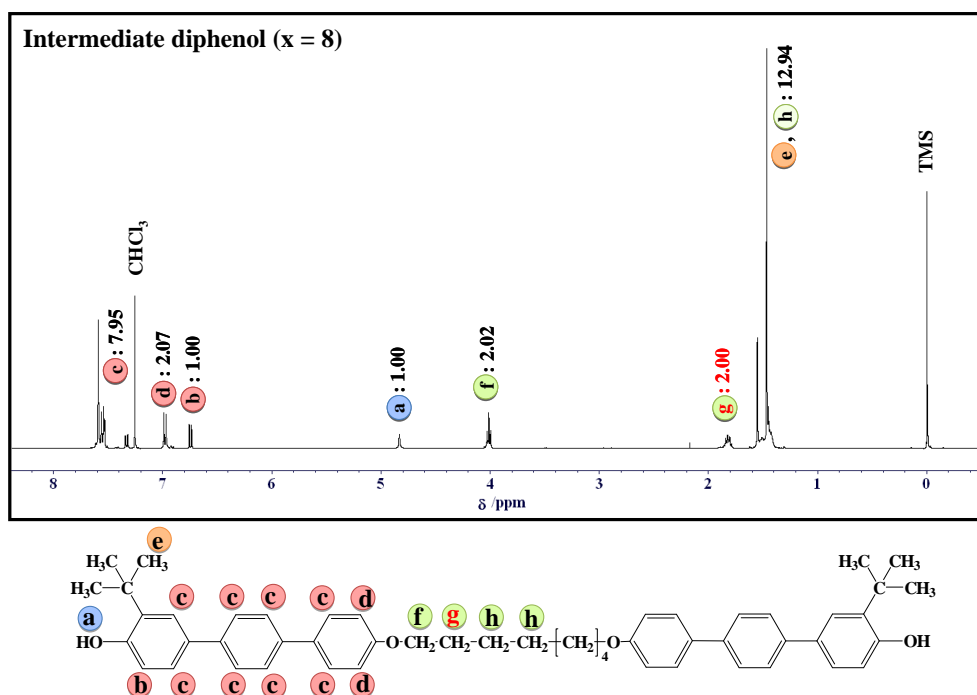


図 3.2.2.4.4.1.3-2 中間体ジフェノール($x=8$)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、図 3.2.2.4.2.2-1 に従い合成された DGE8TP-tBu の同定結果を示す。まず、2 段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。中間体ジフェノールと合わせて図 3.2.2.4.4.1.3-3 に示す。その結果、エポキシ化後、 915cm^{-1} にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、 1030cm^{-1} の芳香族エーテルに起因するピークの増加、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、中間体ジフェノールのヒドロキシル基とエピクロロヒドリンのクロロ基が反応することでエポキシ化されたものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 915 (C-O, epoxy), 820 (C=C, aromatic)

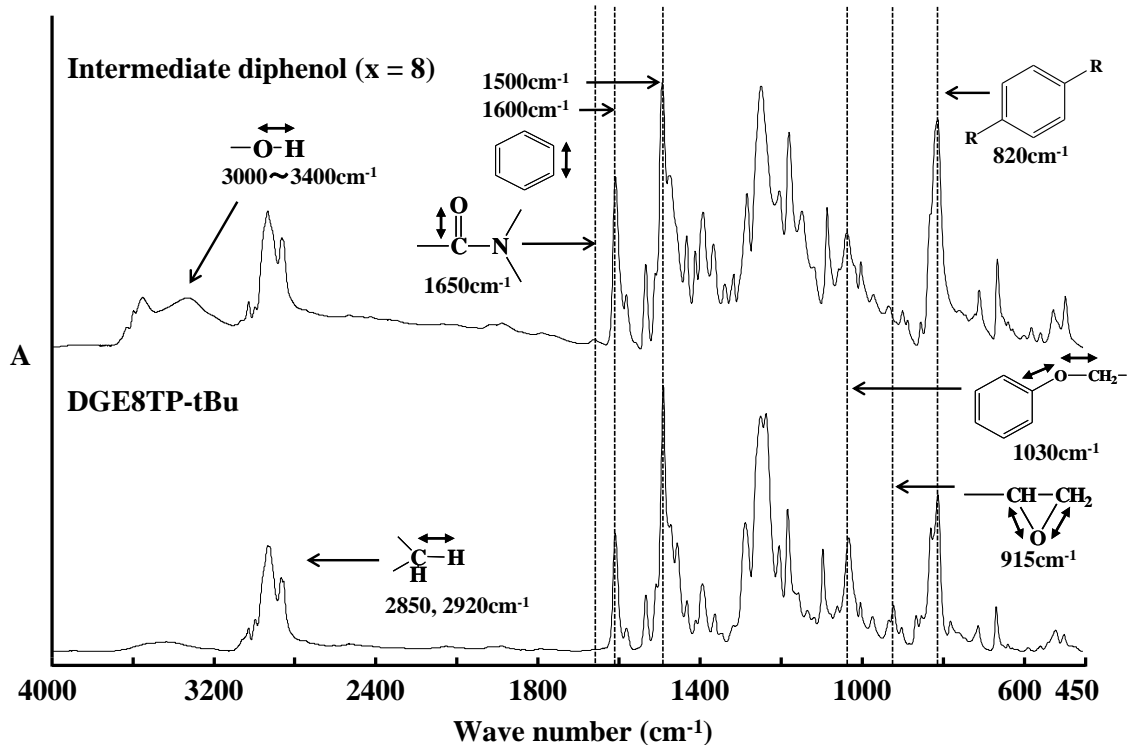


図 3.2.2.4.4.1.3-3 中間体ジフェノール(x=8)、DGE8TP-tBu の FT-IR スペクトル

次に、得られた DGE8TP-tBu の化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った (図 3.2.2.4.4.1.3-4)。1.8ppm 付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、2.8~4.3ppm 付近にエポキシ基、4.0 及び 1.4ppm 付近にメチレン鎖、1.4ppm 付近に t-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である DGE8TP-tBu の構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的の炭素数 8 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.4 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.9 (s, 1H, aromatic), 4.3, 4.0 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 4.0 (t, 2H, CH_2), 3.4 (t, 1H, CH (epoxy)), 3.0, 2.8 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 1.8 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3), 1.4 (m, 4H, CH_2)

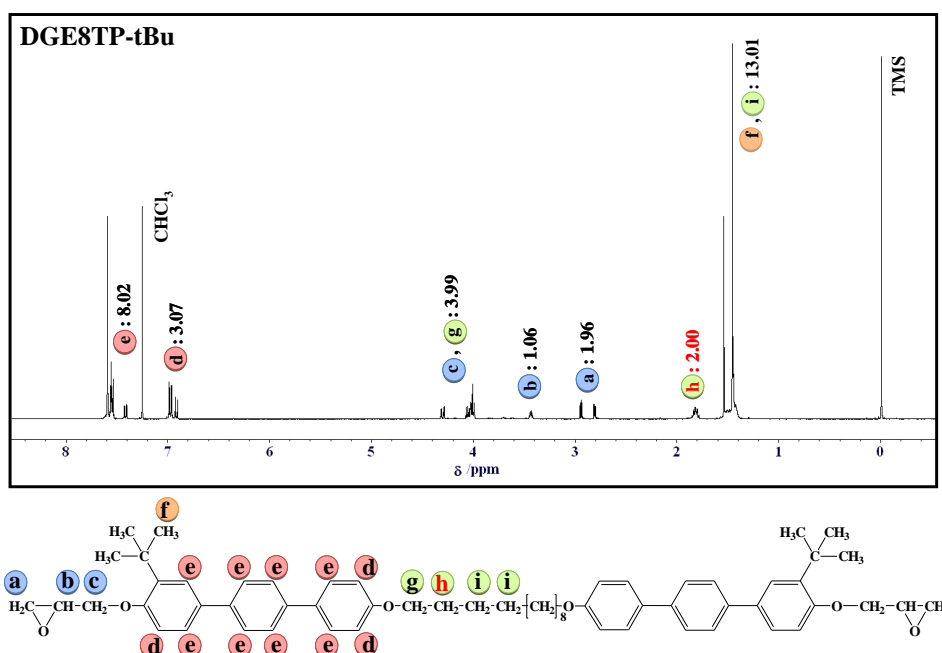


図 3.2.2.4.4.1.3-4 DGE8TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、ターフェニル骨格に置換する t-ブチル分岐の方向（スペーサー側及び末端側）について検討を行った。図 3.2.2.4.4.1.3-5 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE8TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。その結果、5ppm 付近にヒドロキシル基のプロトンに起因するピークが DHTP-tBu で 2 本(a, b)、中間体ジフェノールで 1 本(b)観察され、1 段階目の反応において a のピークのみが消失した。また、いずれのピークもプロトン比は約 1.0 であった。このことから、電子密度の異なる両端のヒドロキシル基のどちらかが、選択的に反応したものと考えられる。さらに、ヒドロキシル基に隣接するターフェニル骨格中のプロトンに起因するピーク (7.0~6.8ppm) において、1 段階目反応後で c のピーク、2 段階目反応後で d のピークのシフトが観察された。また、それぞれのプロトン比が c で約 2.0、d で 1.0 を示していることから、1 段階目で分岐の存在しない側のヒドロキシル基、2 段階目で分岐側のヒドロキシル基が選択的に反応したものと考えられる。したがって、ターフェニル骨格の t-ブチル基はほぼ末端側に有するものと考えられる。これは、t-ブチル分岐の立体障害により、1 段階目において DHTP-tBu と 1,8-ジブromoオクタンとの反応が、分岐の存在しない側のヒドロキシル基と選択的に反応したためと考えられる。

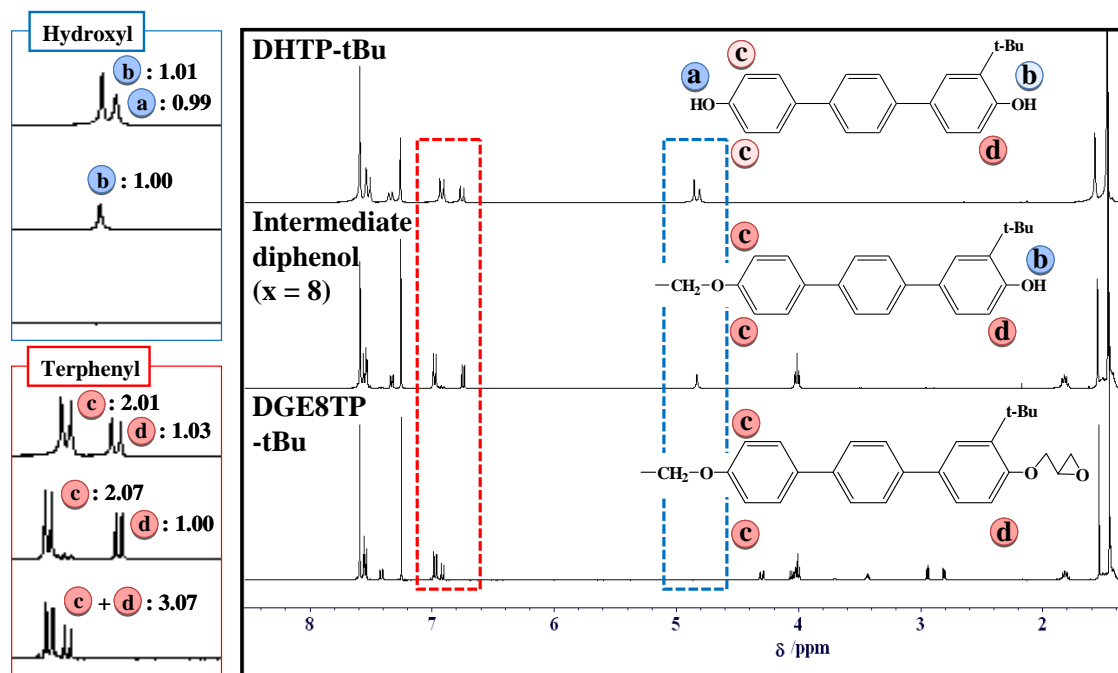


図 3.2.2.4.4.1.3-5 中間体ジフェノール(x=8)、DGE8TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、分子量分布を確認するために、GPC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.3-6 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE8TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、DHTP-tBu は溶出量 21.4ml に単一のピークを示した。さらに、中間体ジフェノールでは、溶出量 20.2、19.5 及び 19.2ml にピークが観察された。中間体ジフェノールでは溶出量 21.4ml にピークが観察されないことから、これらのピークは反応生成物に起因するものと考えられる。また、先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.3-2) から、溶出量 20.2ml のピークが目的の中間体ジフェノールに起因するものと考えられ、溶出量 19.5 及び 19.2ml のピークは、一部多量化した $n=1$ 及び 2 量体に起因するものと考えられる。したがって、目的の単量体を約 9 割含むことが観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu を当量の 4 倍過剰量加えることで、分子量分布の制御が可能であることが確認された。また、DGE8TP-tBu では、ピーク位置がややシフトしたものの、ピーク面積比と共に大きな変化は観察されなかった。先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.3-4) と合わせると、約 9 割の目的の単量体を含む DGE8TP-tBu が得られたものと考えられる。また、平均繰り返し単位数を計算したところ、 $n=0.1$ となった。

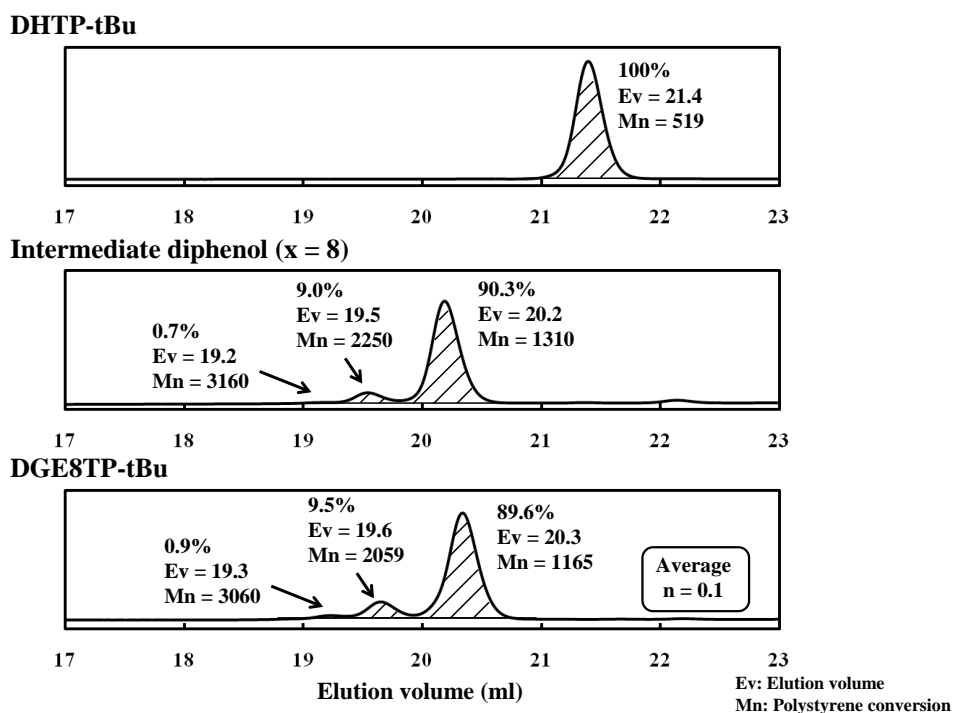


図 3.2.2.4.4.1.3-6 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=8)、DGE8TP-tBu の GPC チャート

次に、合成過程における相転移温度の変化について検討するために、DSC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.3-7 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE8TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、それぞれで 212°C、200°C 及び 220°C に非常に大きな吸熱ピークが観察された。そこで、ホットプレート上で実際に加熱し目視で観察したところ、これらの吸熱ピークが融点に起因するものと確認された。したがって、出発物である DHTP-tBu に比べ、中間体ジフェノールでは融点が低下したものの、先のスペーサー炭素数 4 及び 6 の生成物の結果（図 3.2.2.4.4.1.1-7 及び図 3.2.2.4.4.1.2-7）と同様に、DGT8TP-tBu では融点が上昇する様子が観察された。これは、非常に結晶性に高いターフェニル骨格を、分子中に 2 つも含有していることに起因するものと考えられる。さらに、中間体ジフェノールでは、204°C に小さな吸熱ピークも観察され、末端に柔軟なグリンジル基を導入していないのにも関わらず、液晶相を発現する可能性が示唆された。

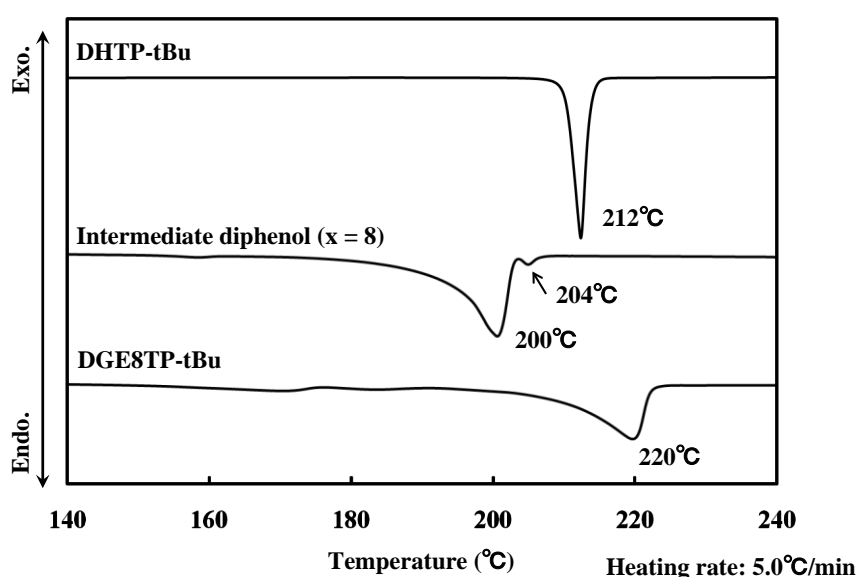


図 3.2.2.4.4.1.3-7 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=8)、DGE8TP-tBu の DSC 曲線

次に、降温過程も合わせて DGE8TP-tBu の DSC 測定結果を示す（図 3.2.2.4.4.1.3-8）。昇温過程では、先に示した（図 3.2.2.4.4.1.3-7）220°C の融点に起因する吸熱ピークのみが、降温過程では、凝固点に起因する 188°C の発熱ピークと、両過程ともに単一のピークが観察された。

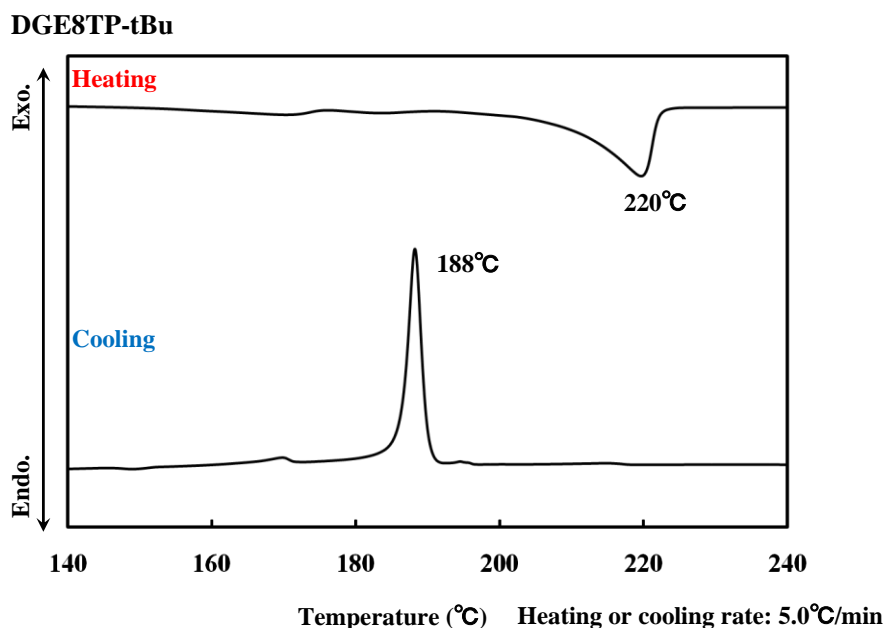


図 3.2.2.4.4.1.3-8 DGE8TP-tBu の DSC 曲線

次に、偏光顕微鏡観察を行った（図 3.2.2.4.4.1.3-9）。その結果、246°Cで結晶相から等方相への融解、209°Cで等方相から結晶相への凝固が観察された。これは、DSC 測定における 220°C及び 188°Cに相当するものと考えられる。しかしながら、昇温及び降温過程どちらにおいても、液晶相に起因する複屈折パターンは観察されなかった。これは、メソゲン基に置換している t-ブチル分岐の立体障害に起因するものと考えられる。

以上の結果から、目的の炭素数 8 のメチレンスパーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られた。しかしながら、得られた樹脂モノマーは液晶性を示さないことが確認された。

DGE8TP-tBu

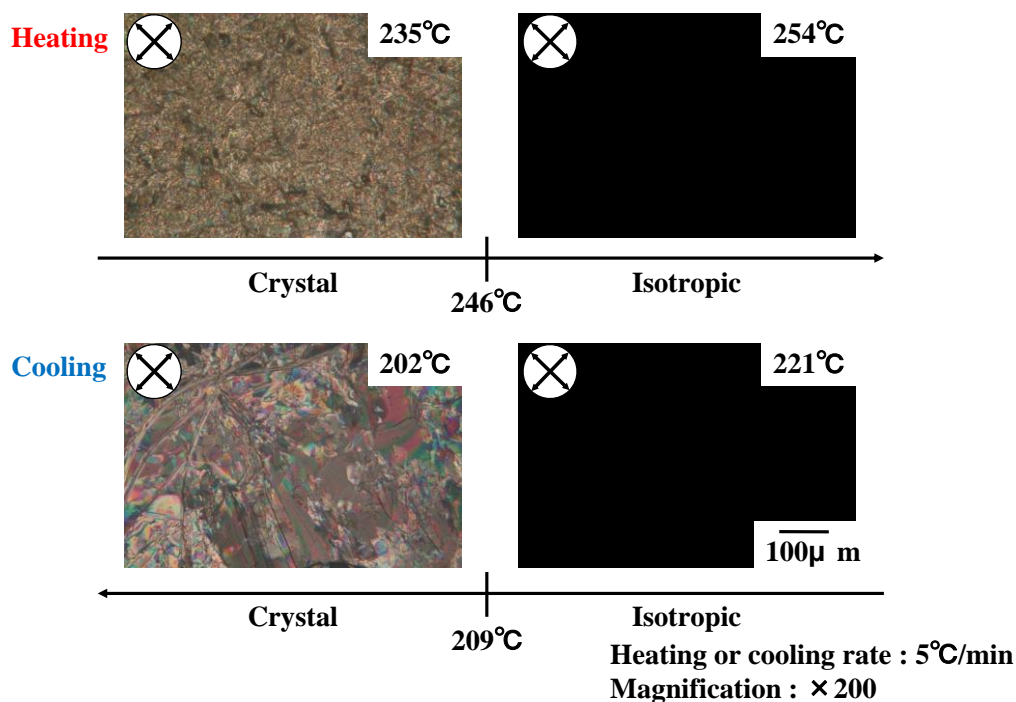


図 3.2.2.4.4.1.3-9 DGE8TP-tBu の偏光顕微鏡観察結果

3.2.2.4.4.1.4 DGE10TP-tBu の同定

図 3.2.2.4.2.1-1 に従い合成された中間体ジフェノールの同定結果を示す。まず、1段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。出発物 DHTP-tBu 及び得られた中間体ジフェノールの FT-IR スペクトルを図 3.2.2.4.4.1.4-1 に示す。その結果、 1500cm^{-1} 及び 1600cm^{-1} 付近のベンゼン環に起因するピーク、 820cm^{-1} 付近の *p* 位 2 置換ベンゼンに起因するピークは反応前、反応後ともに顕著に観察された。しかしながら、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因する幅広いピークが反応前後で減少した。さらに、反応後 1030cm^{-1} 付近の芳香族エーテルに起因するピークが新たに観察され、 2850 及び 2920cm^{-1} 付近の第 2 級炭素に起因するピークの増加が観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu のヒドロキシル基と 1,10-ジブロモデカンが反応し、エーテル結合が形成したものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 820 (C=C, aromatic)

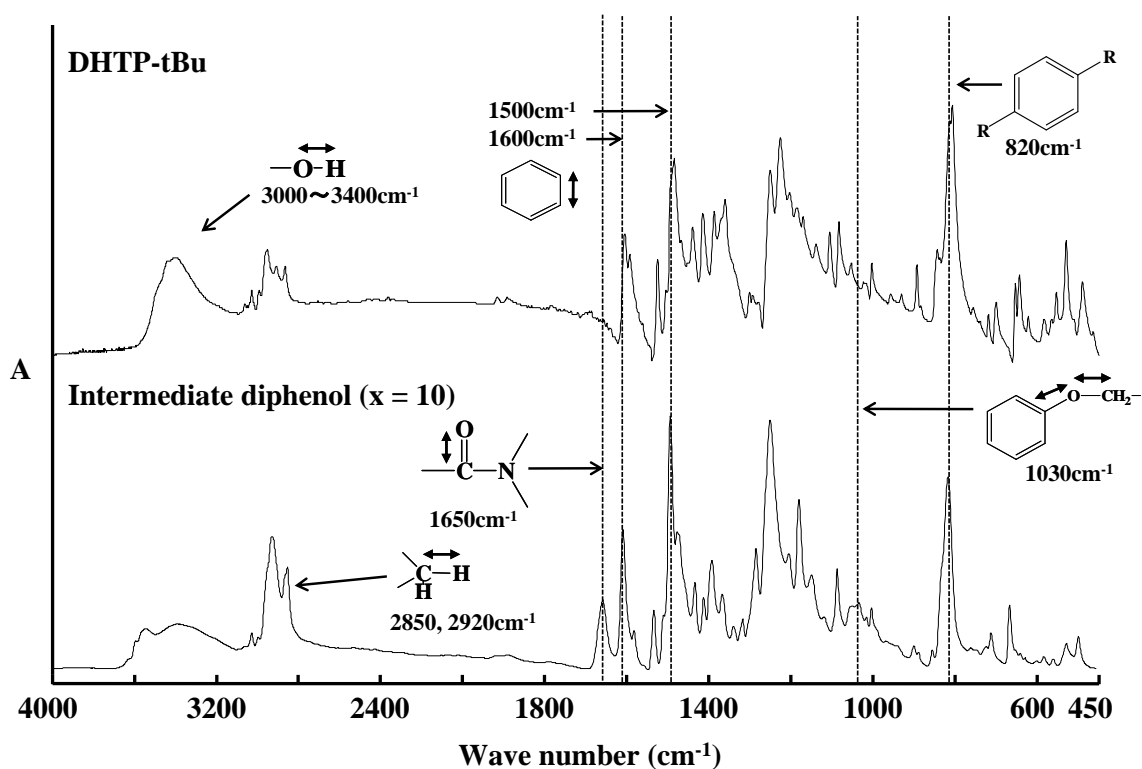


図 3.2.2.4.4.1.4-1 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=10)の FT-IR スペクトル

次に、得られた中間体ジフェノールの化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った(図3.2.2.4.4.1.4-2)。1.8ppm付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、4.8ppm付近にヒドロキシル基、4.0及び1.4ppm付近にメチレン鎖、1.4ppm付近にt-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である中間体ジフェノールの構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的のツインメソゲン型の中間体ジフェノールが得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.3 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.8 (s, 1H, aromatic), 4.8 (s, 1H, OH), 4.0 (t, 2H, CH_2), 1.8 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3), 1.4 (m, 6H, CH_2)

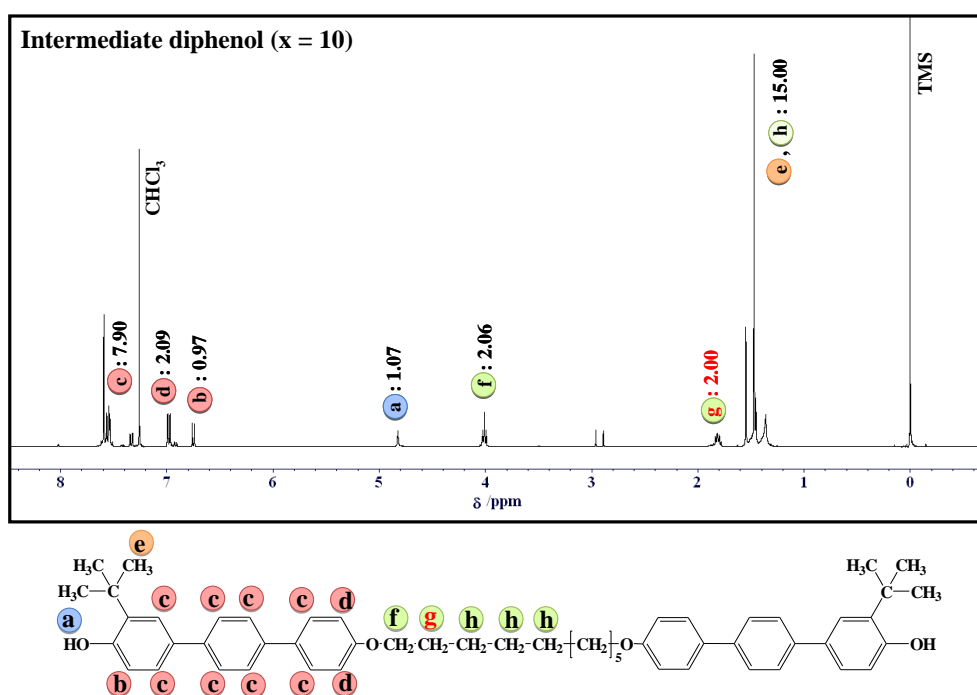


図 3.2.2.4.4.1.4-2 中間体ジフェノール(x=10)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、図 3.2.2.4.2.2-2 に従い合成された DGE10TP-tBu の同定結果を示す。まず、2 段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。中間体ジフェノールと合わせて図 3.2.2.4.4.1.4-3 に示す。その結果、エポキシ化後、 915cm^{-1} にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、 1030cm^{-1} の芳香族エーテルに起因するピークの増加、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、中間体ジフェノールのヒドロキシル基とエピクロロヒドリンのエポキシ基が反応し、水酸化ナトリウムで閉環されることでエポキシ化されたものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 915 (C-O, epoxy), 820 (C=C, aromatic)

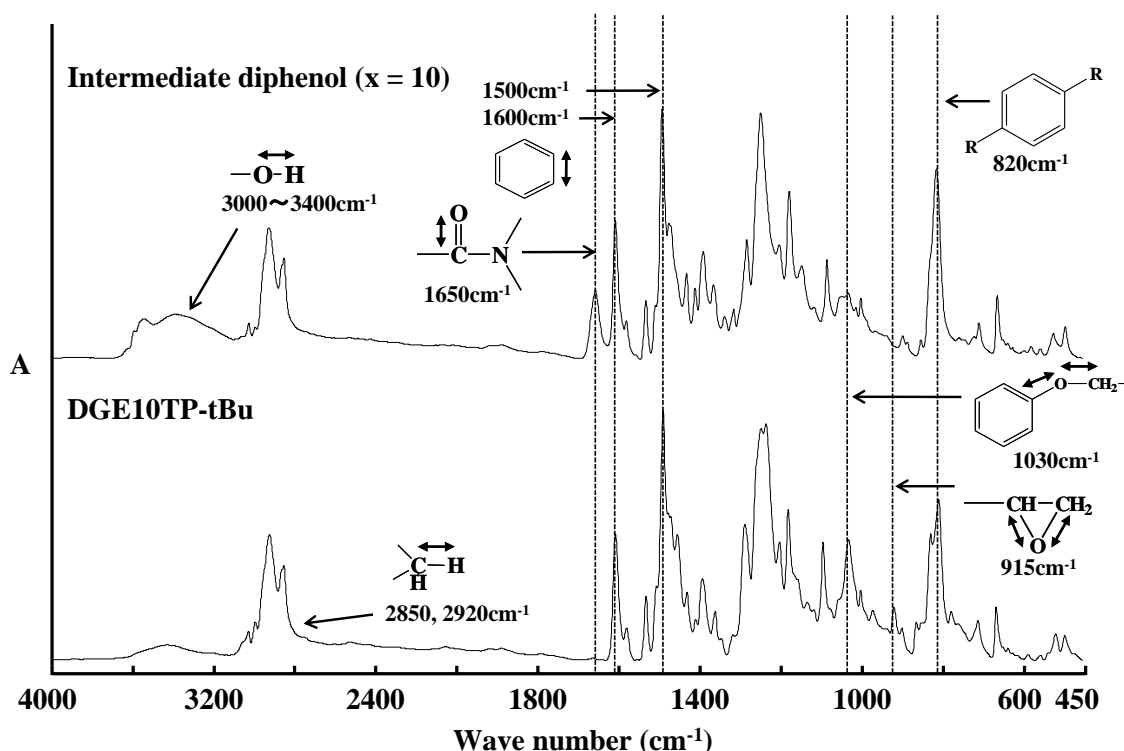


図 3.2.2.4.4.1.4-3 中間体ジフェノール(x=10)、DGE10TP-tBu の FT-IR スペクトル

次に、得られた DGE10TP-tBu の化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った (図 3.2.2.4.4.1.4-4)。1.8ppm 付近のメチレン鎖のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、2.8~4.3ppm 付近にエポキシ基、4.0 及び 1.4ppm 付近にメチレン鎖、1.4ppm 付近に t-ブチル基に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である DGE10TP-tBu の構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的の炭素数 10 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.4 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.9 (s, 1H, aromatic), 4.3, 4.0 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 4.0 (t, 2H, CH_2), 3.4 (t, 1H, CH (epoxy)), 3.0, 2.8 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 1.8 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3), 1.4 (m, 6H, CH_2)

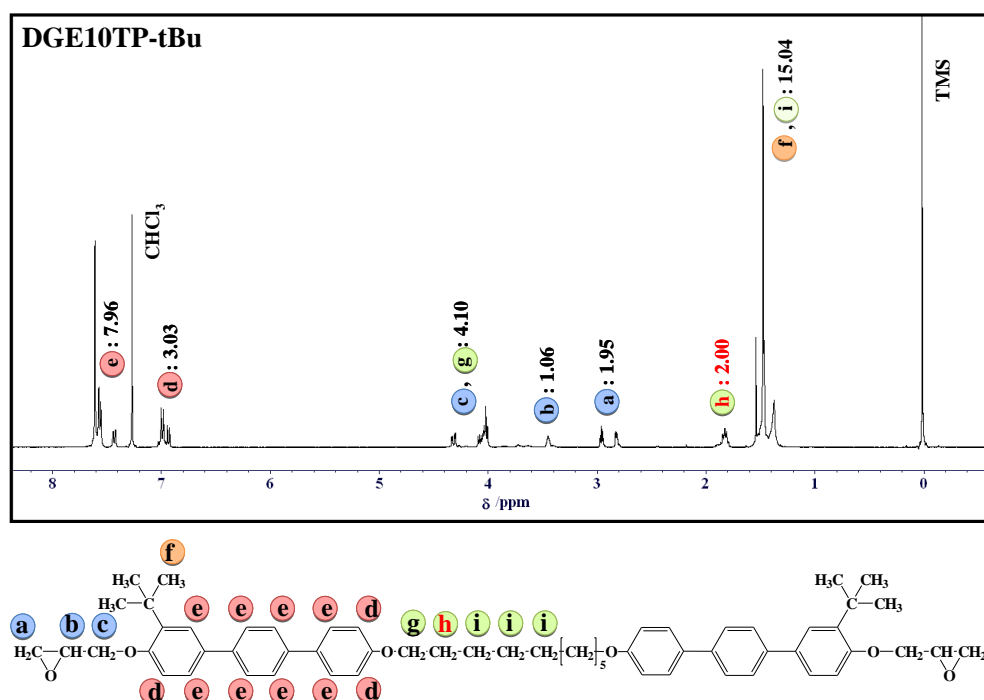


図 3.2.2.4.4.1.4-4 DGE10TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、ターフェニル骨格に置換する t-ブチル分岐の方向（スペーサー側及び末端側）について検討を行った。図 3.2.2.4.4.1.4-5 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE10TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。その結果、5ppm 付近にヒドロキシル基のプロトンに起因するピークが DHTP-tBu で2本(a, b)、中間体ジフェノールで1本(b)観察され、1段階目の反応において a のピークのみが消失した。また、いずれのピークもプロトン比は約 1.0 であった。このことから、電子密度の異なる両端のヒドロキシル基のどちらかが、選択的に反応したものと考えられる。さらに、ヒドロキシル基に隣接するターフェニル骨格中のプロトンに起因するピーク (7.0~6.8ppm) において、1段階目反応後で c のピーク、2段階目反応後で d のピークのシフトが観察された。また、それぞれのプロトン比が c で約 2.0、d で 1.0 を示していることから、1段階目で分岐の存在しない側のヒドロキシル基、2段階目で分岐側のヒドロキシル基が選択的に反応したものと考えられる。したがって、ターフェニル骨格の t-ブチル基はほぼ末端側に有するものと考えられる。これは、t-ブチル分岐の立体障害により、1段階目において DHTP-tBu と 1,10-ジブプロモデカンの反応が、分岐の存在しない側のヒドロキシル基と選択的に反応したためと考えられる。

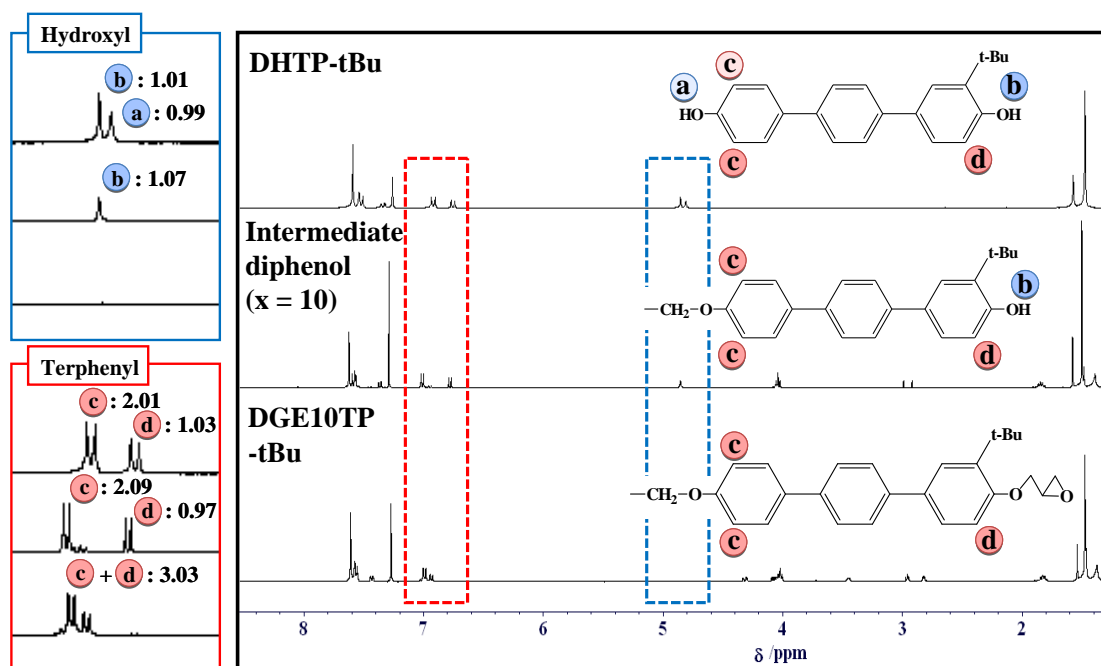


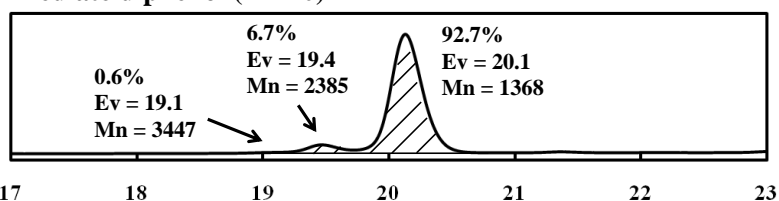
図 3.2.2.4.4.1.4-5 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=10)、DGE10TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、分子量分布を確認するために、GPC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.4-6 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE8TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、DHTP-tBu は溶出量 21.4ml に単一のピークを示した。さらに、中間体ジフェノールでは、溶出量 20.1、19.4 及び 19.1ml にピークが観察された。中間体ジフェノールでは溶出量 21.4ml にピークが観察されないことから、これらのピークは反応生成物に起因するものと考えられる。また、先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.4-2) から、溶出量 20.1ml のピークが目的の中間体ジフェノールに起因するものと考えられ、溶出量 19.4 及び 19.1ml のピークは、一部多量化した $n=1$ 及び 2 量体に起因するものと考えられる。したがって、目的の単量体を約 9 割含むことが観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu を当量の 4 倍過剰量加えることで、分子量分布の制御が可能であることが確認された。また、DGE10TP-tBu では、ピーク位置がややシフトしたものの、ピーク面積比と共に大きな変化は観察されなかった。先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.4-4) と合わせると、約 9 割の目的の単量体を含む DGE10TP-tBu が得られたものと考えられる。また、平均繰り返し単位数を計算したところ、 $n=0.1$ となった。

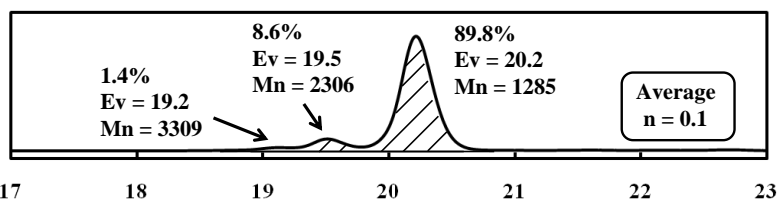
DHTP-tBu



Intermediate diphenol (x = 10)



DGE10TP-tBu



Elution volume (ml)

Ev: Elution volume
Mn: Polystyrene conversion

図 3.2.2.4.4.1.4-6 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=10)、DGE10TP-tBu の GPC チャー
ト

次に、合成過程における相転移温度の変化について検討するために、DSC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.4-7 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE10TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、それぞれで 212°C、179°C 及び 199°C に非常に大きな吸熱ピークが観察された。そこで、ホットプレート上で実際に加熱し目視で観察したところ、これらの吸熱ピークが融点に起因するものと確認された。したがって、出発物である DHTP-tBu に比べ、生成物の方が低融点であることが観察された。先のスペーサー炭素数 4、6 及び 8 の生成物（図 3.2.2.4.4.1.1-7、図 3.2.2.4.4.1.2-7 及び図 3.2.2.4.4.1.3-5）では、このような結果は得られなかったことから、炭素数 10 の非常に長鎖なスペーサーを用いることで、出発物に比べ融点が低下したものと考えられる。しかしながら、先のスペーサー炭素数 4 及び 8 の生成物の結果（図 3.2.2.4.4.1.1-7 及び図 3.2.2.4.4.1.3-5）と同様に、中間体ジフェノールに比べ柔軟なグリンジル基を末端に導入した DGE10TP-tBu では、融点が上昇する結果となった。

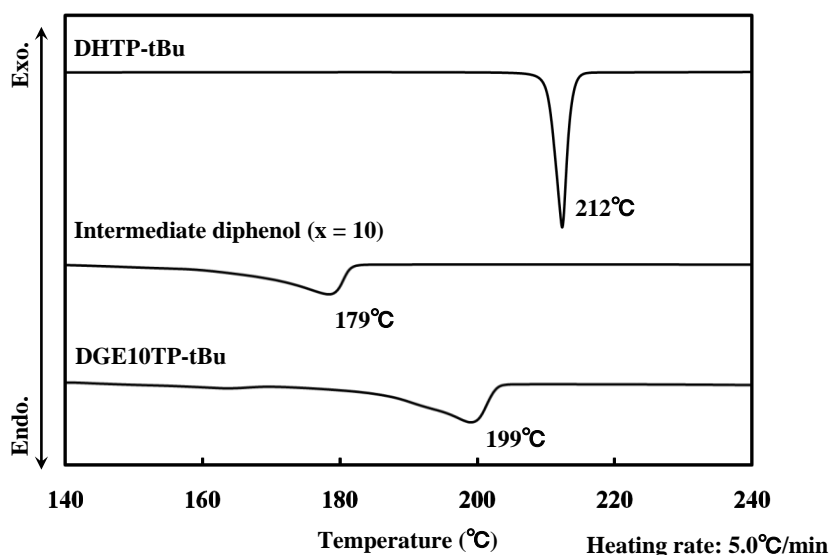


図 3.2.2.4.4.1.4-7 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=10)、DGE10TP-tBu の DSC 曲線

次に、降温過程も合わせて DGE10TP-tBu の DSC 測定結果を示す (図 3.2.2.4.4.1.4-8)。昇温過程では、先に示した (図 3.2.2.4.4.1.4-7) 199°C の融点に起因する吸熱ピークのみであったが、降温過程では、凝固点に起因する 164°C の発熱ピークに加え、159°C においても小さな発熱ピークが観察された。したがって、液晶相をこのピーク間の温度範囲で発現する可能性が示唆された。

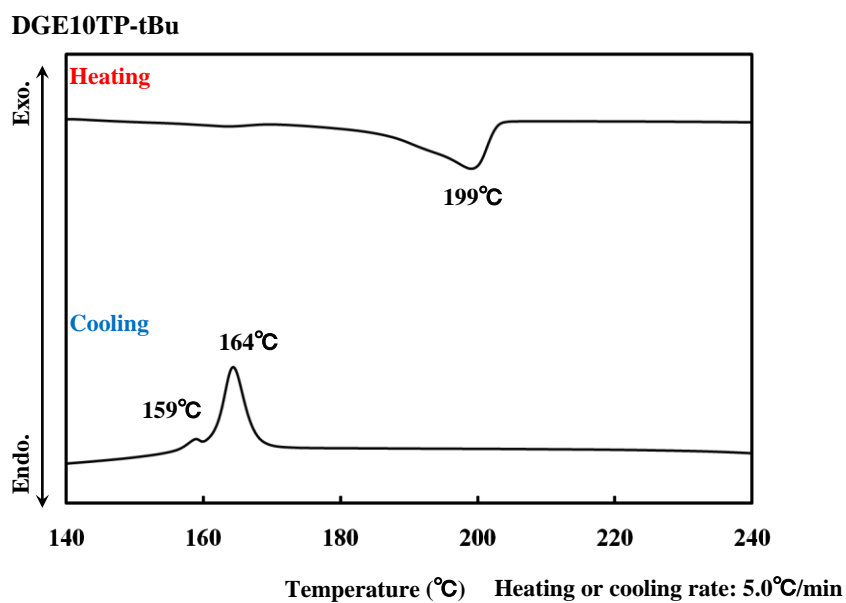


図 3.2.2.4.4.1.4-8 DGE10TP-tBu の DSC 曲線

そこで、液晶性の有無を確認するために、偏光顕微鏡観察を行った（図 3.2.2.4.4.1.4-9）。その結果、223℃で結晶相から等方相への融解、179℃で等方相から結晶相への凝固が観察された。これは、DSC 測定における 199℃及び 164℃に相当するものと考えられる。しかしながら、昇温及び降温過程どちらにおいても、液晶相に起因する複屈折パターンは観察されなかった。これは、メソゲン基に置換している t-ブチル分岐の立体障害に起因するものと考えられる。

以上の結果から、目的の炭素数 10 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られた。しかしながら、得られた樹脂モノマーは液晶性を示さないことが確認された。

DGE10TP-tBu

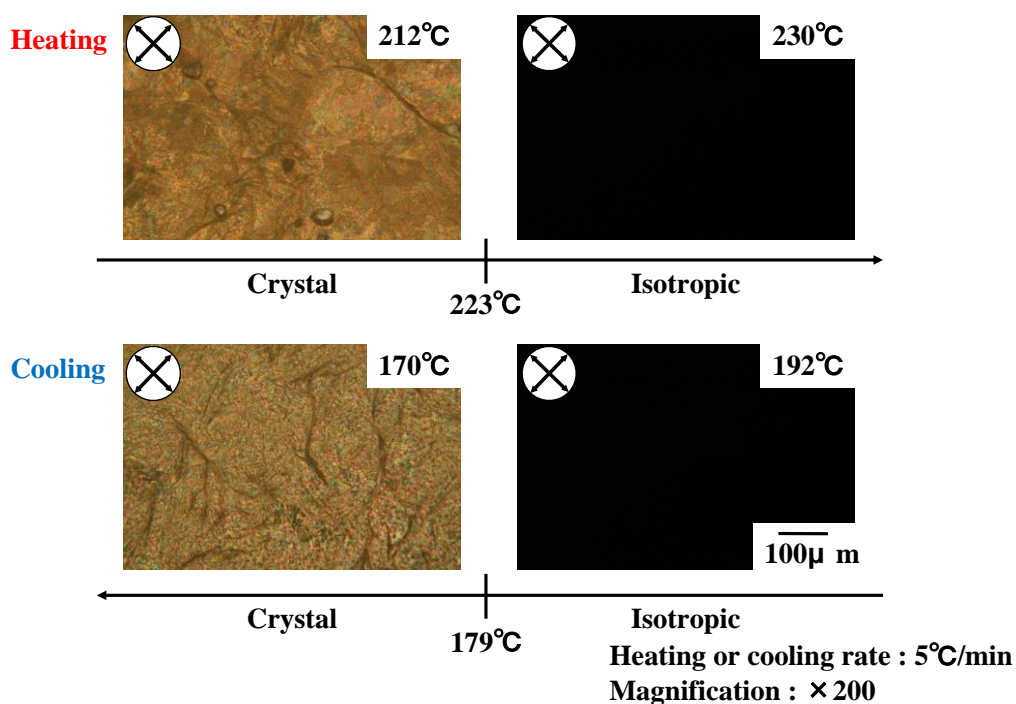


図 3.2.2.4.4.1.4-9 DGE10TP-tBu の偏光顕微鏡観察結果

3.2.2.4.4.1.5 DGE12TP-tBu の同定

図 3.2.2.4.2.1-1 に従い合成された中間体ジフェノールの同定結果を示す。まず、1段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。出発物 DHTP-tBu 及び得られた中間体ジフェノールの FT-IR スペクトルを図 3.2.2.4.4.1.5-1 に示す。その結果、 1500cm^{-1} 及び 1600cm^{-1} 付近のベンゼン環に起因するピーク、 820cm^{-1} 付近の *p* 位 2 置換ベンゼンに起因するピークは反応前、反応後ともに顕著に観察された。しかしながら、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因する幅広いピークが反応前後で減少した。さらに、反応後 1030cm^{-1} 付近の芳香族エーテルに起因するピークが新たに観察され、 2850 及び 2920cm^{-1} 付近の第 2 級炭素に起因するピークの増加が観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu のヒドロキシル基と 1,12-ジブロモドデカンが反応し、エーテル結合が形成したものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 820 (C=C, aromatic)

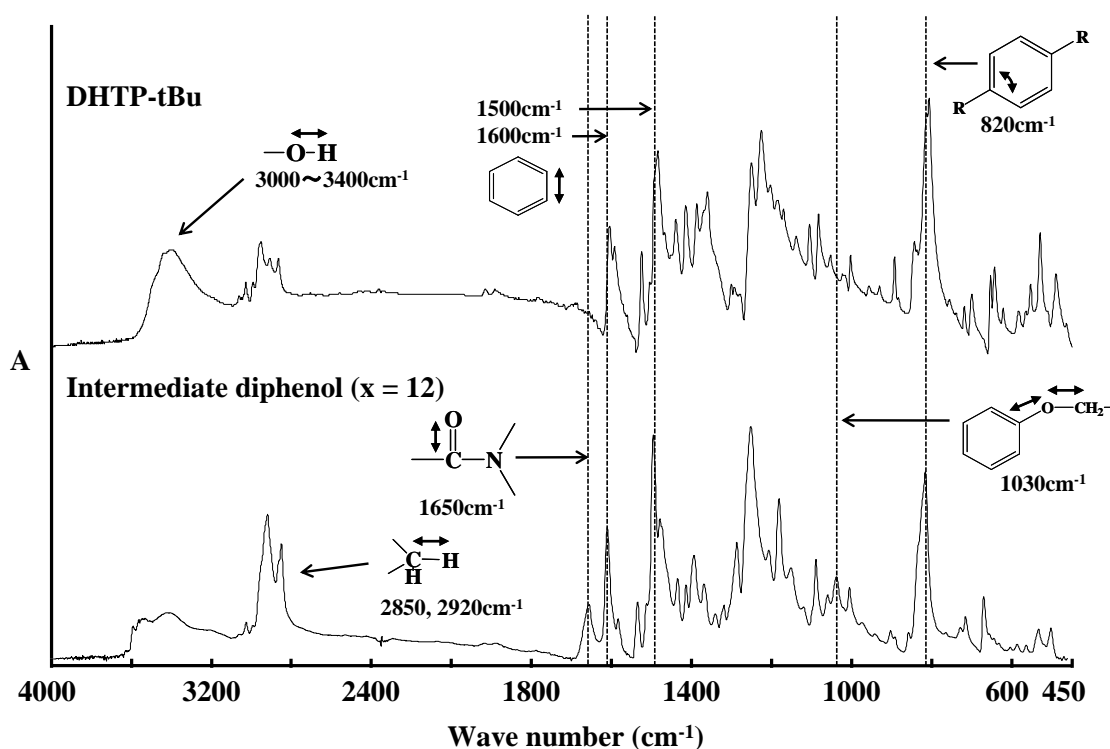


図 3.2.2.4.4.1.5-1 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=12)の FT-IR スペクトル

次に、図 3.2.2.4.2.2-2 に従い合成された DGE12TP-tBu の同定結果を示す。まず、2 段階目の反応の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。中間体ジフェノールと合わせて図 3.2.2.4.4.1.5-3 に示す。その結果、エポキシ化後、 915cm^{-1} にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、 1030cm^{-1} の芳香族エーテルに起因するピークの増加、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、中間体ジフェノールのヒドロキシル基とエピクロロヒドリンのエポキシ基が反応し、水酸化ナトリウムで閉環されることでエポキシ化されたものと考えられる。

IR (KBr, cm^{-1}): $3000 \sim 3400$ (O-H), $2920, 2850$ (C-H), 1650 (C=O), $1600, 1500$ (C=C, aromatic), 1030 (C-O-C), 915 (C-O, epoxy), 820 (C=C, aromatic)

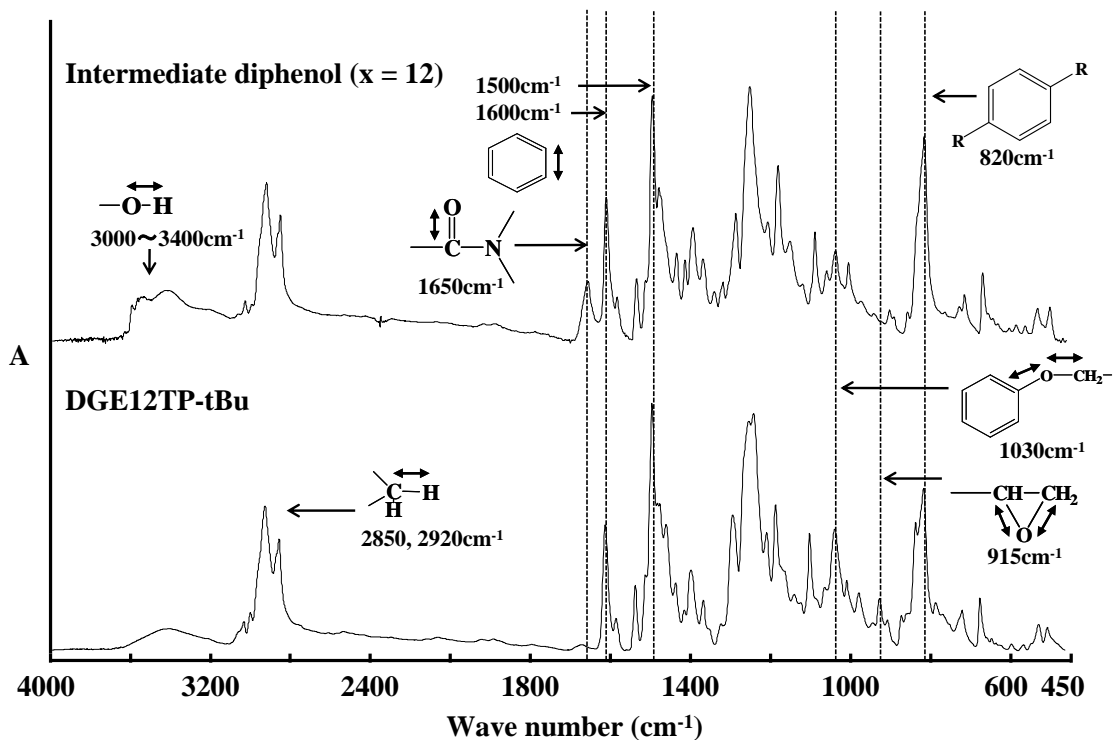


図 3.2.2.4.4.1.5-3 中間体ジフェノール(x=12)、DGE12TP-tBu の FT-IR スペクトル

次に、得られた DGE12TP-tBu の化学構造を同定するために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った (図 3.2.2.4.4.1.5-4)。1.4ppm 付近の t-ブチル基のプロトン比を基準とした結果、6.8~7.6ppm 付近にメソゲン基であるターフェニル骨格、2.8~4.3ppm 付近にエポキシ基、4.0、1.8 及び 1.3ppm 付近にメチレン鎖に起因するピークが観察された。各ピークのケミカルシフト及びプロトン比は、目的物である DGE12TP-tBu の構造から想定される値とほぼ一致することが確認された。このことから、目的の炭素数 12 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られたものと考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.6 (d, 4H, aromatic), 7.5 (d, 2H, aromatic), 7.4 (d, 1H, aromatic), 7.0 (d, 2H, aromatic), 6.9 (s, 1H, aromatic), 4.3, 4.0 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 4.0 (t, 2H, CH_2), 3.4 (t, 1H, CH (epoxy)), 3.0, 2.8 (d, 2H, CH_2 (epoxy)), 1.8 (m, 2H, CH_2), 1.4 (s, 9H, CH_3), 1.3 (m, 8H, CH_2)

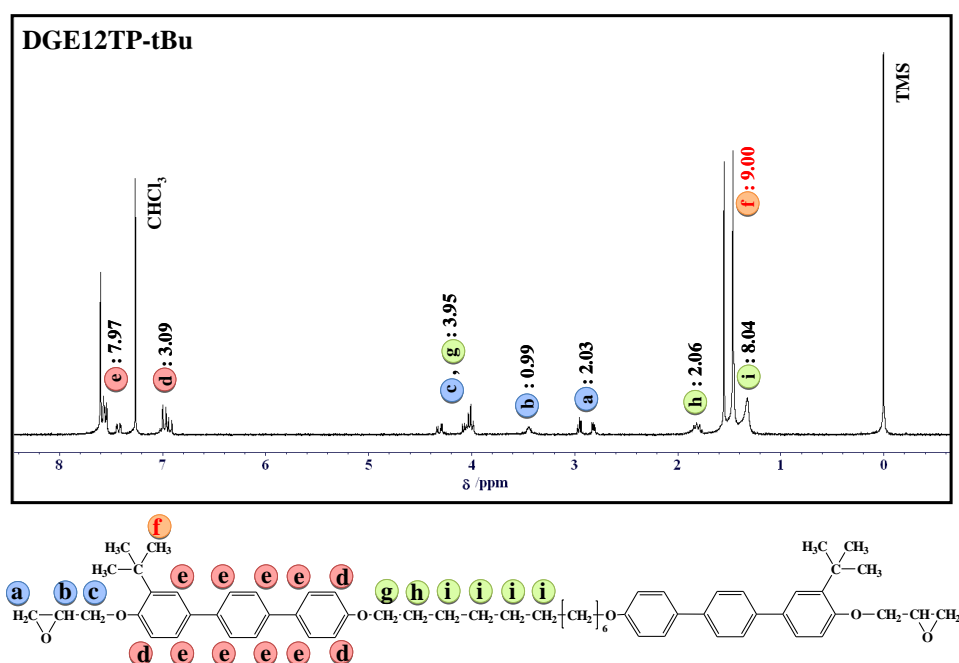


図 3.2.2.4.4.1.5-4 DGE12TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、ターフェニル骨格に置換する t-ブチル分岐の方向（スペーサー側及び末端側）について検討を行った。図 3.2.2.4.4.1.5-5 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE12TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。その結果、5ppm 付近にヒドロキシル基のプロトンに起因するピークが DHTP-tBu で2本(a, b)、中間体ジフェノールで1本(b)観察され、1段階目の反応において a のピークのみが消失した。また、いずれのピークもプロトン比は約 1.0 であった。このことから、電子密度の異なる両端のヒドロキシル基のどちらかが、選択的に反応したものと考えられる。さらに、ヒドロキシル基に隣接するターフェニル骨格中のプロトンに起因するピーク (7.0~6.8ppm) において、1段階目反応後で c のピーク、2段階目反応後で d のピークのシフトが観察された。また、それぞれのプロトン比が c で約 2.0、d で 1.0 を示していることから、1段階目で分岐の存在しない側のヒドロキシル基、2段階目で分岐側のヒドロキシル基が選択的に反応したものと考えられる。したがって、ターフェニル骨格の t-ブチル基はほぼ末端側に有するものと考えられる。これは、t-ブチル分岐の立体障害により、1段階目において DHTP-tBu と 1,12-ジブロモドデカンとの反応が、分岐の存在しない側のヒドロキシル基と選択的に反応したためと考えられる。

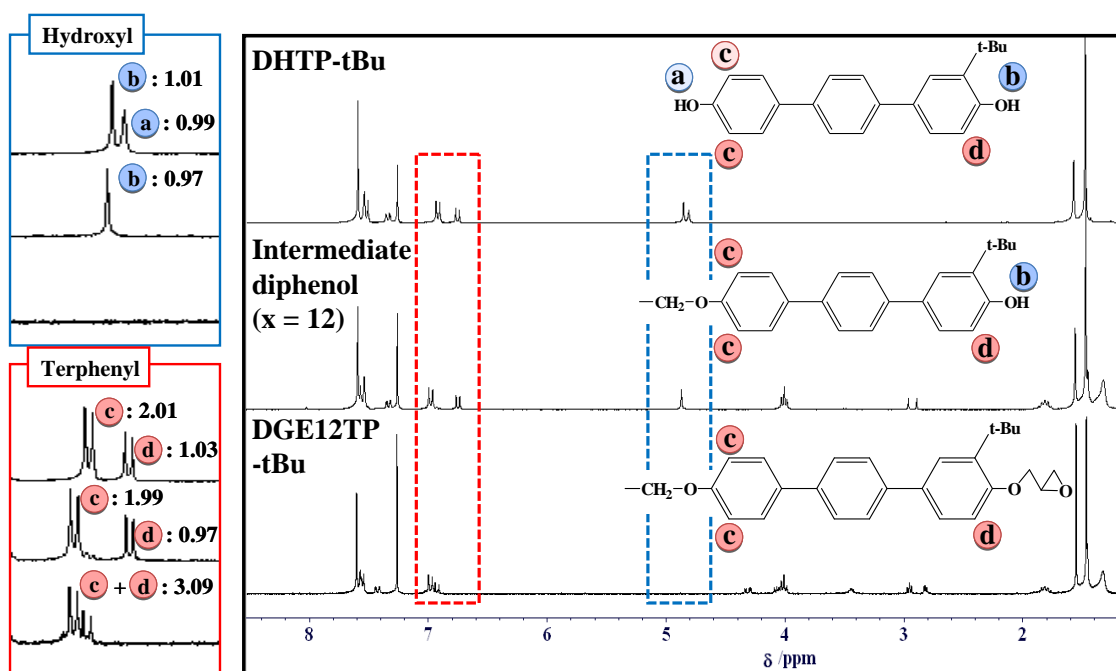


図 3.2.2.4.4.1.5-5 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=12)、DGE12TP-tBu の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

次に、分子量分布を確認するために、GPC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.5-6 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE12TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、DHTP-tBu は溶出量 21.4ml に単一のピークを示した。さらに、中間体ジフェノールでは、溶出量 20.0、19.3 及び 19.0ml にピークが観察された。中間体ジフェノールでは溶出量 21.4ml にピークが観察されないことから、これらのピークは反応生成物に起因するものと考えられる。また、先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.5-2) から、溶出量 20.0ml のピークが目的の中間体ジフェノールに起因するものと考えられ、溶出量 19.3 及び 19.0ml のピークは、一部多量化した $n=1$ 及び 2 量体に起因するものと考えられる。したがって、目的の単量体を約 9 割含むことが観察された。このことから、出発物 DHTP-tBu を当量の 4 倍過剰量加えることで、分子量分布の制御が可能であることが確認された。また、DGE12TP-tBu では、ピーク位置がややシフトしたものの、ピーク面積比と共に大きな変化は観察されなかった。先の $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (図 3.2.2.4.4.1.5-4) と合わせると、約 9 割の目的の単量体を含む DGE12TP-tBu が得られたものと考えられる。また、平均繰り返し単位数を計算したところ、 $n=0.1$ となった。

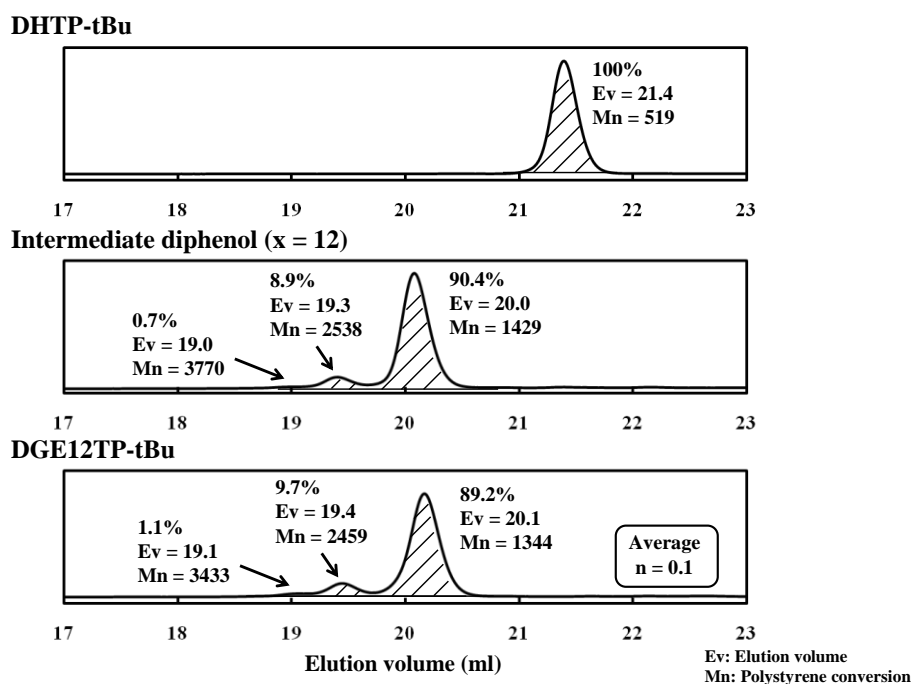


図 3.2.2.4.4.1.5-6 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=12)、DGE12TP-tBu の GPC チャー
ト

次に、合成過程における相転移温度の変化について検討するために、DSC 測定を行った。図 3.2.2.4.4.1.5-7 に出発物 DHTP-tBu、中間体ジフェノール及び DGE12TP-tBu の結果をそれぞれ示す。その結果、それぞれで 212°C、176°C 及び 187°C に非常に大きな吸熱ピークが観察された。そこで、ホットプレート上で実際に加熱し目視で観察したところ、これらの吸熱ピークが融点に起因するものと確認された。したがって、先のスパーサー炭素数 10 の生成物（図 3.2.2.4.4.1.4-7）の結果と同様に、出発物である DHTP-tBu に比べ、生成物の方が低融点であることが観察された。しかしながら、DGE12TP-tBu においても柔軟なグリシジル基を末端に導入したにも関わらず、中間体ジフェノールに比べ融点が上昇する結果となった。

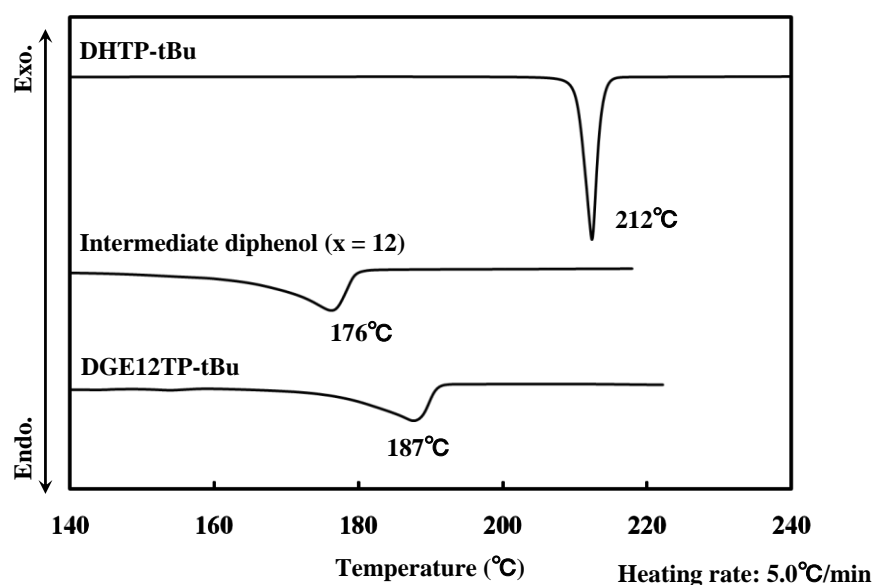


図 3.2.2.4.4.1.5-7 DHTP-tBu、中間体ジフェノール(x=12)、DGE12TP-tBu の DSC 曲線

次に、降温過程も合わせて DGE12TP-tBu の DSC 測定結果を示す (図 3.2.2.4.4.1.5-8)。昇温過程では、先に示した (図 3.2.2.4.4.1.5-7) 187°C の融点に起因する吸熱ピークのみであったが、降温過程では、凝固点に起因する 154°C の発熱ピークを含め、149°C 及び 100°C と複数の発熱ピークが観察された。したがって、液晶相をこのピーク間の温度範囲で発現する可能性が示唆された。

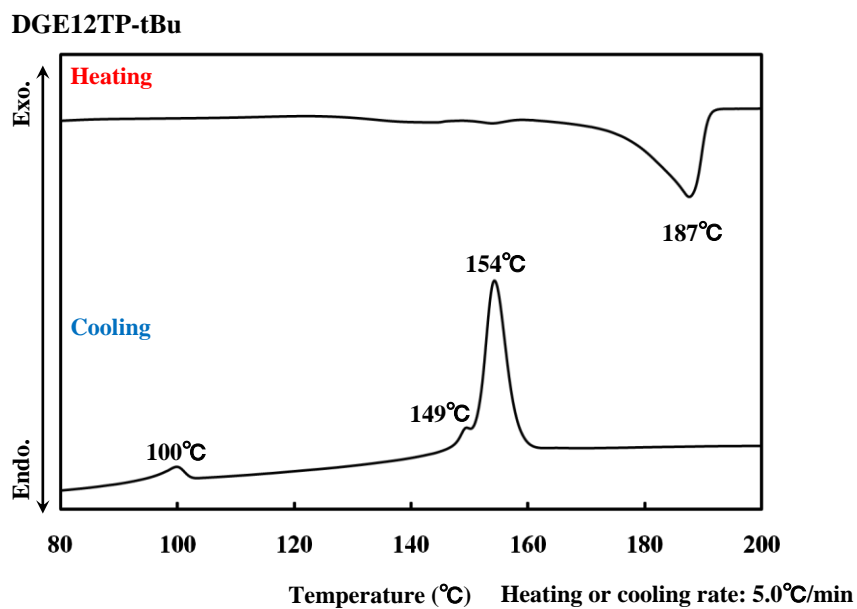


図 3.2.2.4.4.1.5-8 DGE12TP-tBu の DSC 曲線

そこで、液晶性の有無を確認するために、偏光顕微鏡観察を行った（図 3.2.2.4.4.1.5-9）。その結果、203℃で結晶相から等方相への融解、176℃で等方相から結晶相への凝固が観察された。これは、DSC 測定における 187℃及び 154℃に相当するものと考えられる。しかしながら、昇温及び降温過程どちらにおいても、液晶相に起因する複屈折パターンは観察されなかった。これは、メソゲン基に置換している t-ブチル分岐の立体障害に起因するものと考えられる。

DGE12TP-tBu

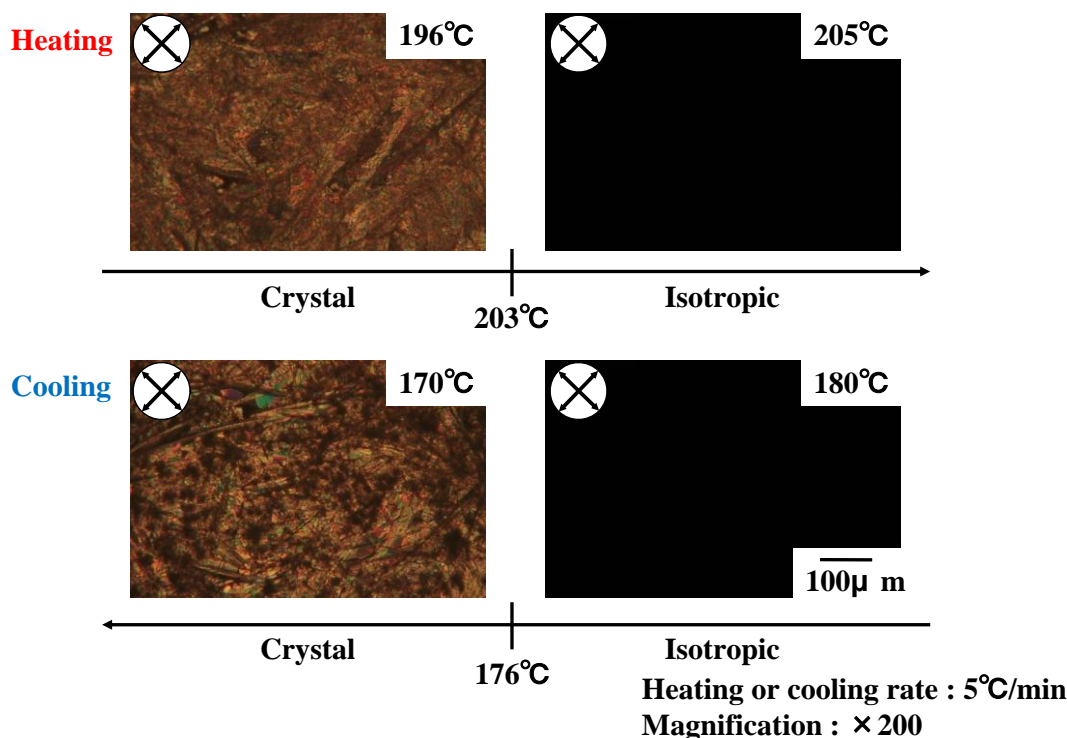


図 3.2.2.4.4.1.5-9 DGE12TP-tBu の偏光顕微鏡観察結果

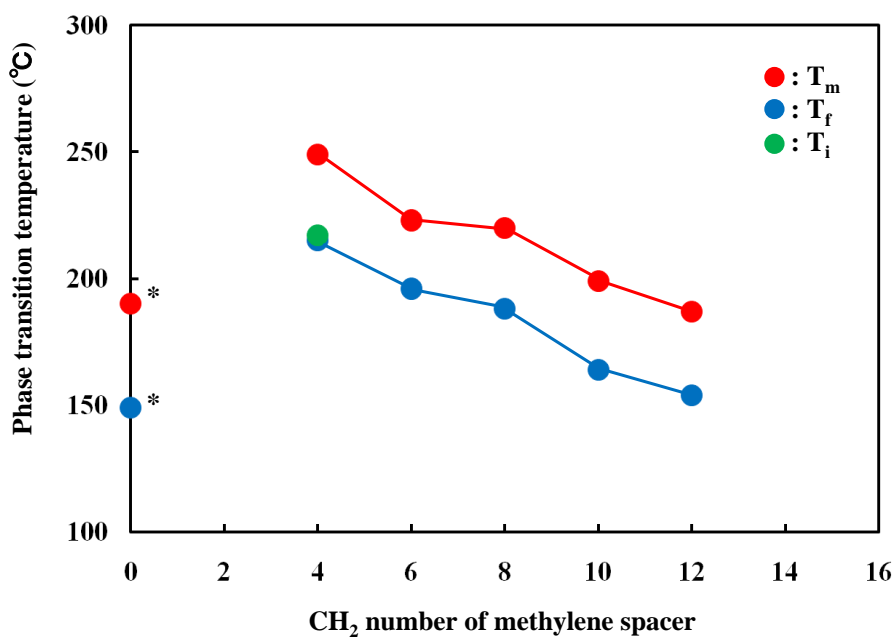
以上の結果から、目的の炭素数 12 のメチレンスペーサーを有するターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂が得られた。しかしながら、得られた樹脂モノマーは液晶性を示さないことが確認された。

3.2.2.4.4.1.6 スペーサー長が樹脂モノマーの相転移温度に及ぼす影響

メソゲン基間に導入したメチレンスペーサーの鎖長が、相転移温度に及ぼす影響について検討を行った（図 3.2.2.4.4.1.6-1 及び表 3.2.2.4.4.1.6-1）。その結果、スペーサー炭素数を 4 から 12 へと増加させることで、ほぼ直線的に融点及び凝固点が低下する傾向が観察された。これは、運動性の高いメチレンスペーサーを骨格中に導入したことにより、結晶性が低下したためと考えられる。Ribera ら¹¹⁾は、シッフ塩基型メソゲン骨格を有するツインメソゲン型エポキシ樹脂において、スペーサー炭素数を 4 から 10 へと偶数個増加させた際、同様に融点の低下傾向が観察されることを報告している。Castell¹²⁾らはメソゲン基としてジアゾメチン基を、Mossety-Leszczak¹³⁾らはアゾキシ基を有するモノメソゲン型エポキシ樹脂において、メソゲン基の両端へスペーサーを導入、あるいは延長することで融点が低下することを報告している。したがって、メソゲン骨格エポキシ樹脂への長鎖なスペーサー

の導入が、低融点化へ非常に有効であることが示された。ここで、ツインメソゲン型エポキシ樹脂のスペーサー炭素数を偶数・奇数と順番に増加させることで、融点の上昇・低下が交互に変化する偶奇則がよく知られている^{11), 14)}。これは、スペーサー炭素数が偶数の際は、トランスジグザグ構造をとるメチレンスペーサーが直線的となるため、メソゲン基が同一方向を向くことで配列が容易となり、反対に奇数の際は、スペーサーが屈曲した構造をとるため、メソゲン基が異なる方向を向くこととなり、配列が困難になるためである。しかしながら、本研究で用いたメチレンスペーサーは全て炭素数が偶数であるため、このような偶奇則は観察されなかった。また、同様のメソゲン骨格を有するモノメソゲン型エポキシ樹脂の融点及び凝固点と比較すると、炭素数 12 の樹脂がほぼ同程度の値を示し、それ以外の樹脂ではいずれも高い融点及び凝固点を示した。我々の研究室では、テレフタリリデン型モノメソゲンエポキシ樹脂に比べ、メソゲン基間にスペーサーを導入したシッフ塩基型ツインメソゲンエポキシ樹脂が、低融点であることを報告してきた¹⁴⁾。したがって、本研究の結果とは相反するものであった。これは、テレフタリリデン骨格からシッフ塩基骨格では、スペーサーの導入と同時にメソゲン基を短縮しているが、本研究ではツインメソゲン型エポキシ樹脂においても、結晶性の高いターフェニル骨格を短縮せずに 2 つ導入しているため、モノメソゲン型エポキシ樹脂に比べ、融点の低下が観察されなかったものと考えられる。

また、液晶性においては、スペーサー炭素数 4 の樹脂が降温過程で、2°C 程度のネマチック相を示すのみであった。したがって、これらの樹脂は全て、液晶性の低いものであることが示された。これは、立体障害性の高い t-ブチル分岐の影響により、メソゲン基の配向が困難であったためと考えられる。この結果は、同様のメソゲン骨格を有するモノメソゲン型エポキシ樹脂の結果ともよく一致する。ここで、Ribera ら¹¹⁾は、メソゲン基間のスペーサー長を延長するに伴って、液晶温度範囲が減少する傾向を報告している。これは、スペーサーを延長することで樹脂中のメソゲン基濃度が低下することや、可動性の高いスペーサーにより、メソゲン基の運動性が向上し配列が困難になるためと考えられる。本研究で得られた一連の樹脂においても、最もスペーサー長の短い炭素数 4 の樹脂のみが液晶性を示したことから、同様の傾向が示された。



*Terphenyl type mono mesogenic epoxy resin (DGETP-tBu)

図 3.2.2.4.4.1.6-1 DGE_xTP-tBu の相転移温度

表 3.2.2.4.4.1.6-1 DGE_xTP-tBu の相転移温度まとめ

	Phase transition temperature (°C)	
	Heating	Cooling
<i>Twin mesogenic type</i>		
DGE4TP-tBu	C 249 I	C 215 N 217 I
DGE6TP-tBu	C 223 I	C 196 I
DGE8TP-tBu	C 220 I	C 188 I
DGE10TP-tBu	C 199 I	C 164 I
DGE12TP-tBu	C 187 I	C 154 I
<i>Mono mesogenic type</i>		
DGETP-tBu	C 190 I	C 149 I

3.2.2.4.5 結論

以上の結果から、メソゲン基としてターフェニル骨格を有する、一連のツインメソゲン型エポキシ樹脂が合成された。得られた樹脂はスペーサーの延長に伴い、融点及び凝固点の低下傾向が観察された。しかしながら、メソゲン基に置換する *t*-ブチル分岐の高い立体障害により、最もスペーサー長の短い炭素数 4 の樹脂以外は液晶性を示さず、炭素数 4 の樹脂においても、降温過程の僅かな温度範囲でしか液晶性を示さなかった。

参考文献

- (1) J. Y. Lee, J. Jang, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **1997**, 36, 911-917
- (2) E. J. Choi, J. C. Seo, H. K. Bae, J. K. Lee, *European Polymer Journal*, **2004**, 40, 259-265
- (3) M. Ochi, Y. Shimizu, Y. Nakanishi, Y. Murata, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **1997**, 35, 397-405
- (4) G. Liu, J. Gao, L. Song, W. Hou, L. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 2222-2231
- (5) P. Panchaipetch, V. Ambroggi, M. Giamberini, W. Brostow, C. Carfagna, N. A. D. Souza, *Polymer*, **2001**, 42, 2067-2075
- (6) 日本化学会, 新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応, **1977**, 663
- (7) J. Y. Lee, J. Jang, S. S. Hwang, S. M. Hong, K. U. Kim, *Polymer*, **1998**, 39, 6121-6126
- (8) G. Micco, M. Giambeini, E. Amendola, C. Carfagna, G. Astarita, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 2976-2983
- (9) L. Pottie, F. Costa-Torro, M. Tessier, P. Davidson, A. Fradet, *Liquid crystals*, **2008**, 35, 8, 913-924
- (10) M. Harada, M. Ochi, M. Tobita, T. Kimura, T. Ishigaki, N. Shimoyama, H. Aoki, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **2003**, 41, 1739-1743
- (11) D. Ribera, A. Manteco'n, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 1658-1671
- (12) P. Castell, A. Serra, M. Galia, M. Giamberini, C. Carfagna, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **2003**, 41, 1-12
- (13) B. Mossety-Leszczak, M. Wlodarska, H. Galina, G. W. Bak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2008**, 490, 52-66
- (14) M. Ochi, D. Hori, Y. Watanabe, H. Takashima, M. Harada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 92, 3721-3729

3.2.2.5 ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の工業的合成手法の開発

平成 19 年度関西大学より提案されたターフェニルエポキシ樹脂について、まず技術調査を実施した。その結果、以下の課題を発見した。

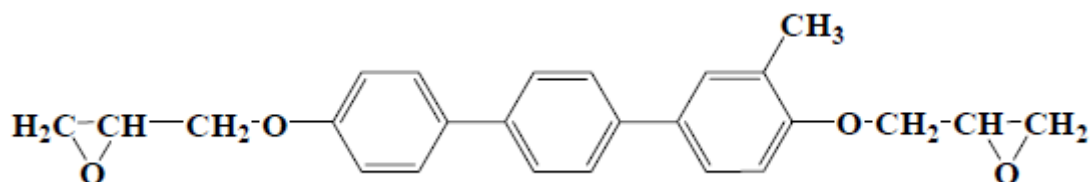
A.他者から物質特許がすでに出願されている（特開 2005-206814 号、出願人：住友化学・日立製作所）。

B.原料となるターフェニルジオール化合物の価格が高い（本州化学社の開発品。年産 1 トンと仮定するとキログラムあたり 10 万円）。

C.当初検討したラボ合成方法には爆発危険性がある（ジメチルスルホキシドを強塩基と混合し加熱する）。

以上を踏まえ、ターフェニルエポキシ樹脂については、液晶性発現と熱伝導向上に対する液晶化効果を評価する為の中間到達物質という位置づけとし、特許回避できるツイーターフェニルエポキシ樹脂の開発を最終目標物とする研究計画に修正した。また、c.について回避する方法を検討することとした。

当初のラボ合成方法を以下に示す。



合成方法

500ml のセパラブルフラスコに 4,4'-ジヒドロキシ-3-メチルターフェニル、エピクロロヒドリン及びジメチルスルホキシド（DMSO）をはかり取り、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリドを触媒量加えた。80℃のオイルバス中で 1 時間加熱攪拌した後、フェノール性水酸基 1 モルに対して 1.2 倍モルに相当する水酸化ナトリウムと同量の蒸留水から調製した 50wt%NaOH 水溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間還流攪拌した後に、析出した固体を再び溶解させるため、80℃に加熱した DMSO を加え、更に 2 時間還流攪拌した。その後、未閉環のエポキシ環を完全に閉環させるために、50wt%NaOH 水溶液を 0.5 時間かけて滴下し、さらに 2 時間還流攪拌した。得られた溶液を室温まで冷却した後、メタノールを加えて生成物を析出させ吸引濾過により分離した。得られた固体をビーカーに取り、ホットプレート上で 1,4-ジオキサンを加えて加熱攪拌し、50℃で溶解させた。加熱攪拌後、溶け残った固体を吸引濾過により分離し、濾液を回収した。これを冷蔵庫内で冷却後、メタノールを加えて生成物を析出させた。そして、吸引濾過により分離しメタノールで洗浄した。得られた固体を 50℃の恒温槽中で 3 時間減圧乾燥することで白色固体を得た。

文献調査により、DMSO と塩基を混合すると、90℃付近で急峻な発熱挙動が観察され（DSC 分析）、爆発危険性があることが判明した。実際にこのようなケースでプラントの爆発事故も起きている。そこで使用する溶媒を DMSO から N,N'-ジメチルアセトアミド（DMAc）に変更して反応をトレースしたところ、収率および液体クロマトグラフ（LC）分析等の純度分析においてほぼ同等の成績が得られた。

そこで、溶媒変更した合成フロー（図 3.2.2.5-1 に示す）について詳細な安全性検討を実

施した。

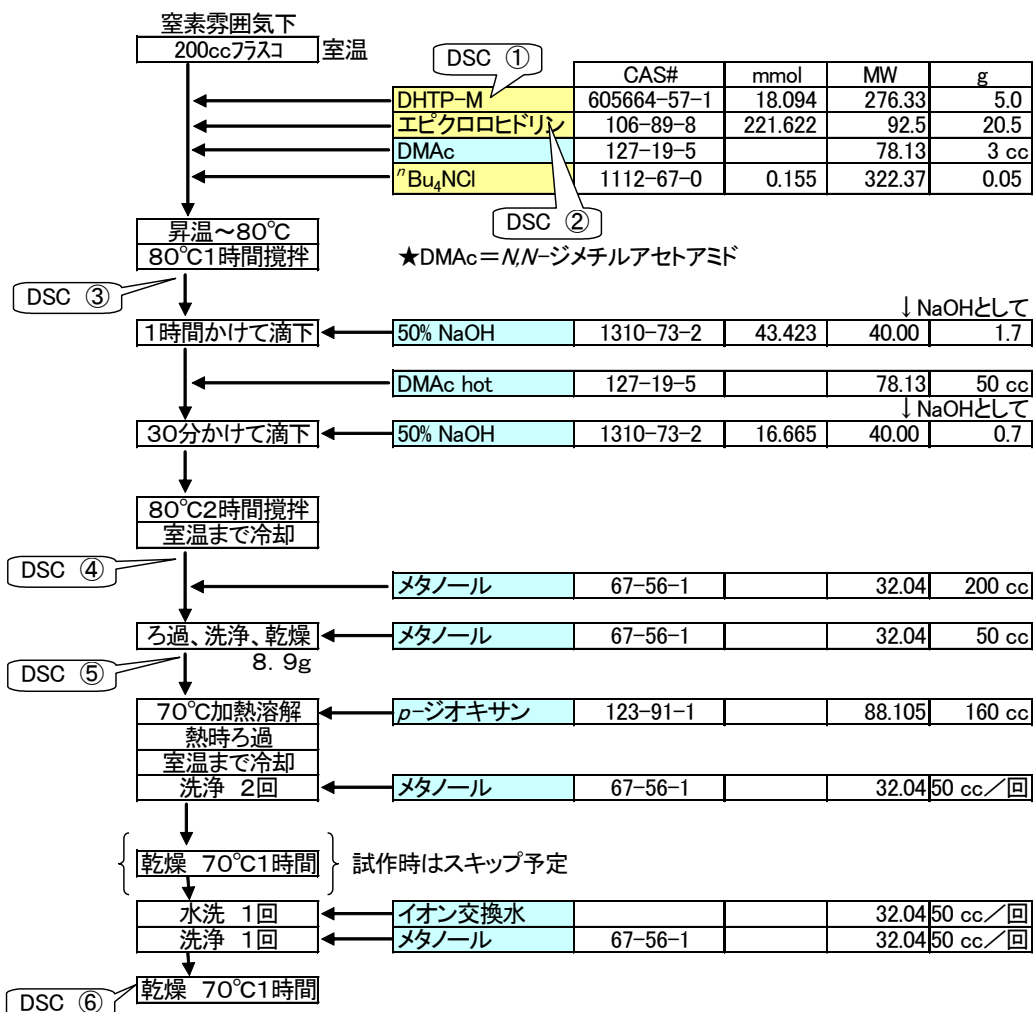


図 3.2.2.5-1 メチルターフェニルエポキシ樹脂合成修正フロー（その1）

図 3.2.2.5-1 中に示すように、原料、反応途中および最終品の DSC 分析（DSC①～⑥）を行い、発熱挙動からプロセス安全性について調査した。その結果、図 3.2.2.2-2 に示すように DSC③に大きな発熱挙動が観測された。重合性官能基を有するために大きな発熱挙動を示すことは通常見られる現象ではあるが、発熱開始温度が 171℃と、最終製品（DSC⑥、発熱開始温度 324℃）よりも低温側にシフトしていた。これは、アンモニウム塩が触媒として働き、エポキシ基の重合を促進しているためと考えられる。反応実施温度 80℃と発熱開始温度が近接しているため、異常時の爆発危険が推定され、反応実施にはより精密な反応制御を施せる反応器を使用する必要がある。

但し、DSC③のサンプルを RADEX によりガス発生挙動について調査したところ、ガス発生は認められるが圧力発生は軽微で、重篤な爆発挙動は観察されなかった。

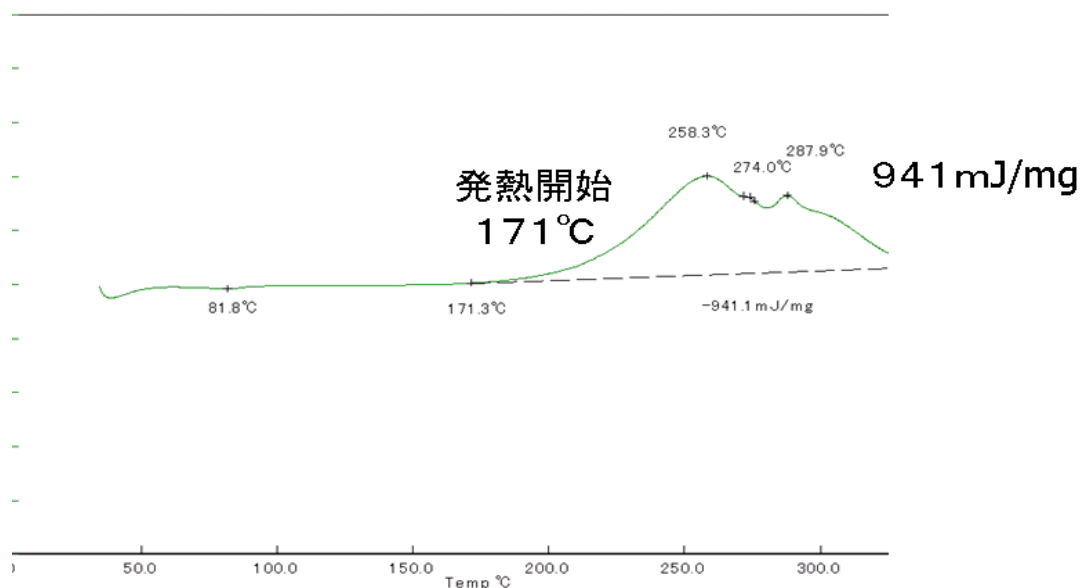


図 3.2.2.5-2 DSC③の DSC 分析チャート

以上の反応実液の DSC 評価に加え、混触危険が予想される原料物質の組み合わせについて検討した。混触危険が考えられる組み合わせとして、エピクロロヒドリン (ECH) と NaOH および DMAc がある。仕込み比と同じ比率で原料を混合したものを DSC 分析した結果と、それに基づき図 3.2.2.5-1 のフローにおける混触危険の有無をまとめた表を表 3.2.2.5-1 に示す。

表 3.2.2.5-1 混触危険性の有無判定結果

操作段階	ECH	DMAc	NaOH 50%水溶液	混触危険性
仕込	20.5g	3ml	0g	混触危険性あり
NaOH添加1回目	20.5g	3ml	1.7g	混触危険性あり
DMAc添加	20.5g	53ml	1.7g	混触危険性あり
NaOH添加2回目	20.5g	53ml	2.4g	混触危険性あり

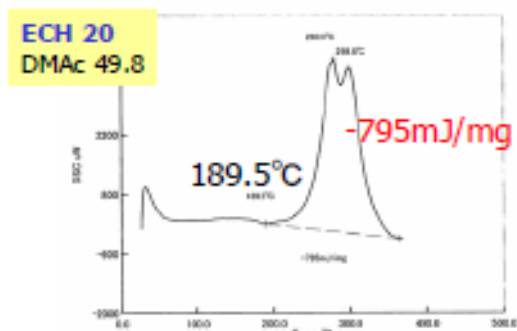


図-3 試料⑤: ECH:DMAc=20:49.8 の DSC 測定結果

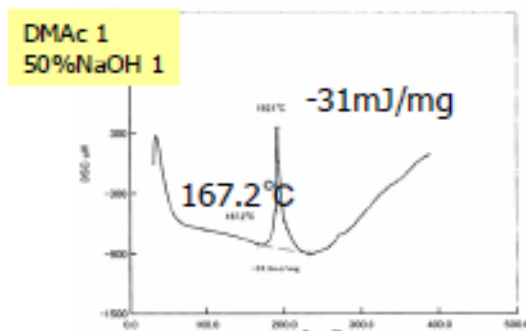


図-4 試料⑥: DMAc:NaOH 50%水溶液=1:1 の DSC 測定結果

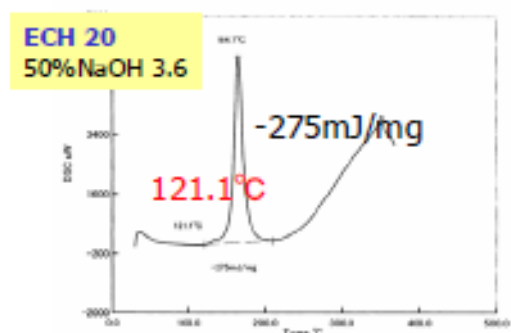


図-7 試料⑧: ECH:NaOH 50%水溶液=20:3.6 の DSC 測定結果

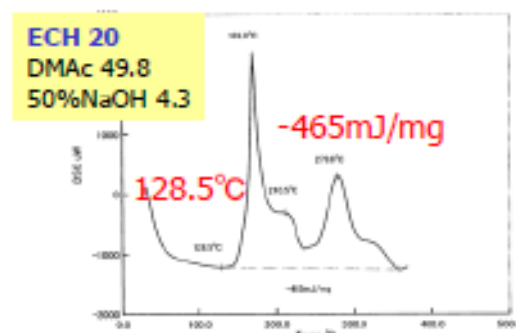


図-5 試料⑨: ECH:DMAc:NaOH 50%水溶液=20:49.8:4.3 の DSC 測定結果

図 3.2.2.5-3 混触危険性評価のための DSC 分析結果（無単位数字は重量部）

ECH と NaOH との混合物は発熱開始が 121°C であり、反応温度 80°C に近い。さらに発熱量も大きい (275mJ/mg) ため、反応系でこの発熱が生じた場合には後段のエポキシ基の開環重合による大きな発熱を惹起し反応暴走に至る危険が非常に大きいと判断された (図 3.2.2.5-3)。

以上の結果を踏まえ、図 3.2.2.5-1 のフローに対してさらに修正を施すべく検討した。以下に検討内容を列記する。

- ・反応温度を下げ (80→45~65°C)、触媒テトラブチルアンモニウムクロライド (NBu₄Cl) を加えず反応実施。

その結果、反応速度低下するも同じ時間で完結。可けん化塩素含量むしろ改善。

- ・上記条件で NaOH 削減 (1.6→1.2 当量) 結果、収率・LC 純度変化なし
- ・さらに、上記条件で NaOH 添加速度を速め (5 分で滴下@45°C) 温度を観察。

その結果、急激な温度変化なし、収率・LC 純度変化なし

- ・水 (発熱量見合) 添加したところ、ジオキサン再結晶後の収率が低下した。
- ・溶媒を変更: テトラヒドロフラン (THF) のみでは、液中に巨大なダマができて反応停止した。

THF + iPrOH (イソプロパノール) では、収率、純度悪い、熱時ろ過で不溶物多い。

DMAc + THF では、純度悪い (二量体)。

以上をまとめて、図 3.2.2.5-4 に示す再修正フローに従い、製造テストを実施した。

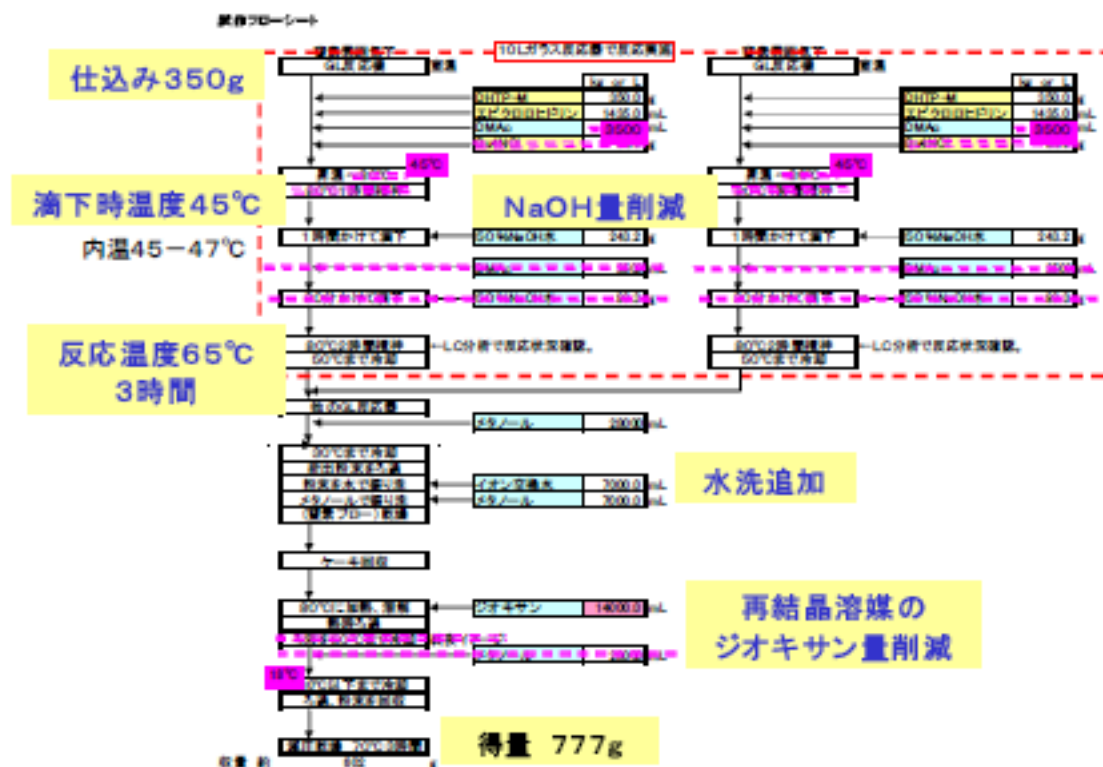


図 3.2.2.5-4 再修正フロー

得られた製品を分析したところ、LC 分析では、単量体含量 93.9 面積% (254nm)、エポキシ当量 199.9g/eq. (測定溶媒のジクロロメタン(CH₂Cl₂)に易溶)、けい化塩素量 136.9ppm (測定溶媒のメチルエチルケトン (MEK) に不溶、THF に少量ならば溶解) であり、エポキシ当量はほぼ理論値、塩素含量もごく少量であった。

平成 20 年 9 月に、試作得量 777g のうち、500g を関西大学へ、125g を大阪大学へ提供した。

今後の課題として、さらに大量の合成が必要となった場合には、再修正フローに従いさらに安全性を評価する必要がある。

3.2.2.6 ターフェニル型アクリル化合物の合成

本プロジェクトは当初、液晶エポキシ樹脂を紡糸し繊維化したものに対して、熱伝導性のナノファイラーで表面を連続コートし結着させることにより、ミクロンサイズの巨大ファイラー (被覆繊維ファイラー) を作成することを目標とし、さらにこれらを配向させ、一方向に非常に高い熱伝導性を有する成型体とすることを最終的な目標に掲げた。

熱伝導性ナノファイラーとしては、サブミクロンないしナノサイズの板状窒化ホウ素を候補ファイラーとして考えている。しかし、このようなセラミックスファイラー同士を結着させるためには通常焼結するが、有機繊維を使用するため焼結をおこなうことはできない。そこでバインダーを添加してファイラー同士あるいはファイラーと有機繊維間を結着させることになる。しかし、バインダーとしてよく用いられているアクリル系、ウレタン系、ポリエステル系のものは一般に耐熱性が低く、熱伝導性も低い。このため、バインダー部分での熱抵抗が大きくなり、結果として巨大ファイラーの熱伝導率が大きく低下してしまうと考え

られる。

そこで、用いるバインダーを高熱伝導性とすることにより巨大フィラーの熱伝導率低下を抑制することを目的として、バインダー樹脂のデザインを試みた。

高熱伝導性としては、樹脂としては液晶性を有するものが好ましいと考えられ、さらに、バインダーである以上速硬化可能であることが好ましいので、2官能性のモノマーないしオリゴマーであることがよいと考えた。現在ターフェニル骨格の樹脂を扱っており、これを有効活用することと、合成が決して難しく無いことという観点も加味し考慮した結果、エチレンオキシドで変性されたターフェニルジオールのジ(メタ)アクリレートを候補化合物群として選択した。

まず、エチレンオキシド2分子で変性されたメチルターフェニルジメタクリレートを合成した。合成スキームを図3.2.2.6-1に示す。

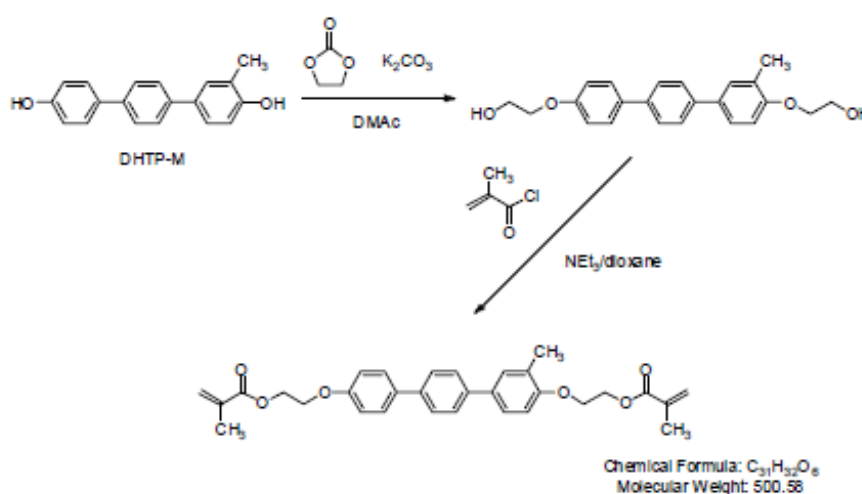


図 3.2.2.6-1 E0 変性ターフェニルジオールジメタクリレートの合成

得られたメタクリレートの融点と硬化挙動を調べるため DSC 測定を行った。その結果、融点と見られる吸熱のピークが 135°C に現れたが、引き続きメタクリル基の重合による発熱のピーク (141°C) が連続して現れ、融解状態を保たないことが判明した。

さらにこのものの硬化物の熱伝導率を測定するために、得られたメタクリレートの粉末を圧縮成型しディスク状としたのち、190°C で 1 時間硬化させたところ、ディスク形状が崩れることなく硬化した。このものの熱伝導率を TWA 法による装置にて測定した結果を表 3.2.2.6-1 に示す。

表 3.2.2.6-1 E0 変性ターフェニルジオールジメタクリレート硬化物の熱伝導率測定

熱伝導率			
実測比熱 (J/kg/K)	1245	1285	DSC
実測密度 (kg/m ³)	1217	1212	アルキメデス法
実測熱拡散率 (m ² /s)	2.145E-07	1.675E-07	アイフェイズモバイル
熱伝導率 (W/m・K)=	0.325	0.261	

既存の EO 変性アクリレートの硬化物と比較して、熱伝導率は有意に高かった。

今後の検討課題としては、

A. EO 鎖をより伸長させて融点を下げ、メソゲン基の可動性とのバランスをとることによって、発生する液晶ドメインのサイズを最大化し熱伝導率を極限まで高めること

B. 溶剤に溶解させ、ラビング、磁場配向などを施して分子を配列させることによりさらに液晶ドメインを大きくして熱伝導率の向上を試みることがあげられる。

3.2.2.7 成果まとめ

平成 20 年度は、昨年度合成方法を確立した液晶性エポキシ樹脂を用いた磁場配向制御と熱伝導性についての検討を行い、磁場印加によって高い熱伝導性を有する硬化物が調製可能であることを明らかとした (3.3 相反機能材料創製プロセス基盤技術開発の項参照)。

さらに、新規液晶性エポキシ樹脂 (ターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂) の合成についての基礎的検討を行った。柔軟鎖長や仕込み比等の最適化を行い、液晶相を示すエポキシ樹脂を合成できることを明らかとした。

A.t-ブチル分岐含有ターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂の合成法確立

ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の更なる配向、高熱伝導率化と低融点化を目的としてターフェニル型ツインメソゲン液晶性エポキシ樹脂のラボ検討を実施し、合成に成功した。ターフェニル型ツインメソゲン液晶性エポキシ樹脂を各重合成分に分取し、液晶性を確認した。その結果、結晶性の高い $n=0$ 量体では液晶性が発現せず、分子構造が類似した $n=1,2$ 量体との混合物で初めて液晶性が発現することが確認された。

B.ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の工業的合成手法の開発

ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の工業的合成手法の開発について、関西大学における液晶性エポキシ樹脂の液晶相発現の条件検討および液晶分子の磁場配向検討を含む液晶性エポキシ樹脂硬化物の熱伝導向上に関する基礎検討を加速する目的で実施し、関西大学へ試作品を提供した。但し、今回の試作に用いた製造フローを工業的に実施可能な試作フローとするためには (このプロセス自体に反応暴走の危険性が内在しているため)、もう一度詳細なプロセス安全性検討を施す必要がある。

C.ターフェニル型アクリル化合物の合成

ナノフィラー被覆繊維のバインダーという位置づけで開発検討を行ったが、本プロジェクトで遅れていた被覆繊維作成のためのナノフィラー分散塗工液の開発へシフトしたため、ターフェニル型アクリル化合物開発はペンディングとした。

3.2.3 無機材料の表面修飾技術開発（大阪市工研担当）

達成状況

BN 粒子へのエポキシ基やアミノ基を含有したシランカップリング剤による表面修飾処方を検討し、修飾状態の評価法を工夫するとともに、官能基を有する有機鎖で粒子表面を修飾するための条件を確立した。また、BN 粒子表面修飾が困難な場合に、粒子表面を改質する処方条件を確立した。

また、修飾化 BN 粒子を含む樹脂複合材料を作製し、熔融粘度、力学的強度において、表面修飾の効果があることを示した。また、ハニカム構造形成に関して、PMMA 粒子の BN 粒子被覆処理を実施したが、処理時に BN 粒子が変質しかつ成型時に被覆粒子間剥離が発生したためハニカム効果は確認できなかった。表面修飾した BN 粒子で被覆したフェノール樹脂粒子を作製し、ハニカム構造を形成させることで低充填量では熱伝導率の改善効果があることがわかった。また、その改善効果はハニカム構造の効果であることを示した。

さらに、種々の確立した表面処方を用いて、本事業で開発した BN 粒子の表面修飾を行い、液晶性エポキシ樹脂への複合化に供した。

3.2.3.1 有機無機ハイブリッド反応による無機ナノ粒子の表面修飾

無機ナノ粒子表面を修飾することにより、

- a. 無機粒子の2次凝集抑制による粘度低下
- b. 樹脂と反応（相互作用）する官能基の導入による力学強度の向上

などの作用や効果が期待できると考え（図 3.2.3.1-1）、その検証を行うための修飾条件の検討を行った。

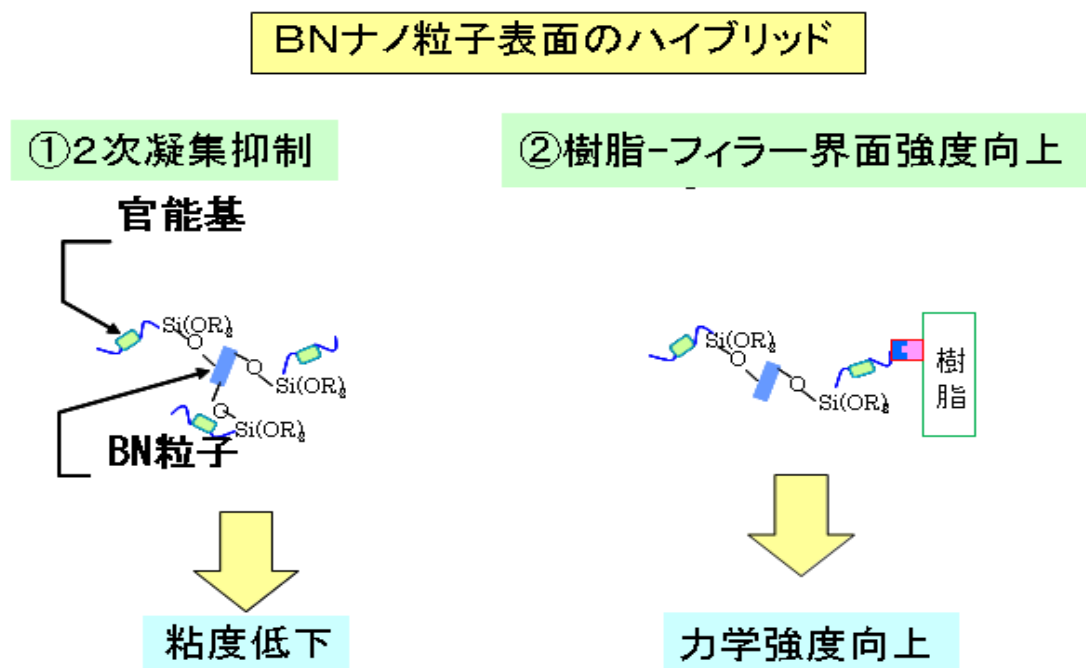


図 3.2.3.1-1 有機無機ハイブリッドの期待効果

用いた材料の物性

表面処理を行った窒化ホウ素(BN)粒子は、市販のBNナノ粒子(三井化学㈱製 MBN010T)及び市販のBNナノ粒子(電気化学㈱製 SP-2)を改質したBNナノ粒子(改質SP-2、後段でM1、M2、M3と記載)を用いて検討を行った。なお、BN粒子の改質は本事業の無機材料パートが行い、その供給を受けた。その物性値を表3.2.3.1-1に示す。なお、カタログ値は、三井化学㈱のカタログ値を、分析結果は、入手した試料について元素分析装置およびレーザー式粒度分布測定装置で測定した結果を示している。また供給を受けたBNナノ粒子の物性はまだ測定していないため記載していないが、広角X線の回折結果から結晶化度や結晶粒径は大きいことがわかった。

表 3.2.3.1-1 BN 試料の物性値



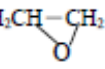
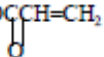
製品名	カタログ値			分析結果			
	平均粒子径	酸素量	比表面積	元素分析 (mass%)			平均粒子径 (メジアン径)
	μm	%	m ² /g	C	N	O	μm
MBN010T	1 ^①	1.0	13	0.009	54.2	0.4	0.96

- 1) 一次粒子径：約 500 nm (電子顕微鏡観察から)、粒子径の粒度分布が狭い。
- 2) SP2の改善品は、無機部門から提供を受けたが、物性の詳細はわからないが、一次粒子の平均粒子径は、数百 nm であると報告を受けている。

いずれも一次粒子はナノ粒子であると考えられるが、測定した平均粒子径はそれより大きかった。これは、ナノ粒子の2次凝集性が大きいためであると考えられる。

BN ナノ粒子表面へのエポキシ基等の官能基導入のためのカップリング剤は、表3.2.3.1-2に示す化合物(信越化学㈱製試薬)の中から選んで用いた。

表 3.2.3.1-2 カップリング剤の種類

試料名	製品名	構造式
フェニルトリエトキシシラン	KBE103	$(C_2H_5O)_3Si$ 
2-(3,4 エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン	KBM303	$(CH_3O)_3SiC_2H_4$ 
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	KBM403	$(CH_3O)_3SiC_3H_6OCH_2CH-CH_2$ 
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	KBM503	$(CH_3O)_3SiC_3H_6OCCH=CH_2$ 
N-2(アミノエチル) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン	KBM603	$(CH_3O)_3SiC_3H_6NHC_2H_4NH_2$
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	KBM903	$(CH_3O)_3SiC_3H_6NH_2$

カップリング反応による BN ナノ粒子表面の被覆方法の検討

カップリング剤を添加したトルエン中に一定量の BN 粒子を加え、十分に攪拌混合し、風乾した後、各種の温度に設定した真空乾燥機中に 8 時間放置した。この処理の概略を図 3.2.3.1-2 に示した。BN ナノ粒子としては MBN010T や改質された SP-2 を用いた。

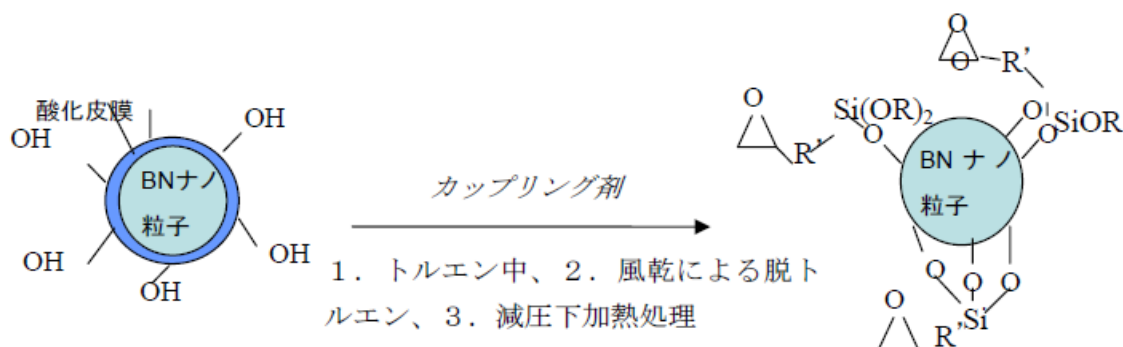


図 3.2.3.1-2 BN ナノ粒子の表面被覆方法の模式図

反応条件の検討

図 3.2.3.1-2 に示す有機・無機ハイブリッド反応の条件検討にあたり、反応温度・時間、水分濃度、ナノ粒子に対するカップリング剤量の影響を調べた。まず、BN ナノ粒子 (MBN010T) とカップリング剤 (KBM403) を同量とし、十分な反応時間 (7 時間) における反応温度と添加水分濃度の効果を調べた (図 3.2.3.1-3、図 3.2.3.1-4)。これらの結果から、反応温度 120°C 以上、添加水分量 0.5wt% 以下で修飾量が安定することがわかった。そこで、以後、反応温度は 150°C、添加水分量は 0wt% とした。そして表 3.2.3.1-2 に示す種々のカップリング剤について添加量の影響を検討した (図 3.2.3.1-5)。

アミノ基を持つカップリング剤 (KBM603、KBM903) では、修飾量が非常に多かった。これは、アミノ基自体が塩基性を示し、シランカップリング剤の反応が自己触媒的に進行したためと考えられる。また、得られた結果を当量単位で換算すると、修飾量はエポキシ基やメタクリル基を有するカップリング剤ではほぼ差がなかった (図 3.2.3.1-5 の下段右端)。エポキシ基やメタクリル基を有するカップリング剤では、BN 粒子表面上の反応基 (水酸基) などが非常に少ないため、少量 (アルコキシシリル基が 1 つ程度) しか修飾できなかったと考えられる。一方、アミノ基を持つカップリング剤を用いた場合、反応が大きく進み、一分子のカップリング剤に含まれるアルコキシシリル基が 2 つ以上反応して、多層化して縮合体が大きくなり、修飾量が大きくなったものと考えられる。

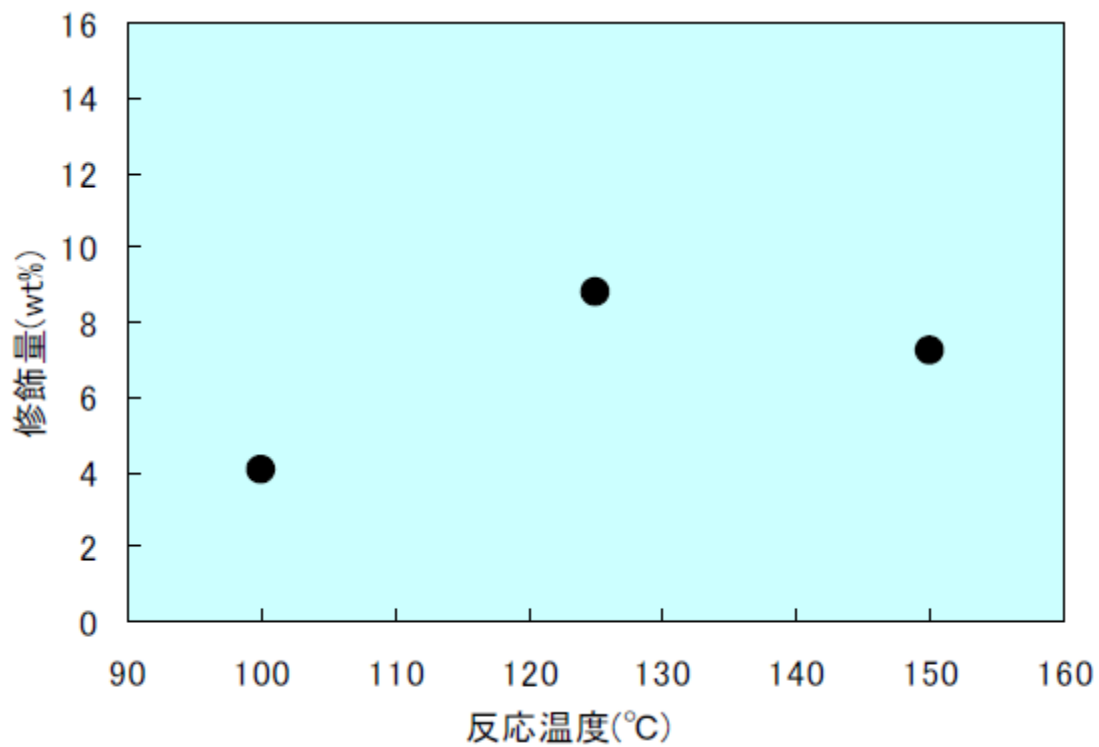


図 3. 2. 3. 1-3 反応温度と修飾量

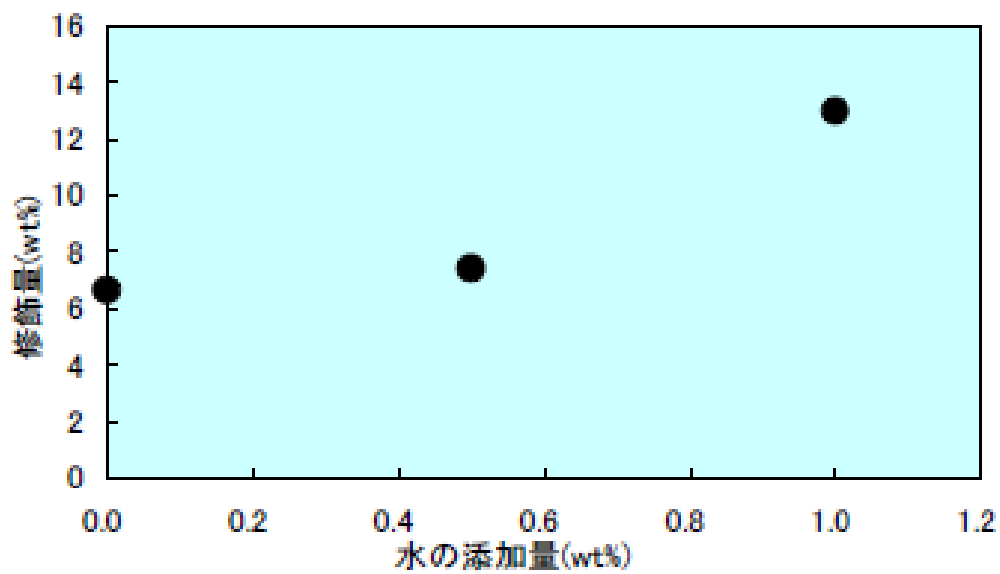


図 3. 2. 3. 1-4 添加水分量と修飾量

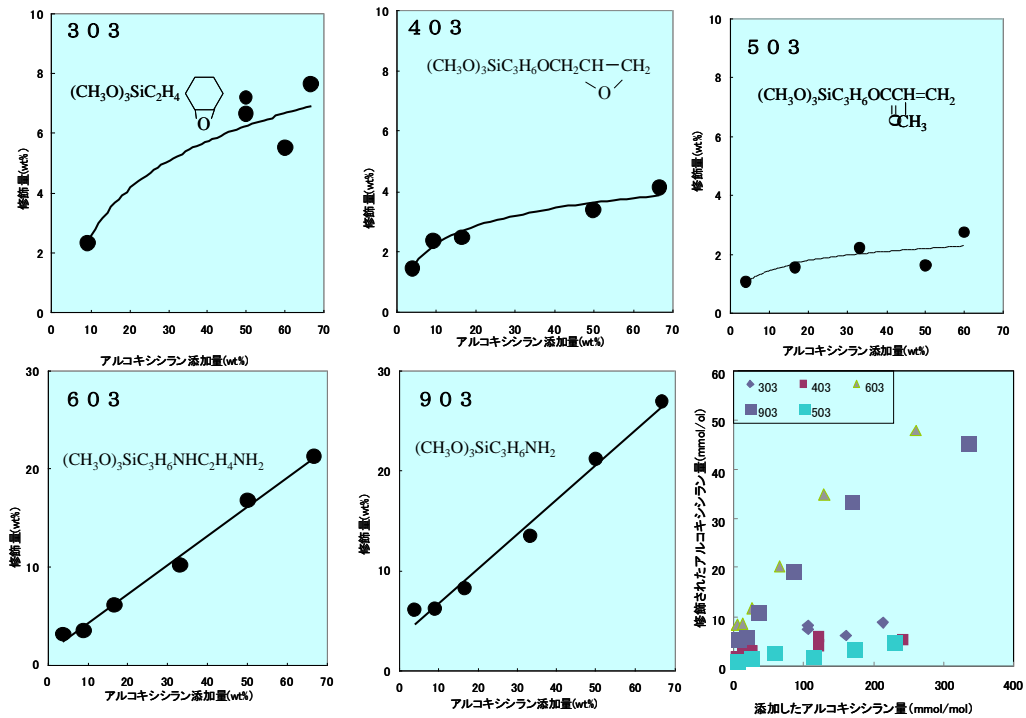


図 3.2.3.1-5 種々のカップリング剤の添加量と修飾量

本事業で開発した BN ナノ粒子 (改質 SP-2) の表面修飾

本事業で開発し、高熱伝導性が期待される BN ナノ粒子の表面をカップリング剤で修飾することを試みた。提供された BN ナノ粒子は 3 種類であり、提供を受けた順に M1、M2、M3 と命名した。

M1 と M2 では、BN 表面上の官能基 (水酸基など) が多く、大きな修飾量が期待された。反応条件は、基本的に MBN010T と同じとした。その修飾量を図 3.2.3.1-6 に示す。MBN010T の場合と異なり、いずれも、カップリング剤 (KBM403) の添加の増加とともに、修飾量は大きく増大した。

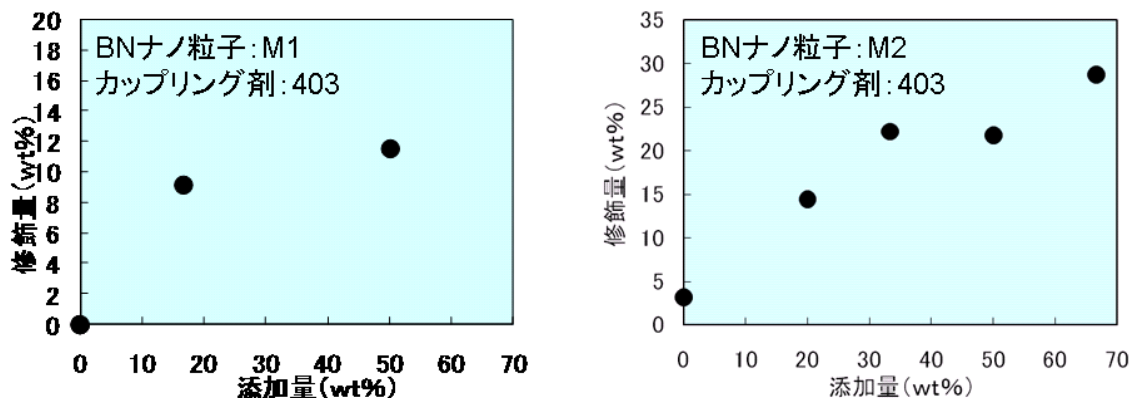


図 3.2.3.1-6 BN ナノ粒子 (M1、M2) のカップリング剤添加量と修飾量

BN ナノ粒子 M3 について、カップリング剤 KBM303 で表面修飾を行った結果を表 3.2.3.1-3 に示す。25wt% 添加しても修飾量は 2.5wt% にとどまっていた。これは、BN ナノ粒子の表面の官能基（水酸基など）が非常に少ないためであると考えられる。

表 3.2.3.1-3 BN ナノ粒子 M3 のカップリング剤 KBM303 による修飾量

ワンバッチで使用す BN 粒子の量 (反応スケール)	カップリング剤 添加量 (wt%)	修飾量 (wt%)
2 g	6.25	1.72
2 g	12.5	2.10
2 g	25	2.47
10 g	5	1.72
10 g	5	2.61

さらに、次の繊維修飾パートの検討用に 10g スケールでサンプルを作製した。反応小スケール (2g) と異なり、反応大スケール (10g) では修飾量がばらついた。これは反応スケールの増大時の種々の問題が発現したためかもしれない。大スケールで得られた修飾 BN ナノ粒子を、次のパートに渡した。

BN ナノ粒子表面上に修飾されたカップリング剤中のアルコキシ基の反応基数の推定

カップリング剤中のアルコキシ基の反応基数により、粒子表面のカップリング剤層の構造が異なり (図 3.2.3.1-7)、反応基数が 3 に近づくとその表面分子縮合体層の形態が熱伝導率や力学強度に悪影響を及ぼす可能性があると考えられる。すなわち、反応基数が大きいほど、分岐数や分子間の隙間が大きくなり、フォノン伝導を大きく阻害し熱伝導率が低下する。また同様に、破壊時の亀裂が進展しやすくなり、力学的強度低下につながる。

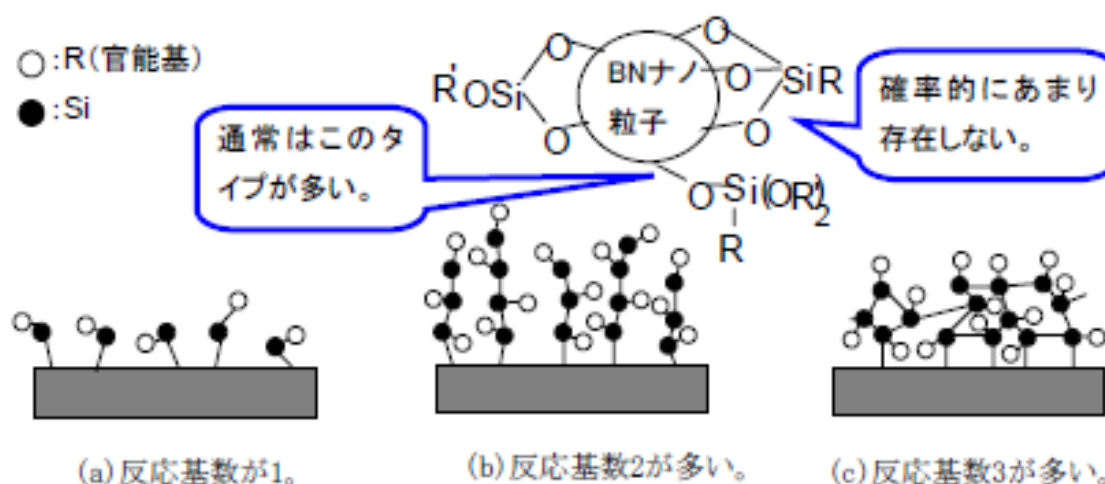


図 3.2.3.1-7 反応基数とカップリング剤層の関係 (模式図)

ア) TG-DTA 法と GC-MS 法を駆使した反応基数の確認

この反応基数を確認するため、次の手順で反応基数を調べた。まず、フェニル基を有す

る2種のアロキシシランを用いた修飾BN粒子を作製し、TG-DTA測定による修飾アロキシシラン量を測定し、さらにGC/MS測定によるベンゼンフラグメント量を測定することにより、反応基数を推定した。

ここで、BN粒子に対するアロキシシランの修飾は、まず、KBM103(表3.2.3.1-2参照)を用い、反応条件の検討の項で確立した条件で行った。また、修飾量はTG-DTA測定によって180°Cから600°Cまでの重量変化から求めた。また、600°Cに保った熱分解炉中に修飾BN粒子を置き、発生したガスを液体窒素温度でトラップし、それをGC/MSで分離分析して、ベンゼンフラグメント量を定量した。

すなわち、①フェニル基を有するアロキシシランを用いた修飾BN粒子を作製、②TG-DTA測定による修飾アロキシシラン量を測定、③GC-MS測定によるベンゼンフラグメント量を測定の3つの作業を行った。

まず、アロキシシラン(KBM-103)で修飾したBNナノ粒子(MBN010T)を作製し、それをTG-DTA測定することによって、各種のカップリング剤の添加量における修飾量を見積もった(図3.2.3.1-8の中の青色の丸印)。添加量15wt%までは添加量の増大とともに増大するが、その後飽和した。

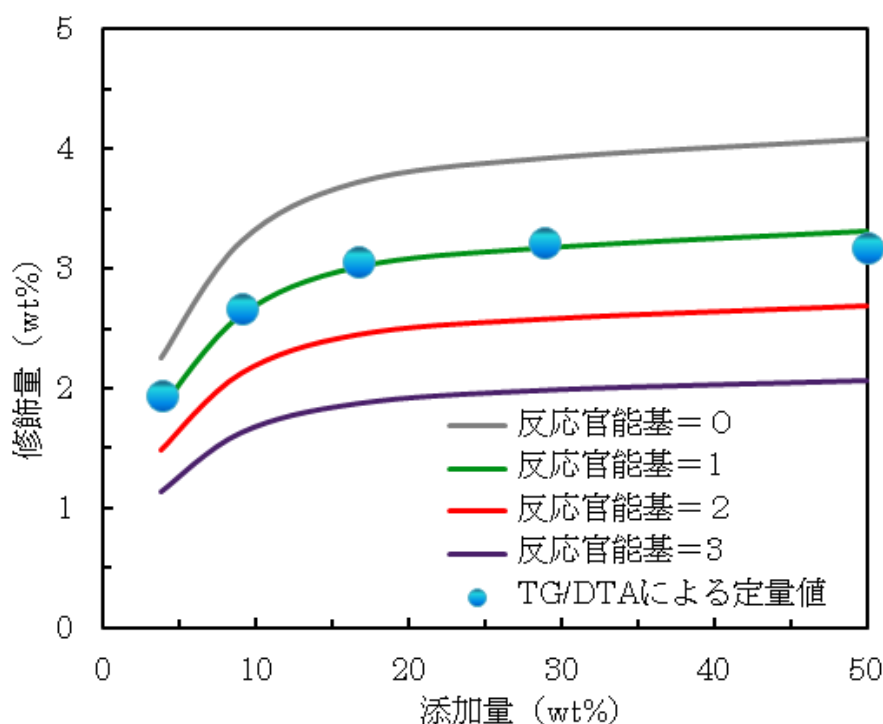


図 3.2.3.1-8


KBM101 の各種添加量における修飾量と予測反応基数による修飾量

さらに、GC/MS スペクトルでベンゼンフラグメント量を定量して、それを基に各反応基数を仮定して見積もった修飾量を各種の線で示した。すべての測定した修飾量の点(青丸印)は、緑の線(反応基数=1)上にあり、この系では反応基数は1であり、中にすぎできない構造であることがわかった。すなわち、BN粒子上のカップリング剤層は薄い層であり、高熱伝導化に適した構造であることが分かった。

次に、フェニル基を持つ他のカップリン剤(KBM-573(表3.2.3.1-4))を用いて同様に、

各種添加量における表面修飾量及び予測反応基数を調べた。

表 3.2.3.1-4 カップリング剤の種類（追加）

試料名	商品名	構造
アミノフェニルプロピルト リメトキシシラン	KBM-573	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}$  KBM-573 (573)

まず、アルコキシシラン（KBM-573）で修飾した BN ナノ粒子（MBN010T）を作製し、それを TG-DTA 測定することによって、各種のカップリング剤の添加量における修飾量を見積もった（図 3.2.3.1-9 の中の青色の丸印）。添加量 5wt% までは添加量の増大とともに増大するが、その後飽和した。

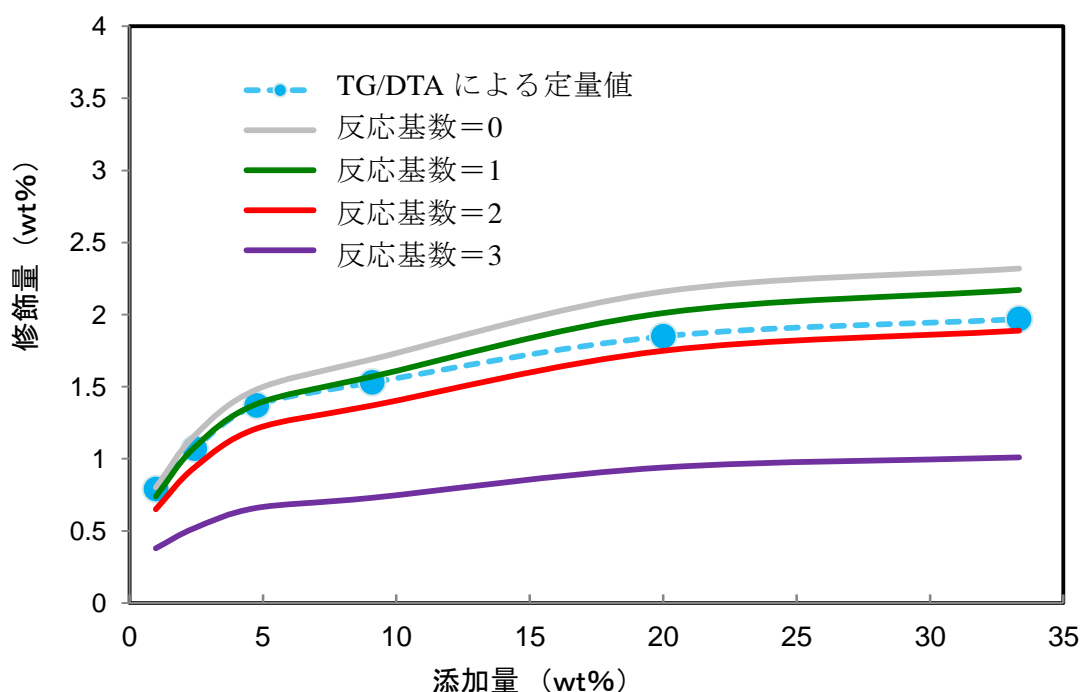


図 3.2.3.1-9 KBM573 の各種添加量における修飾量と予測反応基数による修飾量

さらに、GC/MS スペクトルでベンゼンフラグメント量を定量して、それを基に各反応基数を仮定して見積もった修飾量を各種の線で示した。すべての測定した修飾量の点（青丸印）は、5~10wt% までの低添加量では緑の線（反応基数=1）上にあるが、より高添加量となると外れてきて、赤の線（反応基数=2）に近づく。すなわち、この系では低添加量では反応基数は 1 であり、中にすぐできない薄い層の構造であるが、添加量が 10wt% 以上になると、反応基数が 2 に近づき、厚い層になっていくことがわかった。すなわち、10wt% までは BN 粒子上のカップリング剤層は、高熱伝導化に適した構造であるが、それ以上になると、塩基性の強いカップリング剤の影響で反応性が大きくなり、厚いカップリング剤層が形成されることが分かった。

イ) XRD 法による表面修飾状態の確認

各種 BN 粒子 (MBN010T 及び SP-2) への KBM403 の表面修飾量は大きく異なる (図 3.2.3.1-10) が、この表面修飾状態を XRD 法で調べた。

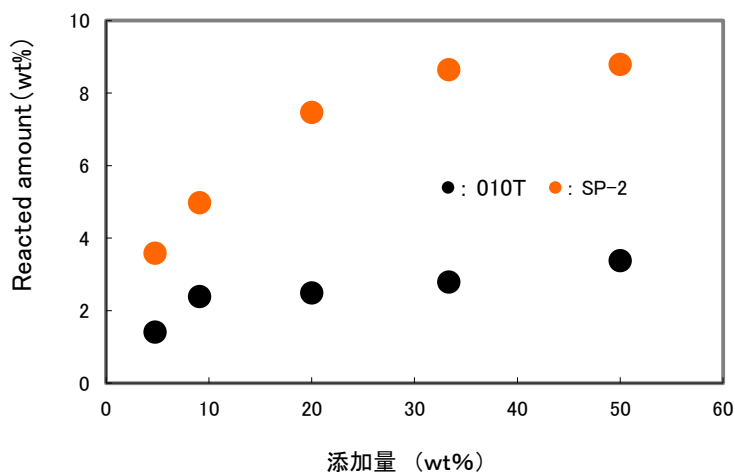
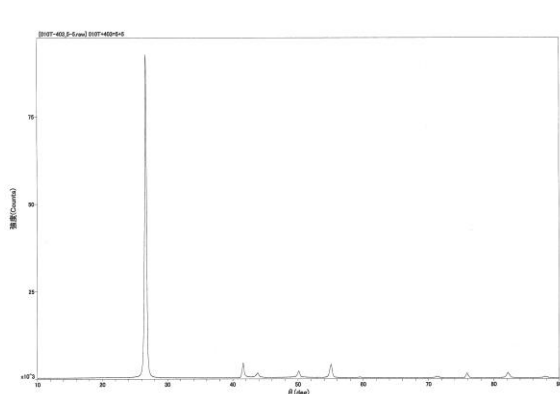
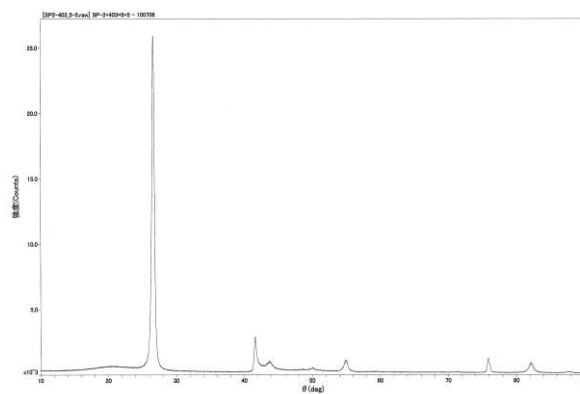


図 3.2.3.1-10 各種 BN 粒子への KBM403 の各種添加量における修飾量

すなわち、添加量が増大しても MBN010T では修飾量は 3wt% までで飽和に達したが、SP2 では 9wt% まで大きくなった後飽和に達した。そこで、その BN 粒子表面の XRD 測定を行った (図 3.2.3.1-11)。



添加量 50wt% で表面処理した BN 粒子 (MBN010T) 表面の XRD 測定結果



添加量 50wt% で表面処理した BN 粒子 (SP2) 表面の XRD 測定結果

図 3.2.3.1-11 各種 BN 粒子の XRD 測定結果

MBN010T 粒子の場合は 10° 付近には何のピークは認められなかったが、SP2 粒子の場合は少し膨らみがありシリカが少し生成していることが確認できた。すなわち SP2 粒子の場合に、カップリング剤が自己縮合しやすい、反応基数 2 以上であったと考えられる。

BN ナノ粒子表面上に修飾されたカップリング剤中の官能基の残存確認

ア) 顕微 FTIR-ATR 法

カップリング剤の修飾反応は、150℃と比較的高温下で進み、処理時にカップリング剤中に存在する種々の官能基が副反応を起こし、失われる可能性がある。

そこで、カップリング剤 KBM303 で修飾 (50wt%) した BN ナノ粒子表面を、顕微 FTIR-ATR 法で調べることでその確認を行った。得られた赤外吸収スペクトル例を図 3.2.3.1-12 に示す。全体に BN ナノ粒子の構造に基因するピークが多く見られるが、903cm⁻¹ 付近にエポキシ基に起因した特性ピークが認められ、エポキシ基が修飾後も存在していることが確認できた。

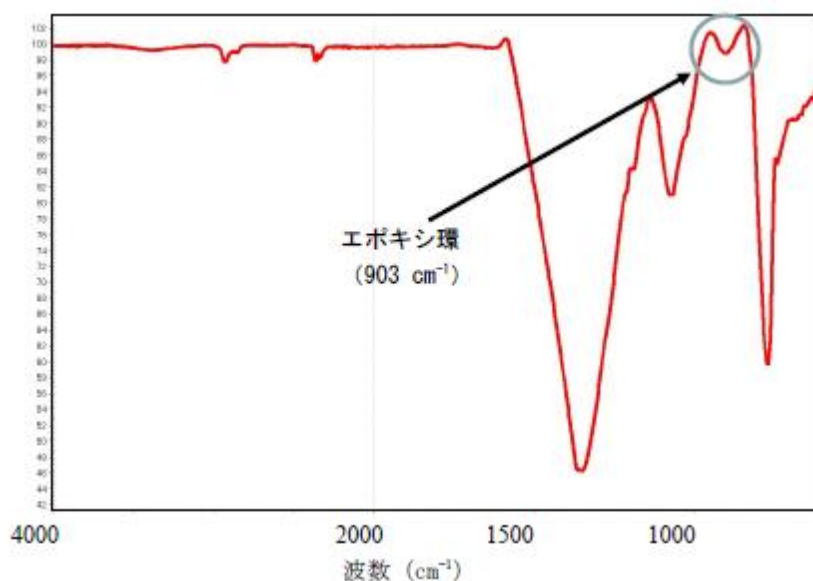


図 3.2.3.1-12 修飾 BN ナノ粒子表面の顕微 FTIR-ATR

さらに同様に、種々のカップリング剤で修飾した BN ナノ粒子表面の赤外吸収スペクトルを測定し、官能基の残存を確認した (表 3.2.3.1-5)。いずれのカップリング剤を用いたときも、官能基が充分、残存していることを確認することができた。

表 3.2.3.1-5 修飾 BN ナノ粒子の官能基特性ピーク検出状況

使用した アルコキシシラン	官能基	特性ピークの確認
303	エポキシ基	903cm ⁻¹ 小さなピーク確認
403	エポキシ基	910 cm ⁻¹ 小さなピーク確認
503	メタクリル基 (エステル基)	(1718 cm ⁻¹) ピーク確認 (ビニル基確認できず)
603	アミノ基 (1、2級)	3300 cm ⁻¹ 幅広いピーク確認
903	アミノ基 (1級)	3300 cm ⁻¹ 幅広いピーク確認

3.2.3.2 有機無機ハイブリッドの効果の検証

表面修飾による粘度、力学強度への効果を確認するため、以下のような検討を行った。

a. 粘度への効果の検討

材料系

BN ナノ粒子：MBN010T（下記のカップリング剤で修飾したもの）

カップリング剤：KBM403：4wt%、KBM903：5wt%

エポキシ樹脂：807（ビスフェノール F 型、ジャパンエポキシレジン(株)）

粘度測定

カップリング剤で修飾した BN ナノ粒子をエポキシ樹脂に混合（ロール混練）し、Physica MCR（Anton Paars 社）を用い、測定温度：30℃、歪量：5%で、せん断速度依存性を測定した。BN ナノ粒子の充填量を 30vol%とした場合の測定結果を図 3.2.3.2-1 に示す。

カップリング剤修飾した BN ナノ粒子を用いたエポキシ樹脂は、無処理の BN ナノ粒子を用いた系よりも粘度が低かった。これは、表面修飾によって表面状態が変化し、粒子間の相互作用が小さくなったためと考えられ、カップリング剤の種類に限らず、表面修飾によって、低粘度化することが確認された。

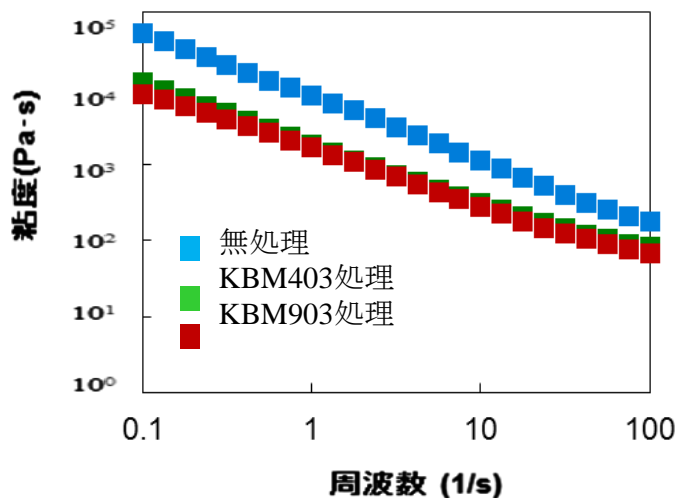


図 3.2.3.2-1 有機無機ハイブリッドの効果

b. 力学強度への効果の検討

材料系

BN ナノ粒子：MBN010T（下記のカップリング剤で修飾したもの）

カップリング剤：KBM403：4wt%、KBM903：5wt%

エポキシ樹脂：807（ビスフェノール F 型、ジャパンエポキシレジン(株)）

硬化剤：113（脂環式ポリアミン、ジャパンエポキシレジン(株)）

力学強度測定

2 枚のステンレス板または銅板を、上記材料を混合した複合材料で張り合わせて、硬化させた試験片を JIS K 6850 に則り、引っ張りせん断接着強さを測定することにより、効果を評価した。なお、ここで、カップリング剤は KBM403 を用い、試験速度は 5mm/min とした。測定結果を図 3.2.3.2-2 に示す。

まず、ステンレス板を用いた場合、いずれの BN 組成でも表面修飾した BN を用いるこ

とにより、せん断強度が増加していることがわかる。これは、修飾された BN の官能基とエポキシ樹脂との反応により、樹脂-フィラー界面が強固に接着したためと考えられる。さらに、銅板を用いた場合、表面修飾をした BN 粉を 25wt% 複合したエポキシ樹脂を用いたとき、表面処理することで強度が大きくなるが、KBM903 がより効果があることがわかった。

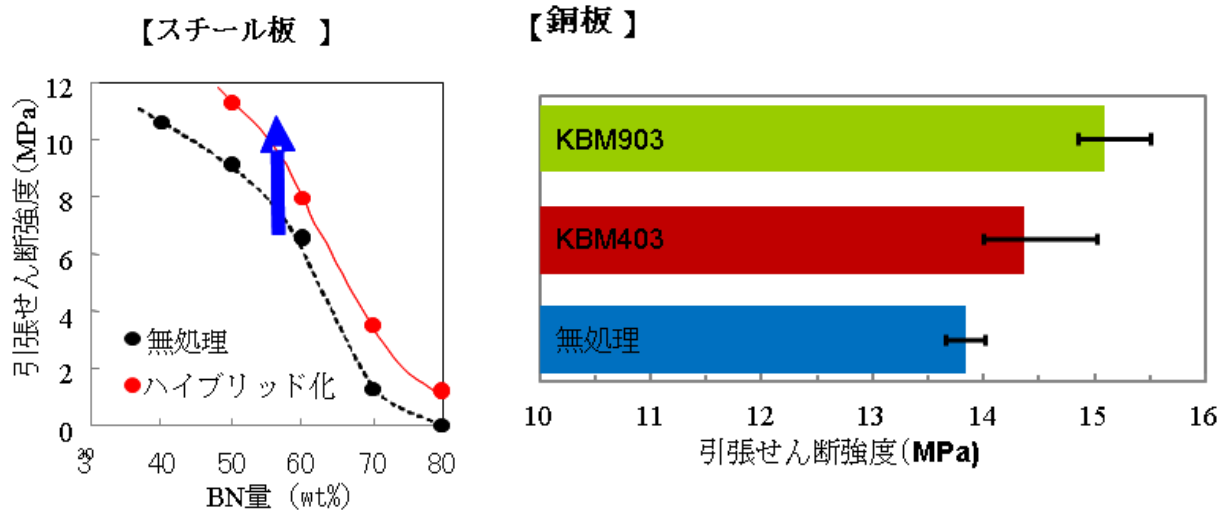


図 3.2.3.2-2 有機無機ハイブリッドの効果

以上の結果から、有機無機ハイブリッドにより、粘度低下、力学強度向上の効果が見られ、この技術を発展させ、利用することで、相反機能の解決を図り、目的とする超ハイブリッド材料開発を達成することができると考えられた。

3.2.3.3 BN ナノ粒子を用いたハニカム構造形成と熱伝導率

BN ナノ粒子/PMMA 粒子系におけるハニカム構造形成と熱伝導率

ハニカム構造形成による熱伝導率の向上の効果を調べるため、BN 粒子/架橋 PMMA 粒子のハニカム構造形成を行い、その熱伝導率を調べた。

まずアルティマイザーを用いて、架橋 PMMA 粒子の周囲に、BN 粒子（電気化学株製 HGP）を衝撃的に衝突させることで BN 粒子被覆 PMMA 粒子を作製した（図 3.2.3.3-1）。

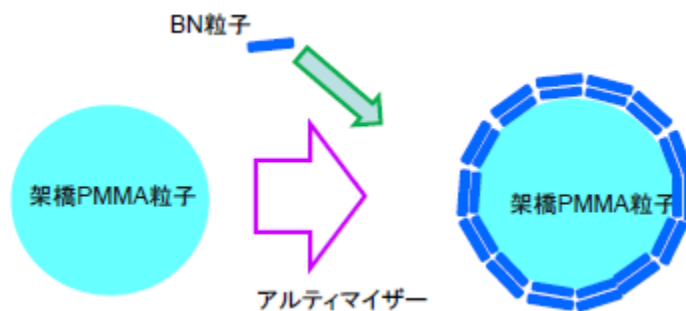


図 3.2.3.3-1 BN 被覆 PMMA 粒子の作製

さらに、室温または、100℃付近の温度で、その BN 粒子被覆 PMMA 粒子を圧縮成形し、測定試料を作製した（図 3.2.3.3-2）。

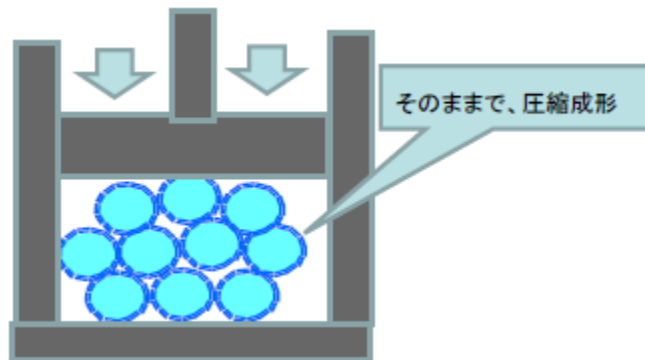


図 3.2.3.3-2 BN 被覆 PMMA の圧縮成形

作製した試料の表面構造および断面構造（内部構造）を走査型電子顕微鏡で観察し、ハニカム構造を形成していることを確認した（図 3.2.3.3-3）。

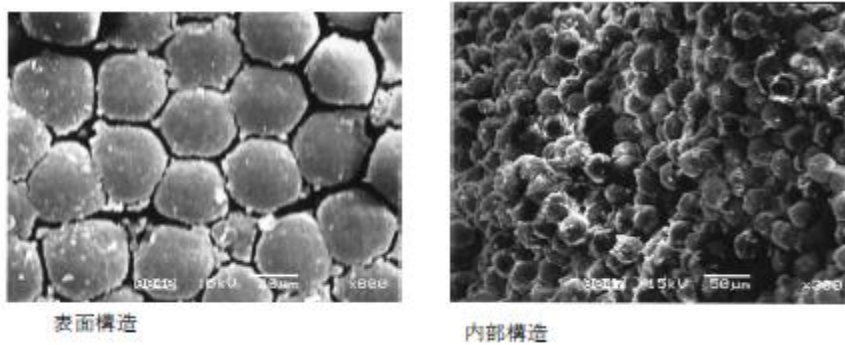


図 3.2.3.3-3 作製試料の SEM 写真

そこで、この試料を用いて、熱伝導率を測定したが、あまり高い測定値を得ることができなかつた（図 3.2.3.3-4 中の■）。なお、得られた結果を用いて高充填領域の熱伝導率を推定すると、55.4vol%で 20W/(m・K)と予想された。

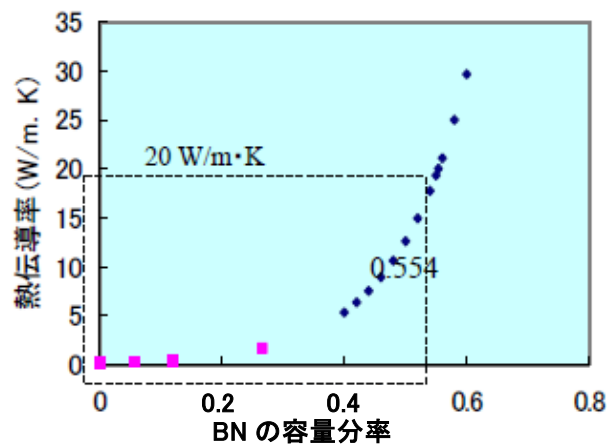


図 3.2.3.3-4 BN 被覆 PMMA 圧縮成形品の熱伝導率

BN ナノ粒子／フェノール粒子系におけるハニカム構造形成と熱伝導率

ハニカム構造形成による熱伝導率の向上の効果を調べるために BN ナノ粒子（三井化学(株)製 MBN010T）/フェノール粒子のハニカム構造を形成させ、ハニカム構造形成の効果を調べた。

作製方法の概略を図 3.2.3.3-5 に示す。BN 粒子量に対して 1wt% のテトラエチルアンモニウムブロマイド（東京化成(株)製試薬）存在下、フェノール樹脂粒子と、表面被覆をした BN 粒子を、超音波粉碎機（BRANSON 社製 Digital Sonifier）用いて水中で混合した後、真空加熱（363K）下で水分を蒸発することで複合粒子（BN 粒子被覆フェノール樹脂粒子）を得た（ステップ 1）。その複合粒子を、433K、10 分間、一定の圧力（63MPa）下、金型中で加熱圧縮することで成形と硬化を行い、直径 10mm の円盤状の試験片を作製した（ステップ 2）。

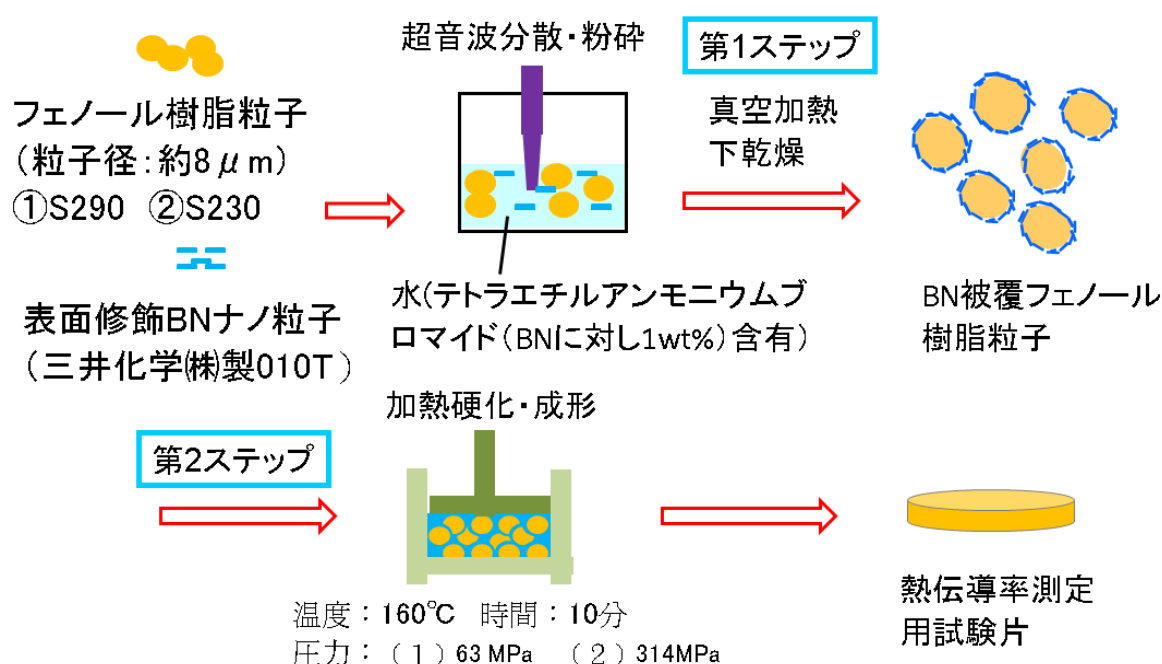


図 3.2.3.3-5 BN ナノ粒子／フェノール粒子系ハニカム構造体の作製法

ここで、BN ナノ粒子は、無処理のもの、2 種のカップリング剤 (KBM403 及び KBM303) を 4wt%、修飾したものを用いた。フェノール樹脂粒子は、架橋度を評価する指標であるアセトン抽出量が 90wt% (S290) と 30wt% (S230) のものを用いた。

無処理の BN ナノ粒子を用いた場合、35vol% の BN 量の試料は作製できたが、50vol% 以上の BN 量では成形体がもろく測定試料を作製することができなかった。一方、表面修飾した BN 粒子を用いた場合には、80vol% まで複合化することができた。このことから、BN 粒子を用いて高熱伝導化を図るには表面修飾処理が必要であると考えられる。

2 種のカップリング剤 (KBM403 及び KBM303) で表面修飾した BN 粒子を用いて作製した試料の熱拡散率及び熱伝導率を測定し、その結果を図 3.2.3.3-6 及び図 3.2.3.3-7 に示す。

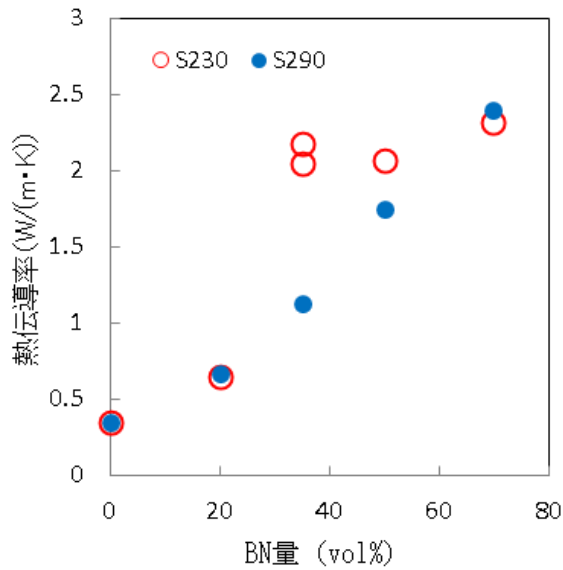


図 3.2.3.3-6 カップリング剤 (KBM303) で表面処理した BN 粒子を用いた、各種のフェノール樹脂複合材料の熱伝導率

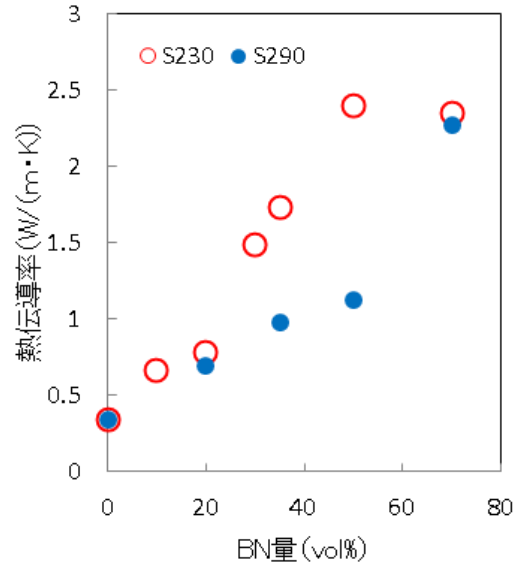


図 3.2.3.3-7 カップリング剤 (KBM403) で表面処理した BN 粒子を用いた、各種のフェノール樹脂複合材料の熱伝導率

フェノール樹脂樹脂粒子 (S230 または S290) を用いた BN 粒子/フェノール樹脂複合材料の熱伝導率を、アルコキシシラン (KBM303) を用いて表面修飾した BN 粒子の容量分率に対してプロットした (図 3.2.3.3-6)。フェノール樹脂粒子 (S290) を用いた場合、熱伝導率は BN 量の増加とともに徐々に増大した。この傾向は、一般的な分散構造の複合材料の熱伝導率の変化と同様であった。一方、フェノール樹脂粒子 (S230) を用いた場合、熱伝導率は 20vol% まで S290 の場合とほぼ同じであったが、その付近から急激に増大した後、35vol% 以後で飽和し、70vol% では S290 を用いた系と再び同じとなった。特に 35vol% では、S230 を用いた場合の熱伝導率が S290 を用いた場合の 2 倍近くになった。これは、20~70vol% の BN 充填量の領域ではハニカム類似構造によって高熱伝導化の効果が大きくなり、より低充填量で高熱伝導率が達成できたためと考えられる。特に、BN 粒子のように平板上でかつ、厚み方向と面方向で熱伝導率が異なる場合、通常分散系では粒子が試料面と平行方向に並びやすくなり、試料の厚み方向の熱伝導率は低くなりやすい。しかし、ハニカム類似構造では、樹脂粒子が存在するために BN 粒子が厚み方向と同方向にも向きやすくなり、熱伝導率が向上することも相乗的に高熱伝導化に寄与したものと考えられた。

フェノール樹脂樹脂 (S230 または S290) を用いた BN 粒子/フェノール樹脂複合材料の熱伝導率を、アルコキシシラン (KBM403) を用いて表面修飾した BN 粒子の容量分率に対してプロットした (図 3.2.3.3-7)。フェノール樹脂粒子 (S290) を用いた場合、熱伝導率は BN 量の増加とともに徐々に増大したが、アルコキシシラン (KBM303) を用いた場合の熱伝導率とほぼ一致した。一方、フェノール樹脂粒子 (S230) を用いた場合、熱伝導率は 20vol% までフェノール樹脂粒子 (S290) を用いた場合と同じであったが、その付近から急激に増大した後、50vol% 以後で飽和し、70vol% ではフェノール樹脂粒子 (S290) を用いた系と同じとなった。アルコキシシラン (KBM303) を用いた場合に比べ、アルコキシシ

ラン (KBM403) を用いた系の熱伝導率が飽和に達する割合が高充填側に移動したのは、BN 粒子表面へ修飾したどちらのタイプのアルコキシシラン量もほぼ同じであったが、アルコキシシラン (KBM403) がより効果的に BN 粒子を被覆しているためだと考えられる。また、70vol%付近になると、全体に占める樹脂粒子の量が減り、ハニカム類似構造の効果が急激に減ってきたため熱伝導率が向上しなかったものと考えられる。

さらに、BN ナノ粒子として電気化学製 BN (SP2-M3) を用い、無処理のもの、アルコキシシラン (KBM403) を 4wt%、修飾したものを作製した。フェノール樹脂粒子は、非硬化度を評価する指標であるアセトン抽出量で、ハニカム構造が崩れにくい 30wt% (S230) のものを用いた。そして、作製した試料の熱伝導率を測定し、その結果を表 3.2.3.3-1 に示す。

表 3.2.3.3-1 BN 粒子 (SP2M3 (電気化学製)) / フェノール樹脂粒子複合体の熱伝導率

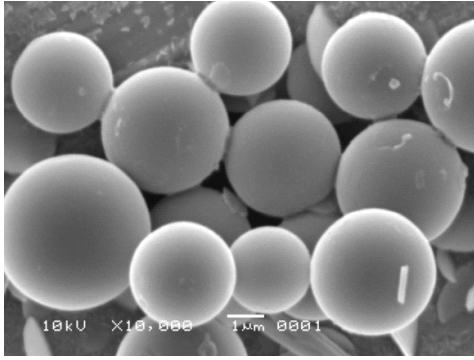
BN 粒子	KBM403 表面修飾の有無	BN 充てん量 vol%	熱伝導率 W/(m・K)
SP2M3 (電気化学工業製)	無	35	4.6
	有	35	7.1

無処理の BN ナノ粒子を用いた場合、そこまで、熱伝導率は向上しなかったが、処理をした BN ナノ粒子を用いると、BN 添加量が 35vol%なのに熱伝導率は 7W/(m・K)となり、MBN010T の場合に比べ、大きな値を示した。すなわち、高性能な BN 粒子を用いれば、低充てん領域でも高い熱伝導率を得ることができるとわかった。

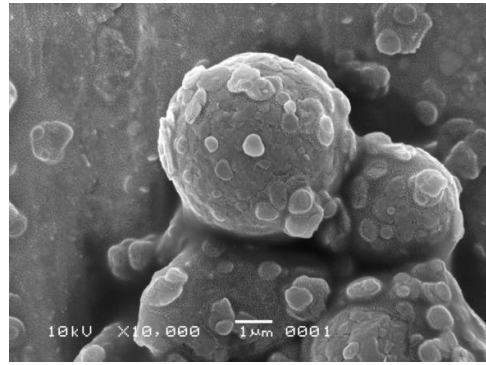
そこで、熱伝導率の違いの原因を調べるため、試料断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

まず、フェノール樹脂樹脂 (S230) へ全体の 35vol%に相当する量の BN 粒子を混合した後、減圧乾燥した (ステップ 1) 後の試料の表面状態を SEM で観察した (図 3.2.3.3-8(b))。原料のフェノール樹脂粒子 (図 3.2.3.3-8(a)) と比べるとフェノール樹脂粒子が大きくなっていた。すなわちフェノール樹脂粒子の周囲に BN 粒子が存在するのではなく、BN 粒子がフェノール樹脂粒子に張り付いたフェノール樹脂粒子 / BN 粒子のコアシェル構造もつ複合粒子になっていることがわかった。また、その BN 粒子間に隙間なくフェノール樹脂が浸み出し、その張り付きを強固にしていた。しかし、フェノール樹脂樹脂 (S290) を用いたときには、そのような複合粒子を見出せなかった。

円盤状成形品の破断面を SEM で観察した (図 3.2.3.3-9)。35vol%の BN 充填量のフェノール樹脂樹脂 (S230) を用いた場合、球状のフェノール樹脂粒子がいくつか認められ、この成形品がハニカム類似構造を持っていることがわかった (図 3.2.3.3-9(b))。一方、35vol%の BN 充填量のフェノール樹脂樹脂 (S290) を用いた場合、球状のフェノール樹脂粒子がどこにも認められず、この成形品が均一構造を持っていると考えられた (図 3.2.3.3-9(a))。

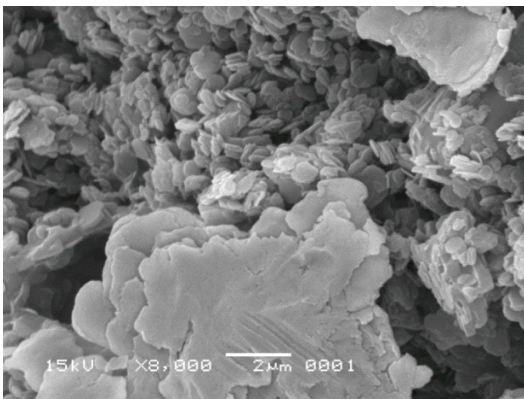


(a) 原料のフェノール樹脂粒子

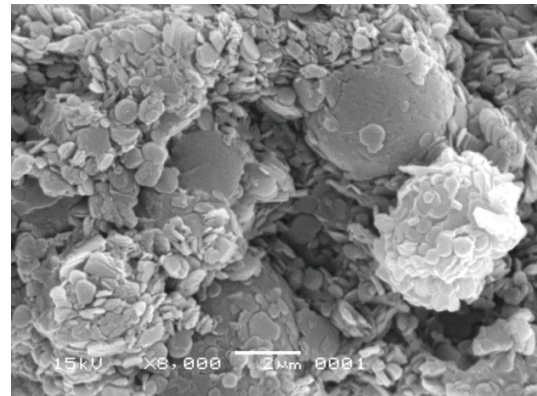


(b) BN 粒子が被覆したフェノール樹脂

図 3.2.3.3-8 BN 粒子被覆フェノール樹脂粒子 SEM 写真 (X 10000)



(a) フェノール樹脂 S290 系



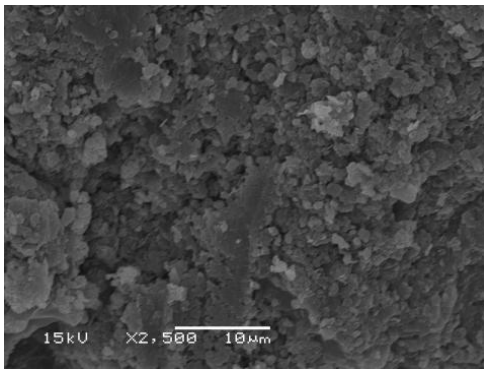
(b) フェノール樹脂 S230 系

図 3.2.3.3-9 各フェノール樹脂系 (35vol%) の試料断面の SEM 写真

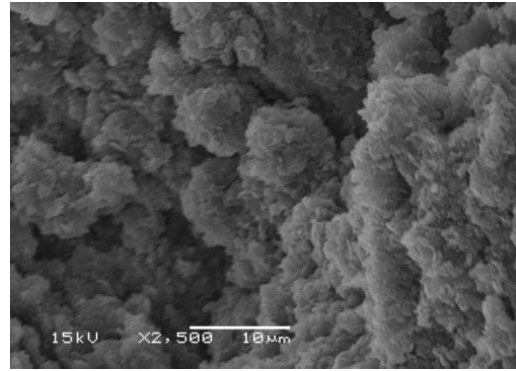
さらに、破断した円盤状成形品を 10 分間、アセトン中に浸した後、SEM で表面を観察した (図 3.2.3.3-10)。35vol% の BN 充填量のフェノール樹脂樹脂 (S230) を用いた場合、多くの球状のフェノール樹脂粒子がさらにはっきりと認められ、この成形品がハニカム類似構造を持っていることがさらに確認できた (図 3.2.3.3-10(b))。一方、35vol% の BN 充填量のフェノール樹脂樹脂 (S290) を用いた場合、破断表面はより滑らかになり、フェノール樹脂粒子がどこにも認められず、この成形品は均一分散構造を持っていると確認された (図 3.2.3.3-10(a))。このアセトン浸漬方法では、BN 粒子の周囲に浸み出しているフェノール樹脂がアセトン中に溶け出し、BN 粒子が取り除かれやすくなり、複合構造を効果的に観察できたためと考えられる。

すなわち、フェノール樹脂樹脂粒子 (S230) を用いた場合、複合材料はハニカム類似構造を持ち、フェノール樹脂樹脂粒子 (S290) を用いた場合、複合材料は均一分散構造を持つと考えられる。

したがって、ハニカム構造の形成が熱伝導率向上の原因であると推定された。



(a) フェノール樹脂 S290 系



(b) フェノール樹脂 S230 系

図 3.2.3.3-10 各フェノール樹脂系 (35vol%) の試料断面をアセトン処理した後の SEM 写真

3.2.3.4 BN 粒子／フェノール樹脂複合材料の熱伝導率への予測式の適用性

BN 粒子／フェノール樹脂複合材料の熱伝導率に、種々の熱伝導モデルの適用を試みた。熱伝導モデルとして代表的な Maxwell-Euken モデル、Bruggeman モデルと、我々が提案した予測モデルを選び、その適用性を調べた。そのモデルから導かれる予測式を下記する。

Maxwell-Euken モデル

$$\lambda = \frac{2 \cdot \lambda_1 + \lambda_2 + 2 \cdot V \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)}{2 \cdot \lambda_1 + \lambda_2 - V \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)} \cdot \lambda_1 \quad (1)$$

Bruggeman モデル

$$1 - V = \frac{(\lambda - \lambda_1) \cdot \lambda_1^{1/3}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \lambda^{1/3}} \quad (2)$$

我々が提案したモデル

$$\ln(\lambda / \lambda_1) = V \cdot C_f \cdot \ln(\lambda_2 / \lambda_1) \quad (3)$$

ここで、 λ ：複合材料の熱伝導率、 λ_1 ：マトリックス（高分子）の熱伝導率、 λ_2 ：分散粒子（充填材）の熱伝導率、 V ：分散粒子（充填材）の容量分率、 C_f ：特性係数（通常分散では、0.85～0.86）

予測式の適用性を調べるために、カップリング剤による熱伝導率の差がほとんどないと

して、測定データは合わせて用いた。また、BN 粒子は平板状であり、その熱伝導率は厚み方向と面方向で異なるだけでなく、製造方法によって大きく変わるが知られている。したがって文献値は大きく幅のある値となっている。また、粉体状の BN 粒子の熱伝導率を直接測定することは難しい。そこで、各式中の BN 粒子の熱伝導率を種々仮定して算出した値を基に、測定値と比較して、予測式の適用性を調べた。

予測式（1）では、BN 粒子の熱伝導率を $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ として場合に、均一分散であるフェノール樹脂粒子（S290）系の熱伝導率とよく一致していた（図 3.2.3.4-1）。

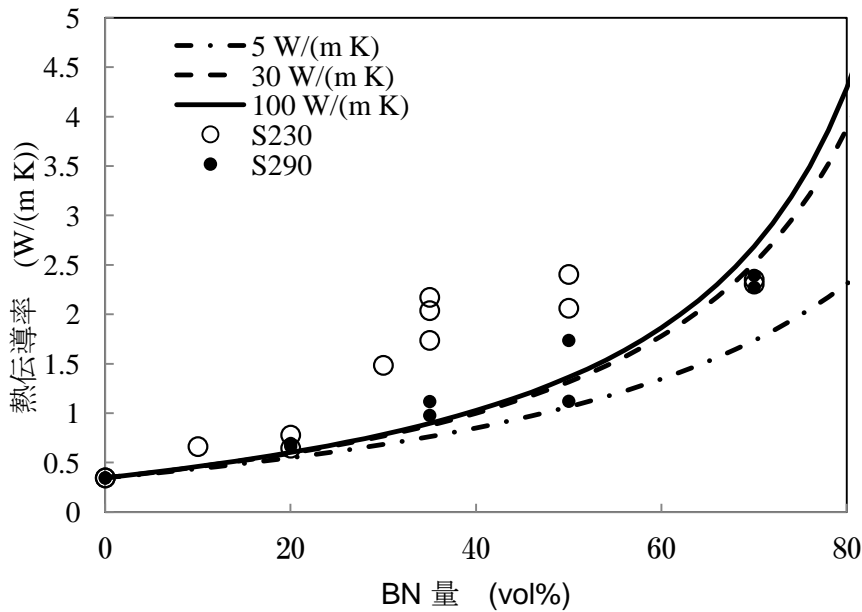


図 3.2.3.4-1 BN 粒子の熱伝導率を種々仮定したときの、各フェノール樹脂系（S230 と S290）の熱伝導率への予測式（1）の適用性

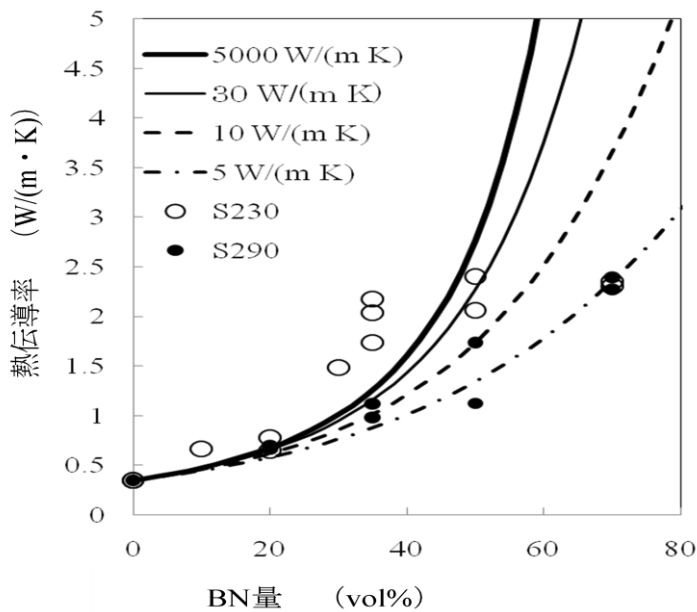


図 3.2.3.4-2 BN 粒子の熱伝導率を種々仮定したときの、各フェノール樹脂系（S230 と S290）の熱伝導率への予測式（2）の適用性

しかし、BN 粒子の熱伝導率をさらに大きく仮定しても ($100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、あまり大きくならず、ハニカム類似構造をもつフェノール樹脂粒子 (S230) 系の熱伝導率は説明できなかった。

予測式 (2) では、BN 粒子の熱伝導率を $5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ とした場合に、均一分散であるフェノール樹脂粒子 (S290) 系の熱伝導率とよく説明できた (図 3.2.3.4-2)。しかし、BN 粒子の熱伝導率をさらに大きくしても ($5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、充分大きくならず、ハニカム類似構造をもつフェノール樹脂粒子 (S230) 系の熱伝導率は説明できなかった。したがって、Maxwell-Eucken モデルと Bruggeman モデルは、通常の均一分散系の熱伝導率には適用できると考えられた。ただ、Bruggeman モデルでは、算出時に使った BN 粒子の熱伝導率が、通常、予測される値よりも低いではないかと考えられた。一方、ハニカム類似構造をもつフェノール樹脂粒子 (S230) 系の熱伝導率には、BN 粒子の熱伝導率をどのように仮定しても、いずれの熱伝導モデルも適用できなかった。すなわち、いわゆる均一な分散である通常の分散系の熱伝導率にしか、これらのモデルが適用できないことが確認できた。

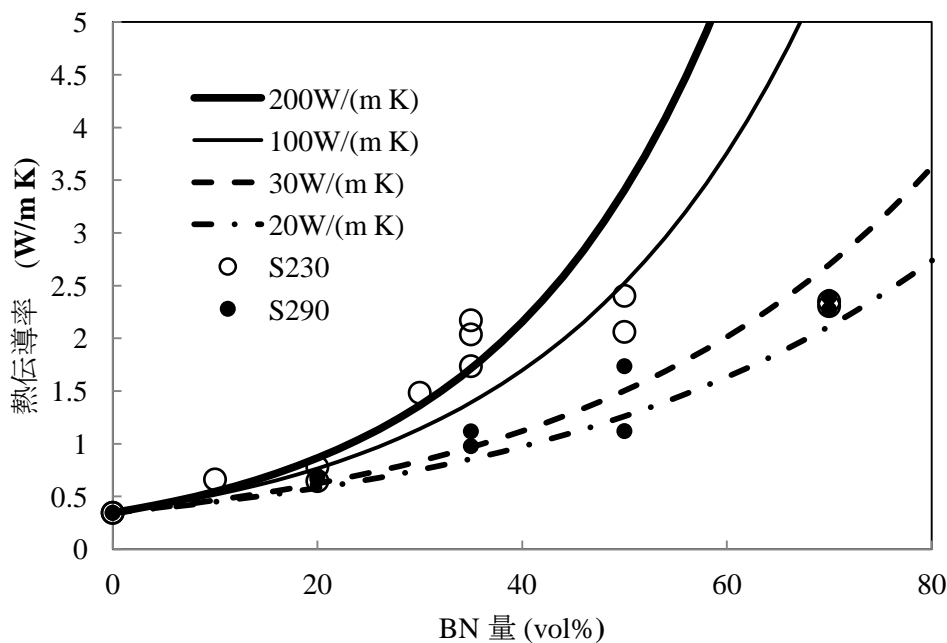


図 3.2.3.4-3 BN 粒子の熱伝導率を種々仮定したときの、各フェノール樹脂系 (S230 と S290) の熱伝導率への予測式 (3) の適用性

予測式 (3) では、BN 粒子の熱伝導率を $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と仮定した場合に、均一分散系であるフェノール樹脂粒子 (S290) 系の熱伝導率とよく一致していた (図 3.2.3.4-3)。また、均一分散系の熱伝導率を予測するときに仮定した BN の熱伝導率が予測式 (1) の場合と同じであり、この BN 粒子の熱伝導率はこの付近の値であると考えられた。

BN 粒子の熱伝導率をさらに大きくすると ($200\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、ハニカム類似構造をもつフェノール樹脂粒子 (S230) 系の熱伝導率は、35vol% 付近まで説明できた。このことは、元来 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ しかない BN 粒子が、アルミニウム並みの熱伝導率をもつ粒子として働くことを意味していると考えられるが、予測式 (3) は適用できたとはいえない。さらに、

35vol%以後の熱伝導率の挙動については全く説明できなかった。これは、ハニカム類似構造の効果がこの領域付近以上では低下するのかもしれない。すなわち、これ領域以上になると、BN 粒子間を埋めるべきフェノール樹脂量が足りなくなり、BN 粒子が存在する付近には空隙が多く発生し、複合材料の熱伝導率が低下したものと考えられた。

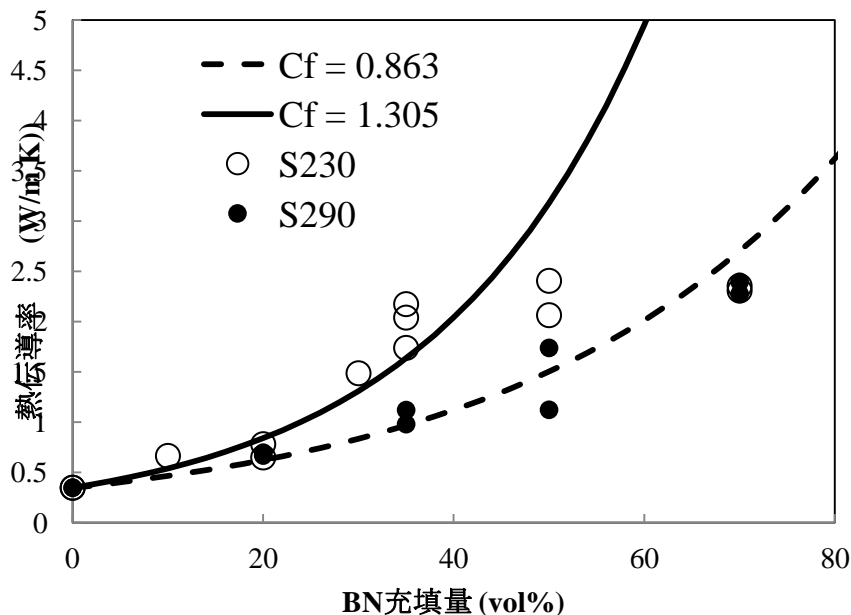


図 3.2.3.4-4 予測式 (3) を用いて予測した BN/フェノール樹脂複合体の熱伝導率と実測値との比較 ($C_f = 0.863$ or 1.305)

そこで、予測式 (3) の特徴を生かし、分散形態の違いを考慮して C_f 値を変化させた。前報では、黒鉛粉複合ポリエチレンの熱伝導率に対して予測式 (3) の適用を行ったとき、 C_f 値は分散形態の違いにより大きく変化した。通常の均一分散系では 0.863 であったが、ハニカム類似構造を持つ系 (粉体混合系) では 1.305 であった¹⁾。そこで、その C_f 値を用い、BN 粒子の熱伝導率を $30\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ として熱伝導率を予測した (図 3.2.3.4-4)。通常の均一分散系であるフェノール樹脂粒子 (S290) 複合材料の熱伝導率だけでなく、ハニカム類似構造をもつフェノール樹脂粒子 (S230) 複合材料の熱伝導率についても、ハニカム類似構造の効果が期待できる 35vol% 付近まで比較的よく説明できた。

したがって、Maxwell-Eucken モデルや Bruggeman モデルなどとは異なり、我々の提案した熱伝導モデルは、等方的で巨視的にみて均一であれば、ハニカム類似構造のような近距離秩序が存在しても、よく適用できることがわかった。

3.2.3.5 新規 BN 粒子（1. 1 節で作製）の表面修飾

表面修飾

高熱伝導性が期待される BN 粒子をカップリング剤（KBM573）で表面修飾することを試みた。（図 3.2.3.5-1）。

カップリング剤を多量に用いても、0.5wt%程度しか表面修飾できなかつた。しかし、少量でも充分であると考えられるので、大量に表面処理を行い（修飾量：0.63%）、第 2 節の液晶性エポキシ樹脂との複合化への材料とした。

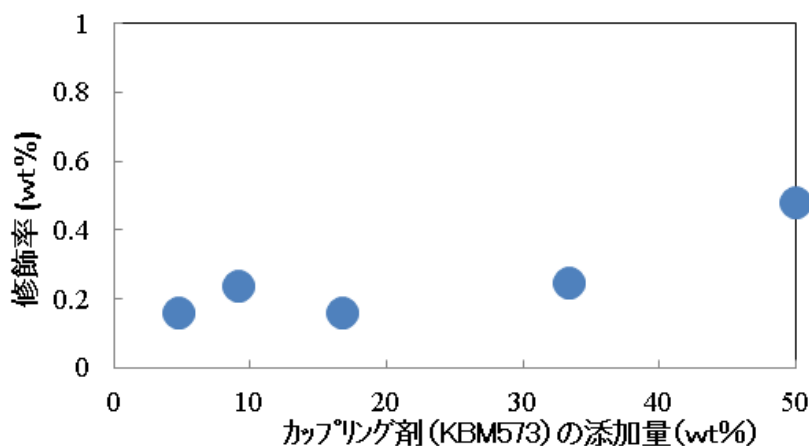


図 3.2.3.5-1 第 1 節で作製した BN 粒子のカップリング剤による表面修飾量

3.2.3.6 成果まとめ

BN ナノ粒子の表面修飾

目標：無機ナノ粒子の表面を、エポキシ基を有する有機鎖で修飾するための分散の処理条件や表面修飾の反応条件を検討し、表面修飾ナノ粒子を合成し最適な手法を確立する。

成果：BN 粒子へのエポキシ基及びアミノ基含有シランカップリング剤による表面修飾処方を検討し、粒子表面へのエポキシ基を有する有機鎖で修飾するための条件を確立した。さらに、その成果を基に BN 粒子表面修飾を行い、繊維修飾部門に提供した。

また、修飾化 BN 粒子を用いて樹脂材料を作製し、力学的強度や熔融粘度において、表面修飾の効果があることを示した。さらに、修飾化 BN 粒子を用い、粒子間に化学結合を形成することで熱伝導率が大きく向上することを示した。

ハニカム構造検証

目標：無機ナノ粒子を用いてナノ粒子被覆樹脂粒子を作製する。そして、それらを用いてハニカム構造を形成し、熱伝導性と構造との関係を調べる。

成果：アルティマイザーによる PMMA 粒子の BN 粒子被覆処理を実施したが、処理時に BN 粒子が変質しかつ成形時に被覆粒子間に剥離が発生したため熱伝導率が低下し、ハニカム構造の効果を確認できなかった。

そこで、表面修飾した BN 粒子で被覆したフェノール樹脂粒子を作製し、ハニカム構造を形成させ、熱伝導率を測定し、低充填量では大きな効果があることがわかった。

参考文献

- 1) 花ヶ崎 裕洋他、広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告書、No. 49、(2006) 70.
- 2) 岩村武、中條善樹他、Polym. Prep. Jpn. 55 (2006) 646.
- 3) 岩村武、中條善樹他、Polym. Prep. Jpn. 55 (2006) 2841.
- 4) 松川公洋他、Polym. Prep. Jpn. 55 (2006) 5101.
- 5) 戒能俊邦他、Polym. Prep. Jpn 56(2007) 204.
- 6) 中村吉伸、永田員也監修『シランカップリング剤の効果と使用法』、サイエンス&テクノロジー (2006).
- 7) Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1625(1993).
- 8) 上利泰幸, 上田 明、永井進、*科学と工業*、**65**、426 (1991)
- 9) D.E.Kline, D.Hansen, "Thermal Characterization Technique", P.E. Slade, Jr., L.T. Jenkins ed., Marcel Dekker, Inc., 1970.
- 1 0) D. M. Bigg, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1188(1979).
- 1 1) 山田悦郎、*熱物性*、**3**、78(1989).
- 1 2) 金成克彦、小沢丈夫、*熱物性*、**3**、106(1989).
- 1 3) Y. Agari, A. Ueda, M. Tanaka, S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 929(1990).
- 1 4) Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1625(1993).
- 1 5) Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1223(1994).
- 1 6) Y. Agari, M. Tanaka, S. Nagai, T. Uno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1429(1987).
- 1 7) Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1117(1991).
- 1 8) A. Eucken, *Forsch. Gebiete Ingenieurw., B3, Forschungsheft*, **353**, 16 (1932).
- 1 9) D. Bruggeman, *Ann. Phys.* **24**, 636(1935).
- 2 0) F. A. Johnson, *Atomic Energy Research Establishment R/R*, **1**, 2578(1958).
- 2 1) H. Fricke, *Phys. Rev.*, **24**, 575(1924).
- 2 2) B. R. Powell, Jr., G. E. Youngblood, D. P. H. Hasselman, L. D. Bentsen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 581(1980).
- 2 3) A. Nagashima ed., "Thermophysical Properties Handbook", Yokendo Ltd, P278, 294(2008).

3.3 ③相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

3.3.1 浸漬型ナノ被覆プロセス技術開発

達成状況

エポキシ樹脂材料の延伸・紡糸技術について基礎検討を実施したが、安定的に繊維化することは極めて難しいことがわかった。このため、延伸紡糸エポキシ樹脂繊維の代替材料として、溶液紡糸の液晶性樹脂繊維および液晶性樹脂フィルムを用いた。これに窒化ホウ素微粒化ファイラーでの塗布検討を実施し、各種フィルムで塗膜形成の条件探索を行った結果、樹脂繊維への被覆処理、被膜作製は可能であることを確認した。

2008年度の研究において、2次元BNナノ粒子は単分散状態でディップ塗布することにより、基材表面に配向した連続膜を形成させることは可能であったが、BNナノ粒子は極めて凝集力が強く、塗布可能な有機溶剤系において分散安定性を確保できる分散処方は確立できなかった。

3.3.1.1. エポキシ樹脂材料の繊維化実験・検討

まず、紡糸・延伸技術について述べる。液晶性エポキシの紡糸・延伸を行うにあたり、図3.3.3.1-1に示されているような、簡易紡糸延伸実験装置の構想立案を行った。対象とする液晶性エポキシはマイクロシリンジの中に充填する。シリンジ針の先からエポキシ樹脂の液を押し出すことにより、樹脂液を太さ数十～数百 μm の連続した糸状とし、熱硬化用ヒーターにより適度な温度の熱を加えながら延伸を行う（最終目標は太さ $5\mu\text{m}$ 程度）。浸漬塗布槽で高熱伝導ナノファイラーを塗布した後、乾燥・巻き取りを行うというものである。

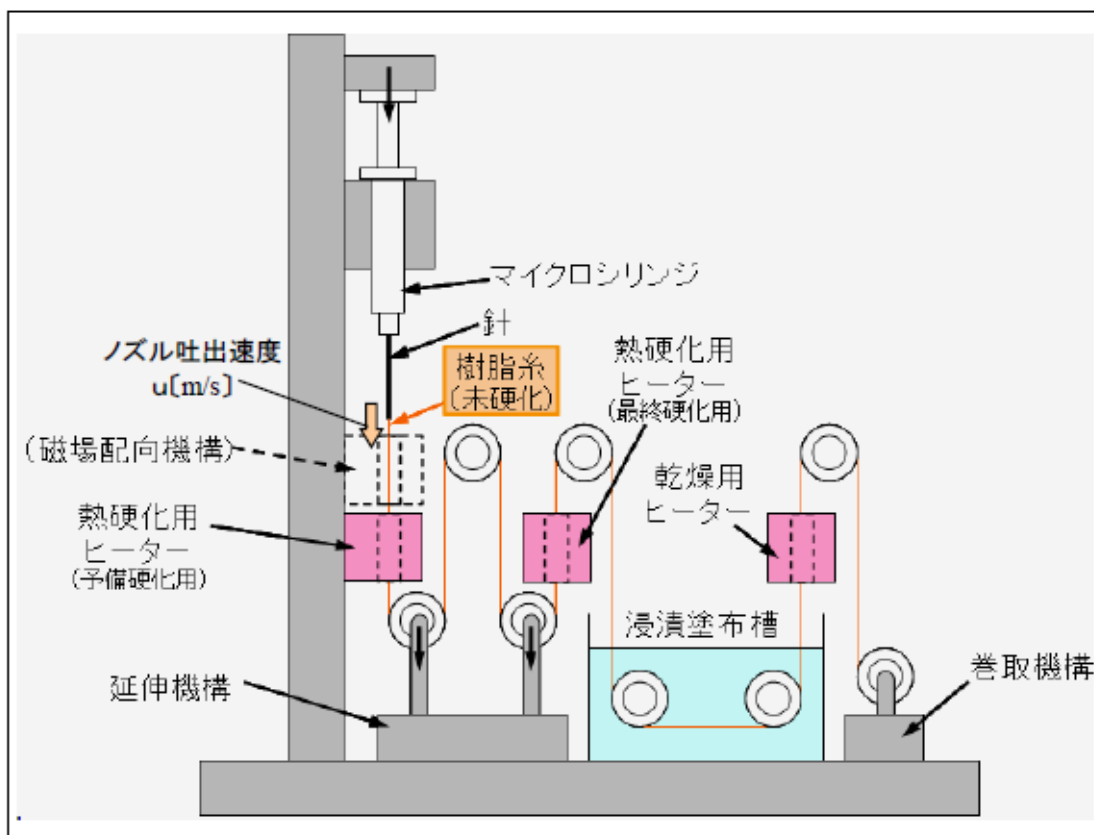


図 3.3.1.1-1 紡糸延伸実験装置構想

上記の構想図において、硬化用ヒーターの長さなど、装置仕様を決定するには、エポキシ樹脂のノズルからの吐出速度などの基礎的なデータが必要である。そこで、まずシリンジ針から押し出されるエポキシ樹脂を連続した糸の状態とするための条件を探索するための基礎実験を行うことにした。

エポキシ樹脂の押し出し実験は、図 3.3.1.1-2 に示されているような実験系で行った。エポキシ樹脂を充填したマイクロシリンジをシリンジポンプにセットした後、設定した送液流量 Q でシリンジを押すことにより、シリンジ針より押し出されるエポキシ樹脂の滴下状態を観察した。実験では、ジャパン・エポキシ・レジン社製の液状タイプ・エポキシ樹脂 828EL を用いた。回転式粘度計を用いて粘度を実測したところ、 $\eta_{25^\circ\text{C}}=14.9\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

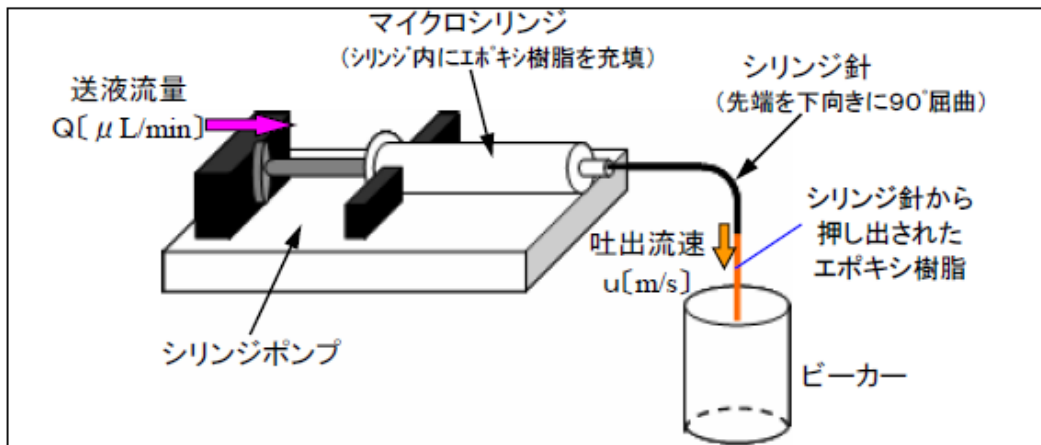


図 3.3.1.1-2 エポキシ樹脂押し出し実験装置

図 3.3.1.1-3 はエポキシ樹脂の滴下実験系の写真である。シリンジポンプは kd Scientific 社製のシリンジポンプ IC3210 を用いた。マイクロシリンジは HAMILTON 社製のガスタイトシリンジ#1001 (容量 1mL) を、またシリンジ針は内径 $\phi 0.15\text{mm}$ と内径 $\phi 0.41\text{mm}$ (HAMILTON 社製) のものを用いた。

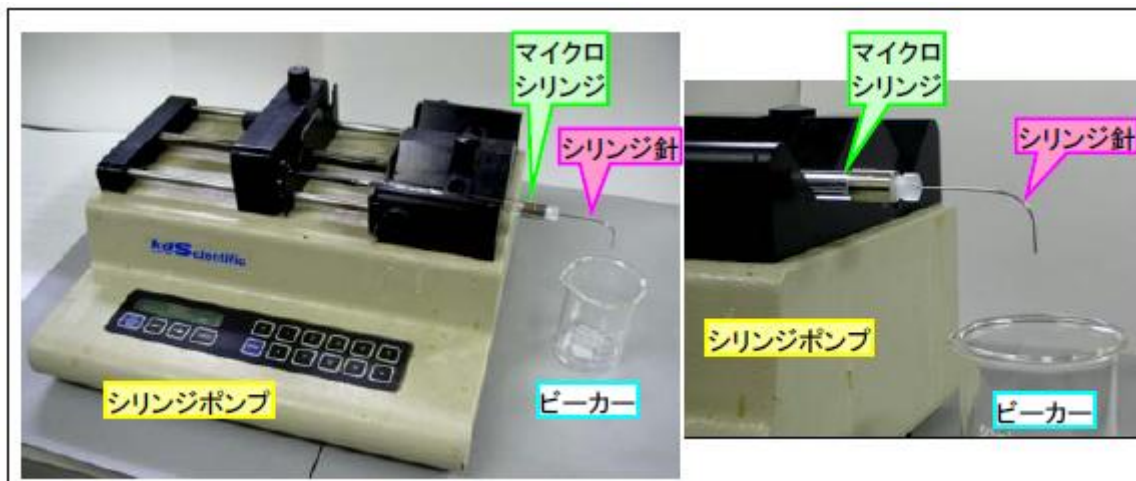


図 3.3.1.1-3 エポキシ樹脂滴下実験

実験の結果、内径 $\phi 0.41\text{mm}$ のシリンジ針を用いた場合、ノズル吐出流速が $u=16.4\text{cm/s}$ ではエポキシ樹脂はつながった状態で押し出すことができたが、 $u=15.1\text{cm/s}$ ではエポキシ樹脂の押し出しはできるものの、不連続な状態となってしまった。また、内径 $\phi 0.15\text{mm}$ のシリンジ針

を用いた場合にはシリンジ圧が高くなり押し出すことができなかった。

一般にノズルから液を滴下させると、図 3.3.1.1-4 に示されているように、吐出速度の遅い領域 ($0 < u < u_{min}$) では不連続 (単一) 滴下の状態となる。吐出速度が上昇すると ($u_{min} \leq u \leq u_{max}$)、ノズル吐出液は連続滴下の安定した状態となる。さらに吐出速度が上昇すると ($u_{max} < u$)、吐出液はスプレー状の不連続状態となる。エポキシ樹脂を連続した糸の状態とするためには、ノズル吐出流速 u を $u_{min} \leq u \leq u_{max}$ の現実的な範囲内に収めることが必要である。

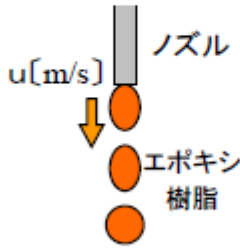

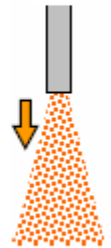
エポキシ樹脂のノズル吐出速度 u [m/s]	0 m/s	u_{min}	u_{max}
エポキシ樹脂のノズルからの滴下状態			
エポキシ樹脂のつながり状態	不連続 (単一)	連続	不連続 (スプレー)

図 3.3.1.1-4 ノズル吐出速度と滴下状況

ノズル吐出流速の境界値 u_{min} および u_{max} は Waber の安定性理論による式 3.3.1.1-1 および式 3.3.1.1-2 が提案されている^{2),3)}。

$$u_{min} = 1.5 \sqrt{1 - 3 \sqrt{\frac{D_N^2 g \Delta \rho}{6 \sigma}}} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_D D_N}} \quad 3.3.1.1-1$$

$$\frac{D_N u_{max}^2 \rho_D}{\sigma} = 19000 \left(\frac{\mu_D}{\sqrt{\sigma \rho_D D_N}} \right)^{1.34} \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right)^{0.14} \quad 3.3.1.1-2$$

ここで、

- D_N : ノズルの内径 [m]
- ρ : 密度 [g/cm³]
- $\Delta\rho$: 密度差 [g/cm³]
- σ : 界面張力 [10⁻³N/m]
- μ : 粘性係数 [Pa·s]
- g : 重力加速度 [m/s²]

である。

また、ノズルの圧力損失は、ベルヌーイの定理より式 3.3.1.1-3 で与えられる。

$$\Delta P = \frac{\zeta \rho u^2}{2g} \quad \dots 3.3.1.1-3$$

ここで、

- ζ: 損失係数 [-]
- ρ: 密度 [g/cm³]
- g: 重力加速度 [m/s²]

である。

図 3.3.1.1-6 は、式 3.3.1.1-1 によるノズル孔径 D_N とノズル吐出速度 u_{\min} および式 3.3.1.1-3 による圧力損失との関係を計算した結果をグラフ化したものがある。図中の○印は、実験によって得られた、エポキシ樹脂を連続的に押し出すことができた流速点である。また、×印はエポキシ樹脂の押し出しが不連続状態となった流速点である。エポキシ樹脂をノズルから押し出す際の最低吐出流速が式 3.3.1.1-1 によってよく表されていることがわかる。

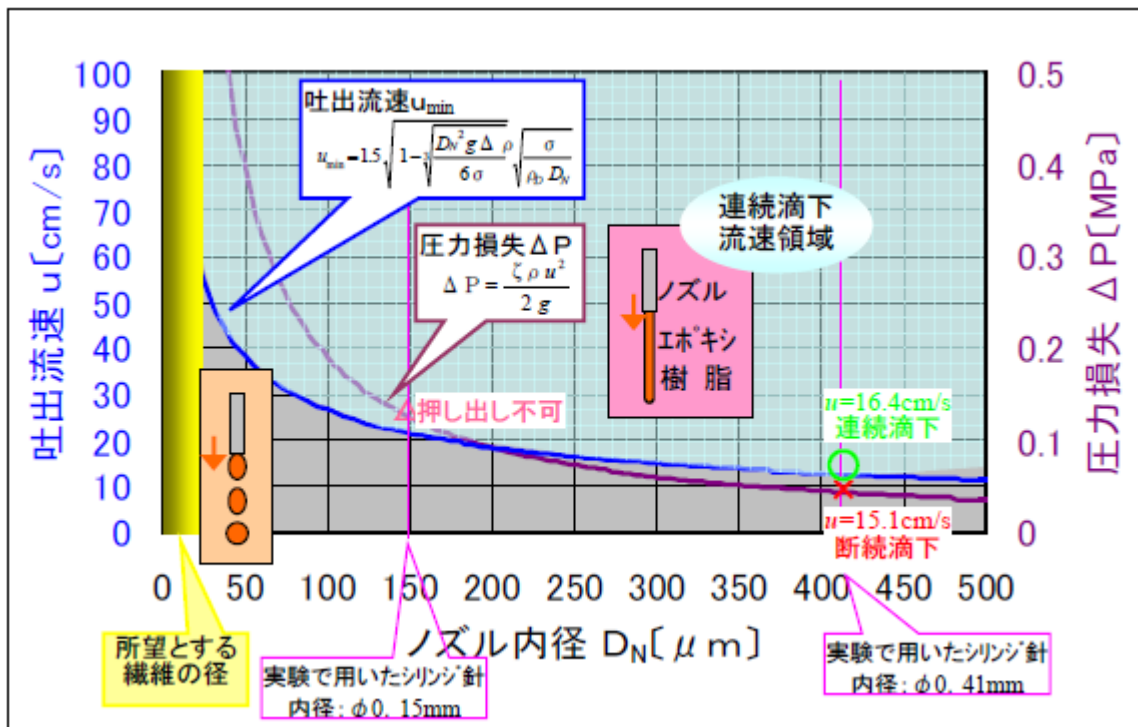


図 3.3.1.1-5

表 3.3.1.1-1 は、式 3.3.1.1-1 を用いてノズル吐出速度 u_{\min} を計算し、エポキシ樹脂系の硬化用ヒーターの長さについて検討を行ったものである。押し出し用ノズルの孔径 D_N が $\phi 5\mu\text{m}$ 、 $\phi 10\mu\text{m}$ 、 $\phi 50\mu\text{m}$ 、 $\phi 100\mu\text{m}$ 、 $\phi 400\mu\text{m}$ の場合について、エポキシ樹脂を連続的に押し出すことができる吐出速度 u_{\min} 、圧力損失 ΔP およびエポキシ樹脂の硬化に必要なヒーターの長さ L が示されている。押し出し用ノズルの孔径 D_N が細くなるほど、ノズル内の流体は内壁の摩擦抵抗の影響を大きく受けるため、最低吐出流速 u_{\min} は上げていく必要がある。それに伴ってノズルの圧力損失も大きくなっていき、より耐圧の大きな送液装置が必要となってくる。またエポ

キシ樹脂のノズル吐出速度が大きくなると、硬化に必要なヒーターの長さ L も長くせざるを得ない。例えば、エポキシ樹脂の押し出しに孔径が $\phi 5\mu\text{m}$ のノズルを用いた場合には、最低吐出流速は $u_{\min}=126\text{cm/s}$ となる。硬化時間 5 分のエポキシ樹脂を用いたとしても、長さ $L=378\text{m}$ のヒーターが必要となってしまい、現実的ではない。また、圧力損失も $\Delta P=4.3\text{MPa}$ もの大きさとなってしまふ。

表 3.3.1.1-1

エポキシ樹脂押し出し用 ノズルの孔径 $\phi D_N[\mu\text{m}]$	ノズル 吐出速度 u_{\min} [cm/s]	ノズル 圧力損失 $\Delta P[\text{MPa}]$	エポキシ樹脂系の硬化に必要なヒーターの長さ $L[\text{m}]$	
			エポキシ樹脂の 硬化時間 5分	エポキシ樹脂の 硬化時間 10分
5	126	4.3	378	756
10	89	2.1	267	534
50	39	0.4	117	234
100	27	0.2	81	162
400	13	0.04	39	78

以上の検討結果から、エポキシ樹脂の繊維化は極めて難しいことがわかった。そこで、以下においては被塗布材として市販の樹脂製フィルムを用いて実験検討を行うことにした。

3.3.1.2 塗布液用ナノフィラーの選定

次に、塗布技術について述べる。2008年度は、高熱伝導ナノフィラーとして市販の窒化ホウ素を用い、それを適当な分散媒中に分散させた塗布液で塗布実験・検討を行った。まず、塗布液用ナノフィラーの選定を目的として、窒化ホウ素の粒度分布測定を行った。

図 3.3.1.2-1 は粒度分布の測定結果を示したものである。測定したナノフィラーは窒化ホウ素 MBN010T（三井化学㈱）および SP-2（電気化学工業㈱）である。いずれのナノフィラーも、大阪市立工業研究所所有の湿式微粒化装置「スターバースト」による微粒化粉碎処理が施されているものである。粒度分布の測定には、粒径測定システム ELS-Z（大塚電子㈱）を用いた。測定の結果、SP-2の方が粒度分布がシャープで粒揃いであることがわかり、以下の実験検討においては塗布液のナノフィラーとして、窒化ホウ素 SP-2 を用いることにした。

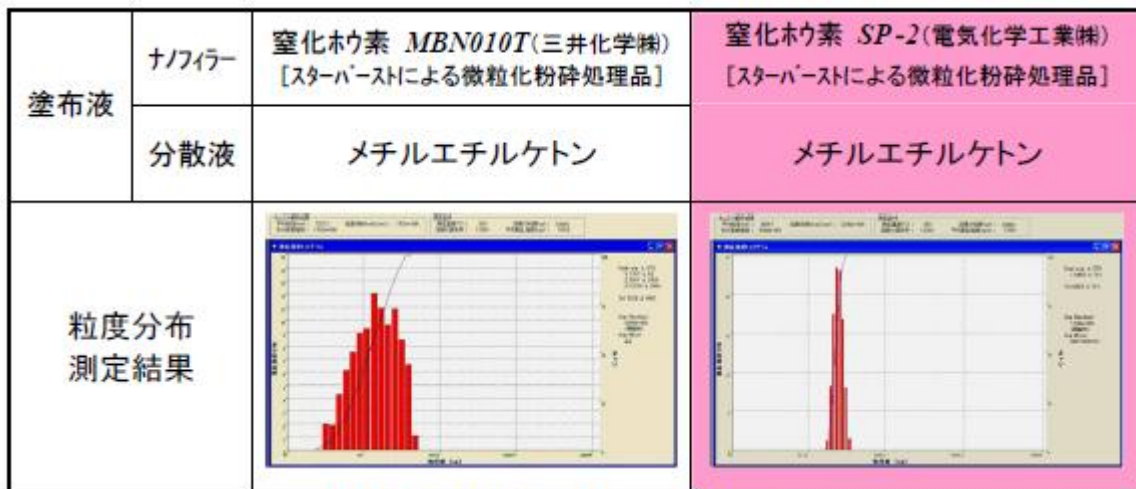


図 3.3.1.2-1 BN の粒度分布

3.3.1.3 塗布液用分散液の選定

次に、塗布液用分散媒の選定を行った。

図 3.3.1.3-1 に示されているように、ピペットを用いて窒化ホウ素 SP-2 のスラリー液を樹脂フィルム上に滴下し、液のハジキ具合を観察し、濡れ広がり の良好な分散媒を選択することにした。

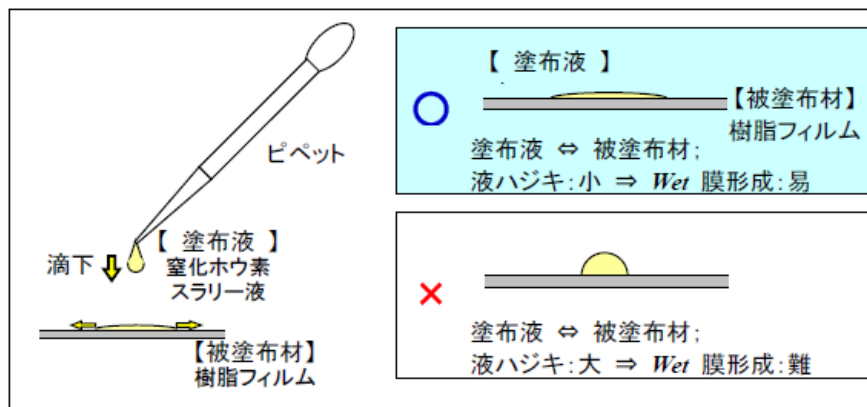


図 3.3.1.3-1 BN スラリーの濡れ性の評価方法

分散液選定実験では6種類の有機溶剤を試した。すなわち、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコール-ジメチルエーテルである。また、基材には、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI)「カプトン」、液晶ポリマー (LCP)「ベクスター」の樹脂製フィルムを用いた。フィルムの厚さは、いずれも 25 μm である。

図 3.3.1.3-2 は、窒化ホウ素 SP-2 のスラリー液を樹脂フィルム上に滴下したときの濡れ広がりの様子を観察した結果である。

ナノファイラー	分散剤		スラリー 粘度 $\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pa \cdot s] (実測値)	窒化ホウ素スラリーの樹脂フィルム上への滴下写真			
	化学名	沸点t[$^\circ\text{C}$] (文献値)		ポリエチレンテレフタレート (PET)	ポリイミド(PI) 「カプトン」	液晶ポリマー(LCP) 「ベクスター」	
窒化ホウ素 SP-2 (電気化学工業株)	有機溶剤系	ジエチレングリコール-ジメチルエーテル (Diglyme)	162	1.379×10^{-3}			
		1-エトキシ-2-プロパノール	132.2	2.852×10^{-3}			
		1-メトキシ-2-プロパノール	120	3.317×10^{-3}			
		イソプロピルアルコール (IPA)	82.4	3.345×10^{-3}			
		メチルエチルケトン (MEK)	79.6	4.614×10^{-4}			
		テトラヒドロフラン (THF)	66	1.222×10^{-3}			

図 3.3.1.3-2 SP-2 スラリーを滴下したときの濡れの様子

実験の結果、分散媒にメチルエチルケトンを用いたスラリー液がいずれの樹脂フィルムに対しても濡れ広がり性が良いことがわかり、樹脂フィルムへの塗布実験においては、

高熱伝導ナノファイラー：窒化ホウ素 SP-2

分散媒：メチルエチルケトン

を用いることにした。

3.3.1.4 高熱伝導ナノフィラー分散塗布液によるディップ塗布実験

上記で選定した、高熱伝導ナノフィラーと分散液を使って塗布液の調製を行うとともに、樹脂フィルムに対してディップ塗布実験を行い、塗布可否の見極めと塗布厚さの評価を行った。

図 3.3.1.4-1 は塗布実験の様子を撮影したものである。ディップ塗布実験においては、(株)SDI 社製のディップコーターMD-0408-S1 を用いた。

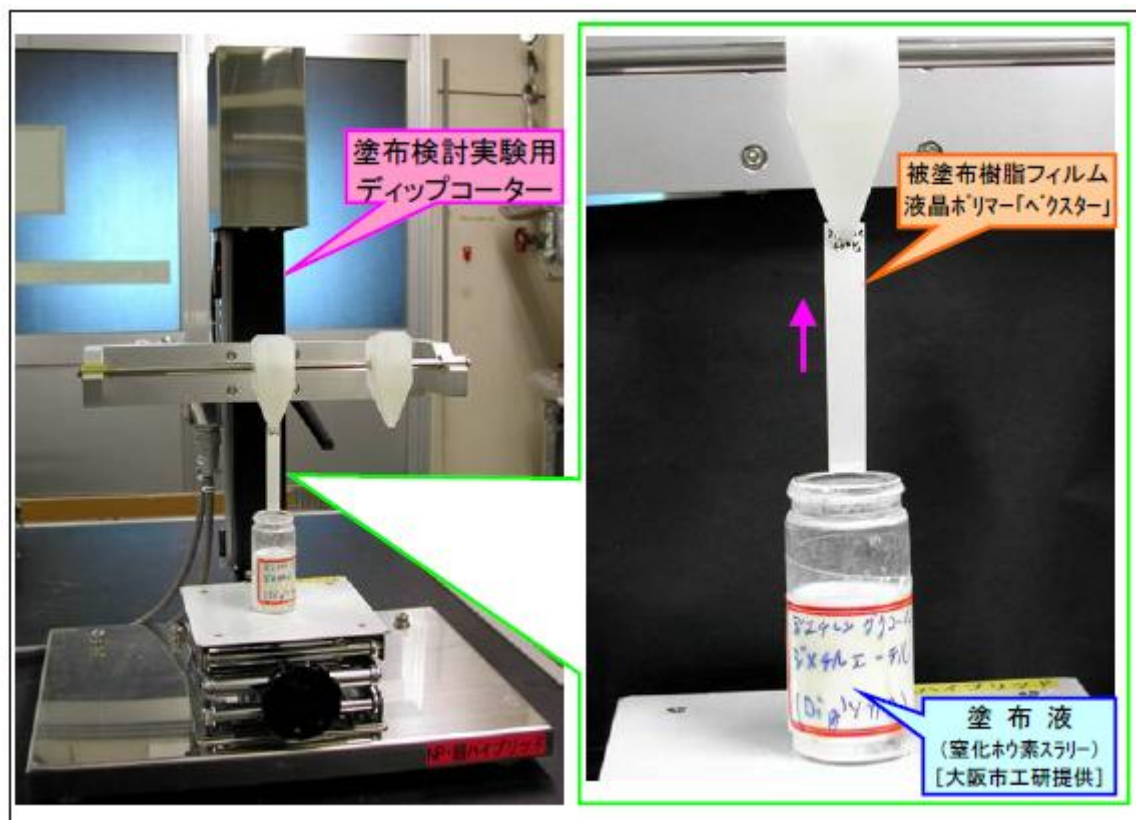


図 3.3.1.4-1 塗布実験装置

実験条件は下記のとおりである。

実験雰囲気：室温 23℃、湿度 40%

塗布装置：ディップコーターMD-0408-S1 (株)SDI)

降下速度：5mm/s、保持時間：5s、引き上げ速度：10mm/s、40mm/s

被塗布材：ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、液晶ポリマー [フィルム厚さ：25 μ m]

ディップ塗布実験の結果が図 3.3.1.4-2 に示されている。いずれの樹脂フィルムに対しても、窒化ホウ素 SP-2 メチルエチルケトン分散液を塗布することができた。塗布厚さは引き上げ速度が大きいほど厚くなった。

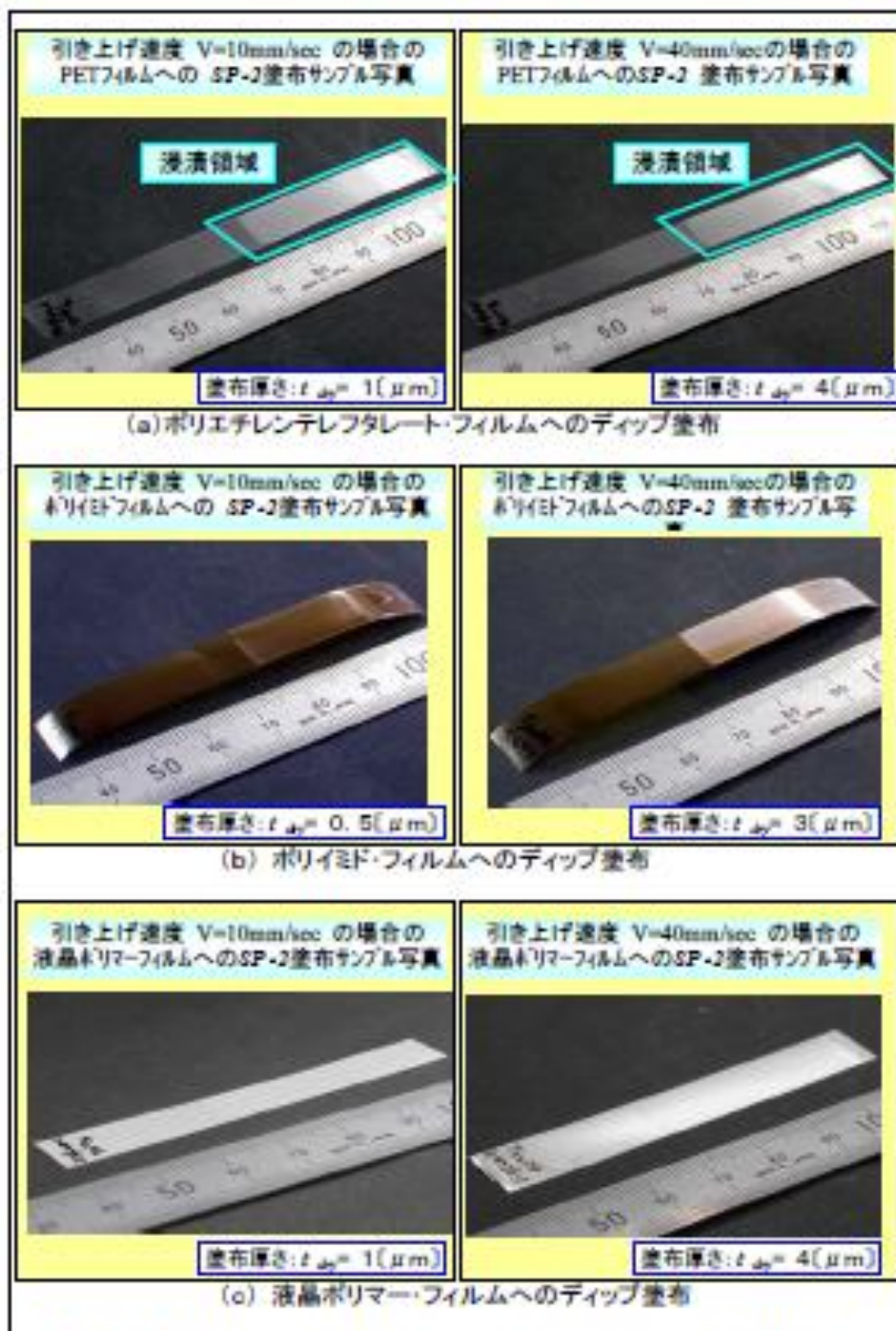


図 3.3.1.4-2 ディップ塗布実験結果

3.3.1.5 配向被覆のための高結晶性微粒子BNフィラー開発

市販 BN 粒子はその製造条件から、低比表面積大粒子径のグレードは比較的結晶進んでいるが高比表面積・小粒子径グレードほど結晶性が低く熱伝導性の低い乱層構造を示している。比表面積 $11\text{m}^2/\text{g}$ 以下（厚み 90nm ）である電気化学社製 HGP グレード以上の大きな粒子の BN 以外は六方晶構造以外の積層構造を含む乱層構造の特徴である 10 のブロードピークを示している（図 3.3.1.5-1）。

繊維表面を塗布処理で被覆するためには、結晶性の低い電気化学社製 SP-2 グレード（比表

面積 35m²/g) もしくはより小さい三井化学社製MB N250 等 (比表面積 170m²/g) のような完全に乱層構造の BN 粒子に結晶化を進める処理を行い、フィラーそのものの熱伝導性を改善する必要がある。このため 5~10μmφ の繊維表面に被覆処理するための平均 1 次粒子直径 1.4μm の電気化学社製 SP-2 グレードを原料として、これを液相中での衝撃粉碎処理によりサブミクロンサイズまで微粒子化することと、窒素雰囲気中で高温処理により結晶性を改善することを組み合わせることで高熱伝導性ナノサイズフィラーを得ることを試みた。

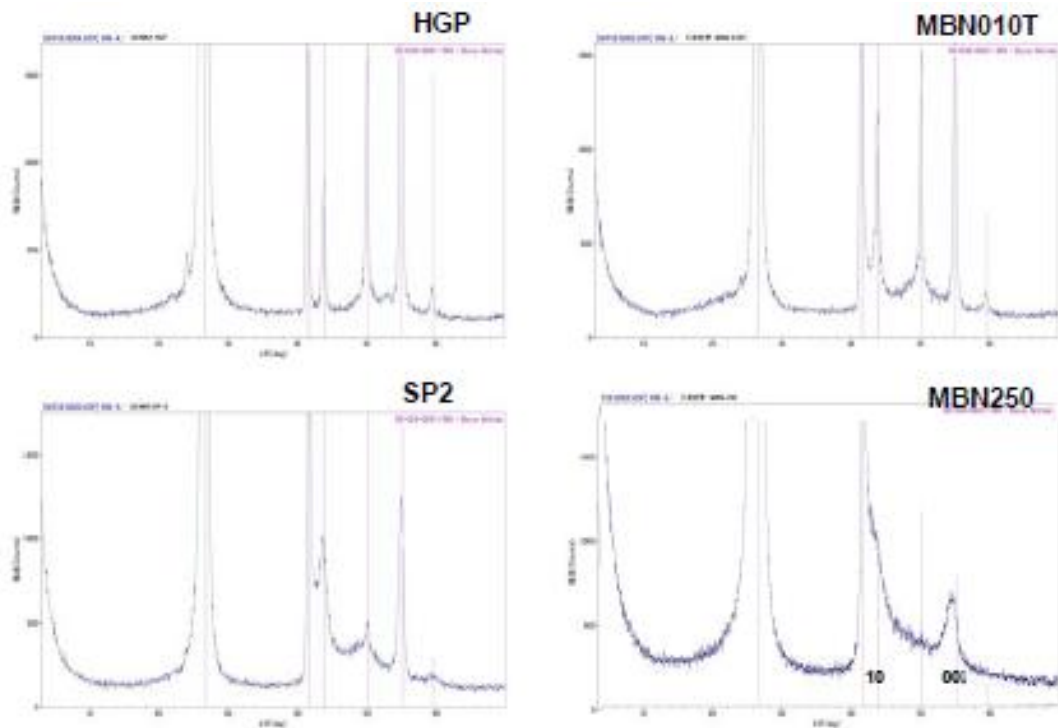


図 3.3.1.5-1 BN の広角 X 線回折

高温処理による結晶性の改良

大阪大学産業科学研究所での 3.2.1.絶縁性と高熱伝導性を有する無機材料の開発において、乱層構造窒化ホウ素ナノ粒子について 2000℃、1 時間の高温処理により(002)ピークの高鋭化は確認されたが、積層構造の規則性となる 110 面、101 面のピーク強度において分離されておらず r-BN の特徴とされる(10)ブロード回折ピークに留まっていた。このため、より高い結晶性を確保するため、富士電波科学社製 FVHP-R-20 を使用し 2100℃で 11 時間保持し熱処理を実施した。

高温処理により、42°~45°の範囲でブロードな(10)ピークを示していた SP-2 は 100、101 の 2 つに分離したピークが確認された (図 3.3.1.5-2)。この高温熱処理により一部粒子は 2 次凝集した状態のまま結着し、図 3.3.1.5-3 (左) のように 10μm~30μm 程度の凝集粒子の形態となった。

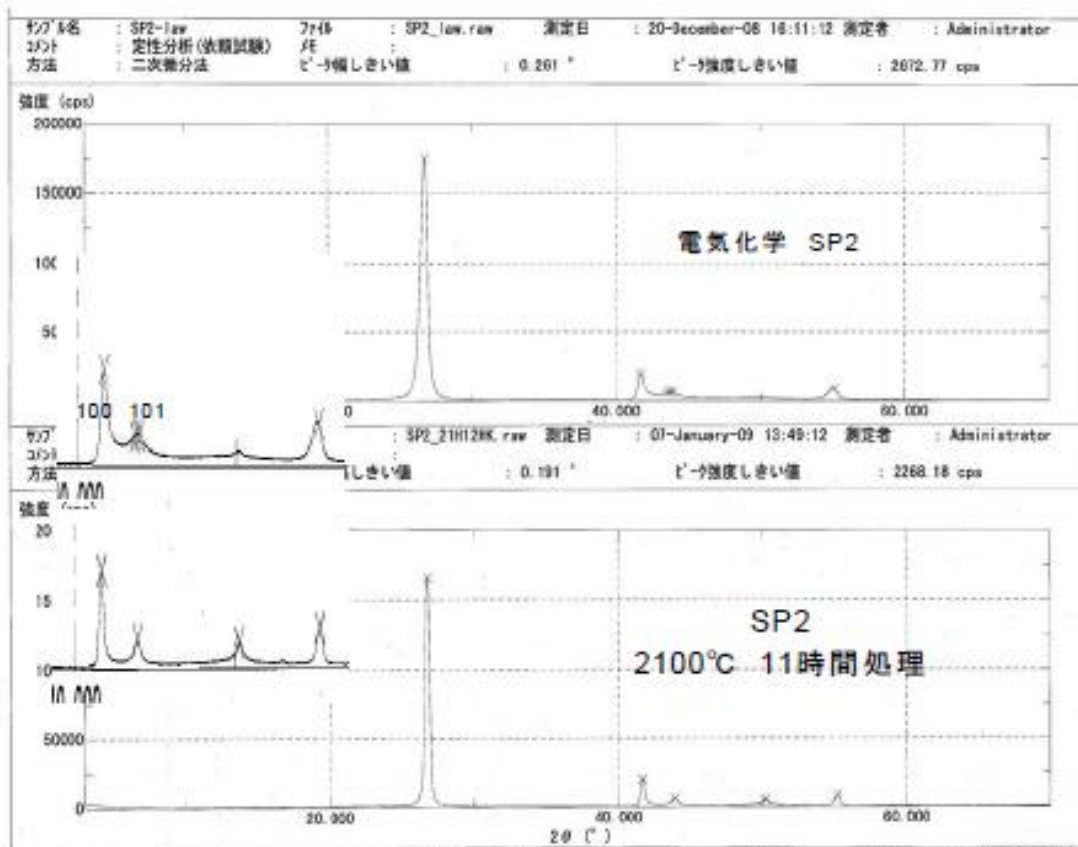
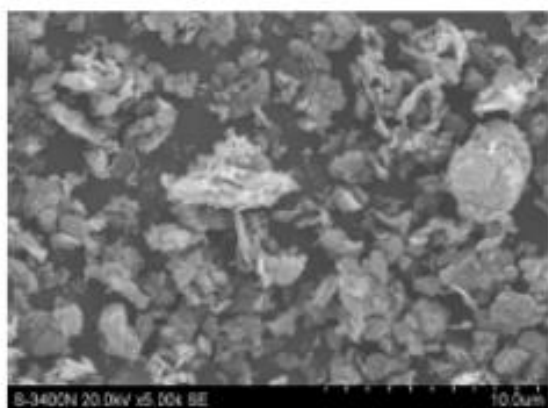


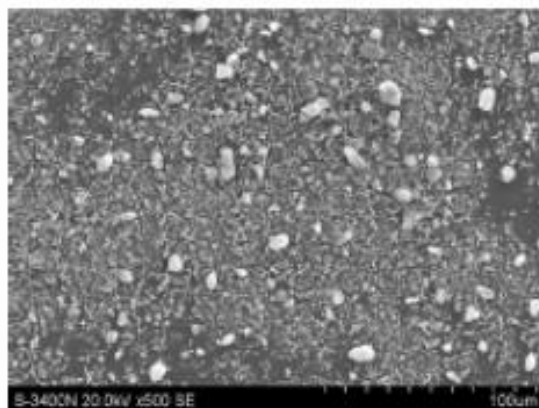
図 3.3.1.5-2 高温処理による回折ピークの変化

微粒子化処理

微粒子化処理は、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小なサイズまで有効な湿式粉碎処理装置であるスギノマシン社製スターバーストを使用し、窒化ホウ素と親和性良好なn-ブタノール分散液中で処理を実施した。2MPaで5パス程度経過時点より微粒子化による粘度上昇が顕著になり、処理は25パスまで実施した。粉碎後のBN粒子は図3.3.1.5-3(右)のとおりで一部に $10\mu\text{m}$ 程度の大きな2次粒子凝集物が散見されるが、平均的には300~500nm程度の鱗片状の粒子に微粒子化されていることが確認された。



【図-3 a】 高結晶化処理BN粒子



【図-3 b】 微粒化処理後BN粒子

図 3.3.1.5-3 高結晶化処理BN粒子及び微粒子化処理BN粒子

以上のプロセスにより繊維表面に塗布可能なサイズの高結晶性BNナノ粒子が確保できることが確認されたため、この処理サンプルについて大阪市立工業試験所3.2.3.無機材料の表面修飾技術開発で開発した表面修飾処方で環状エポキシ末端のシランカップリング剤で2wt%表面修飾処理を実施したサンプルと、本プロセスで微粒化処理の際、BNに対し2.5wt%の配合で環状エポキシ末端のシランカップリング剤KBM303を加えた条件で、その場反応させたサンプル(結合カップリング剤は0.4wt%)の2種類のサンプルを繊維塗布の原料として使用した。

3.3.1.6 配向塗布技術開発

塗布に使用する液晶ポリマー繊維として市販の溶液紡糸液晶ポリマー繊維ザイロン(東洋紡製 全芳香族PBO繊維)の単糸(図3.3.1.6-1)を使用し、バインダー樹脂としてシクロヘキシル型エポキシモノマーを主剤としてBN粒子分散液を分散液として分散安定化の確保と基材繊維表面への接着性を確保できる塗布条件探索検討を行った。

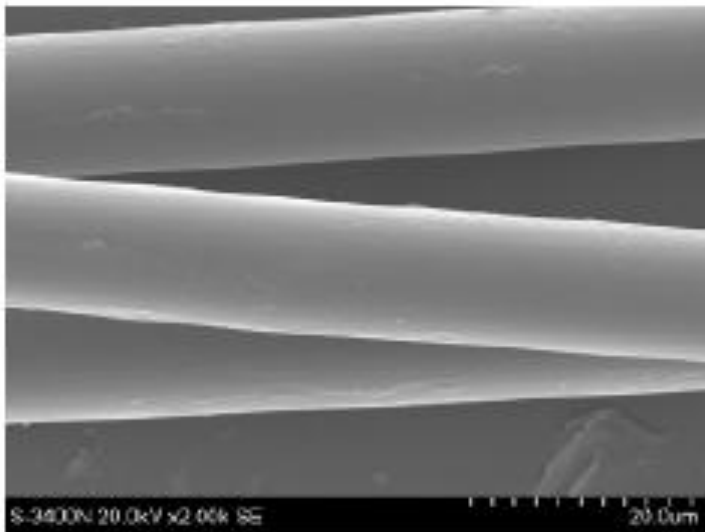


図 3.3.1.6-1 塗布基材として用いた PBO 繊維

分散媒検討

BN の分散安定化に適した分散媒探索のため各種有機溶剤中に市販 BN を微粒化処理したサンプルを 10wt% の配合で超音波分散機にて分散させた分散液を作成し、経時による沈降状態観察により分散安定性の評価を行った。結果は表 3.3.1.6-1 及び図 3.3.1.6-2 の通りで MEK が最も分散安定性に優れていることが判明した。しかしながら、調整後 2 日経時時点では凝集沈降が発生しており、分散媒のみでの分散安定は確保できないと判断し、分散安定化作用のあるバインダーの探索を行った。

表 3.3.1.6-1 分散安定性の検討結果

分散媒	種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	量			1.8g					1.8g		
観察	30分後	×	×	○	×	×	○	×	○	×	×
	2日後	沈降	沈降	×	すぐ凝集	すぐ凝集	△	すぐ凝集	×	沈降	

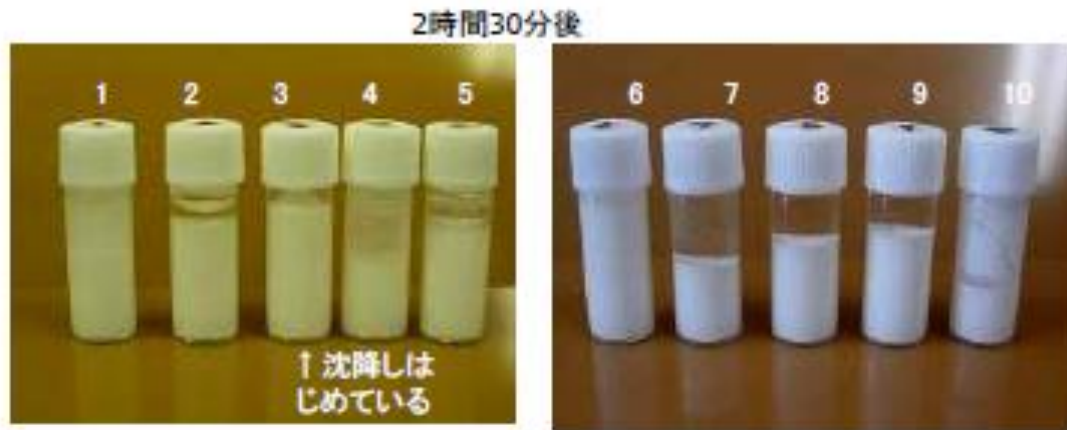


図 3.3.1.6-2 分散安定性の検討結果

バインダー及び分散剤検討

MEK を分散媒として、実際の塗布で使用予定の SP-2 を高温処理、微粒化処理した後、シランカップリング剤で表面修飾したフィラーを用いて、分散安定化させるための分散剤の探索を行った。分散剤は表 3.3.1.6-2 のように各種特性をもつエポキシ樹脂系で適用可能な 12 種の分散剤を用い、バインダーはパーオキサイド架橋可能なシクロヘキシル型エポキシモノマー CEL2021P を用いて検討を行った (表 3.3.1.6-3)。

評価したサンプルの中では高分子系の分散剤が良好な傾向であった (図 3.3.1.6-3)。この結果から BN 粒子はエポキシ修飾を行っても BN 基底面間の凝集力が極めて強くこれを抑制し分散安定化させるためには高分子による立体障害構造形成が必須であると推定される。

高分子分散剤は乾燥固化によりバインダーとしての作用も期待できることから、塗布膜のフィラーを高濃度化させることを目的にバインダーとしての効果をエポキシモノマーの CEL2021P とアクリロニトリルブタジエン系高分子分散剤の CTBN1300X8 の両方でバインダーとしての性能比較を行った。

その結果、CEL2021P をバインダーとして 13wt% の組成の系では BN は液晶ポリマーフィルム及び繊維上に殆ど接着しなかったのに対し CTBN1300X8 ではフィルム上への接着と、繊維上でまだらな状態ながら付着することが確認できた。この結果から BN 粒子を液晶ポリマー基材上に接着させるためにはバインダー樹脂としても高分子バインダーを用いる必要があること判明した。

表 3.3.1.6-2 検討に用いた分散剤

試験番号	品名	主成分	主溶剤	不揮発分%	酸価	アミン値	特徴
11	DISPERBYK [®] -110	酸基を含む共重合体	MPA 高沸 点芳香族/ -	52	53	-	酸化チタンを始め無機顔料(特にシリカ)の湿潤分散に 有効。光沢の向上、静電塗膜時のヘイズを減少、ミル ベースの粘度低下に有効。
12	DISPERBYK [®] -140	酸性ポリマーのアルキルアンモニウム 塩	MPA	52	73	76	酸化チタンを含む幅広い樹脂系に適用。有機顔料、無機顔 料に有効で、光沢向上、粘度低下に有効。
13	DISPERBYK-166(特 許)	顔料に親和性のあるブロック共重合体	MPA 酢酸 ブチル	30	-	20	DPPタイプなどの分散安定の比較的難しい顔料に最 適。
14	DISPERBYK [®] -170	顔料に親和性のあるブロック共重合体	MPA 酢酸ブチル	30	11	-	酸触媒併用系に最適。 DISPERBYK-171はポリエステル系分散樹脂により幅広い 相溶性を示す。
15	DISPERBYK [®] -174	顔料に親和性のあるブロック共重合体	キシレン、 MPA 酢酸ブチル	52.5	22	-	酸触媒併用系に最適。 ミルベースの粘度を低下。特に顔料濃度の高いピグメン トコンセントレートに有効。
16	DISPERBYK [®] -180	酸基を含むブロック共重合体のアルキ ルアンモニウム塩	-	81	94	94	酸化チタンを始め無機顔料に有効。光沢の向上、ミル ベースの粘度低下に有効。酸性、塩基性の顔料共に有 効。無溶剤品。有効成分100%。
17	DISPERBYK [®] -182	顔料に親和性のあるブロック共重合体	MPA、DPM 酢酸ブチル	43	-	13	溶剤系から水系まで幅広い塗料系で使用される。 DISPERBYK-108との併用で建築塗料、一般工業用塗 料用ピグメントコンセントレートに有効。
19	JER1010	ビスフェノールAグリシジルエーテルオリ ゴマー	-	100	-	-	
18	PSt-SO3Na	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩	-	-	-	-	
20	互応化学Z-687	ポリエステル系オリゴマー、高耐熱	水	25	-	-	
21	中央理化学SA-203	アクリル・アニオン系	水	40	-	-	
22	CTBN1300XB	末端カルボキシ基アクリロニトリル・ブタ ジエン共重合体	-	100	-	-	分子量3600

表 3.3.1.6-3 分散剤検討結果

番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
BN	SP2 熱処理 2100°C + スターバースト粉砕 + KBM303 処理 (2.69%) 品											
分散剤	201.6	204.3	203.9	197	199.1	206.6	198.4	202.9	207.7	200.5	201.7	198.4
分散剤	20.6	25.6	44.5	25	20	11.2	28	104.8	13.1	53	24.2	9.8
分散剤	1.8164	1.8134	1.7964	1.798	1.851	1.9277	1.8035	1.8346	1.8411	1.8156	1.8132	1.8084
静置開始時刻	12:42	12:47	12:51	12:55	13:00	13:05	13:10	13:14	13:19	13:23	13:28	13:33
観察	30分後	△	×	○	○	△	×	○	×	○	○	○
	状態	沈降?	凝集沈降	沈降あり	沈降あり	沈降?	凝集沈降	沈降あり	凝集	沈降あり	沈降あり	沈降あり
	2時間後	×	△	×	×	×	○	△	○	△	○	○
状態	凝集沈降	凝集沈降	凝集沈降	凝集沈降	凝集沈降	凝集沈降	沈降あり	凝集	沈降あり	沈降多し	沈降あり	沈降あり



図 3.3.1.6-3 塗工液配合最適化検討結果

塗工液配合最適化

ここまでの条件検討の結果からシクロヘキシル型エポキシモノマーはバインダー樹脂としては不適であること、また接着性良好であった CTBN1300X8 は耐熱性が悪くこれをバインダーの主剤として使用することは不適と判断し、分散剤として良好でかつ接着効果も期待できる高分子系エポキシオリゴマー JER1010 とこのオリゴマーと同構造のビスフェノール型エポキシモノマーの JER828EL をバインダーの主剤として最適配合の検討を行った結果、図 3.3.1.6-4 の配合とすることで BN の分散安定性並びに乾燥後塗膜の密着性を確保できることが判明した。

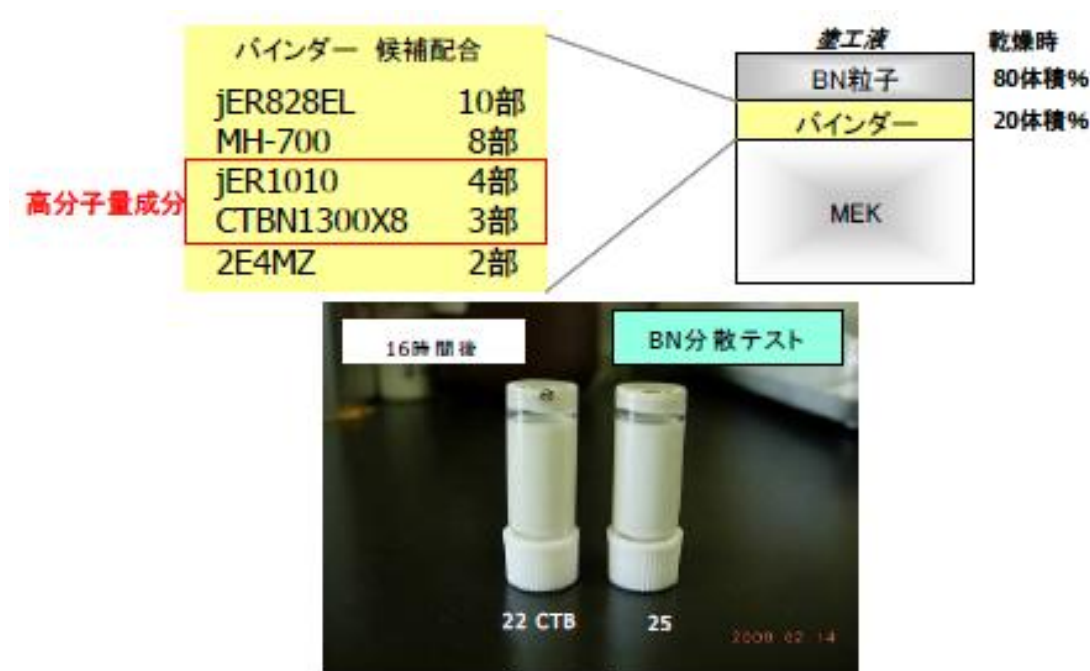


図 3.3.1.6-4 塗工液配合最適化

繊維表面処理繊維の表面処理

PBO 繊維表面はベンゼン環のみで形成されている状態であり、無機材料・各種有機材料ともに活性が低くディップ法では接着しないため、表面を酸化して欠陥サイトおよび酸素官能基を導入する目的でコロナ放電による表面処理を行った。処理は春日電機(株)製 HFSS-101 を使用し出力 6.5A、ベルト回転数 500rpm の条件で通過回数変更しテストを行った（1 回につき往復動作のため 2 回分処理に相当）。処理により表面の粗化が進行すること懸念されたが 32 回までの処理で、外観上の粗化は認められなかった。

この結果から、32 回処理の条件を基準として塗布テストをディップ法で実施した。

当初分散液の粘度が高いと BN 粒子の配向のための運動の自由度が低下し配向性が悪くなること懸念されたため BN 濃度 5wt% の分散液を使用しテストを実施したが、図 3.3.1.6-5 に示すようにコロナ放電回数 32 回では僅かに BN の付着が認められるものの引き上げ時に殆どの BN が脱落している状態であったため、引き上げ開始から分散液の表面張力により繊維表面に BN を保持させる目的で BN 濃度を高濃度化させた条件で引き上げテストを行った。高濃度化により付着量は増える傾向があるものの塗布液がゲル化する限界の濃度 27wt% でも十

分な連続膜は得られなかった。被膜層を連続化しかつ厚膜化するため BN 濃度 27wt% の塗布液で繰り返しディップを実施した結果、繰り返しにより被膜は連続状態に近づき、16 回の引き上げで 1 μ m の厚みに到達することが確認できた (図 3.3.1.6-6)。

		コロナ放電処理(放電極通過回数)				
		無処理	4回	8回	16回	32回
BN 分散液 濃度 %	5					
	10					
	20					
	27					

光学顕微鏡 (Nikon OPTOPHOT2-POL、透過)

図 3.3.1.6-5 繊維塗布実験結果



1 回引き上げ

6 回引き上げ

図 3.3.1.6-6 繰り返しディップによる繊維塗布

これらの検討の結果、図 3.3.1.6-7 に示すように、BN 分散液とエポキシモノマーの単純な分散液では繰り返し塗布しても、殆ど PBO 繊維表面に BN ナノ粒子を付着させることが出来なかったのに対し、PBO 繊維表面のコロナ放電処理および適切な高分子バインダーの配合により BN の被覆が可能になった。SEM 観察の結果からは何れの条件でも付着している BN ナノ粒子は繊維表面にそって基底面が接着する状態となっており、2 次元鱗片状の BN ナノフィラーは単分散させた状態でディップ法塗布することにより配向できるものと推定される。

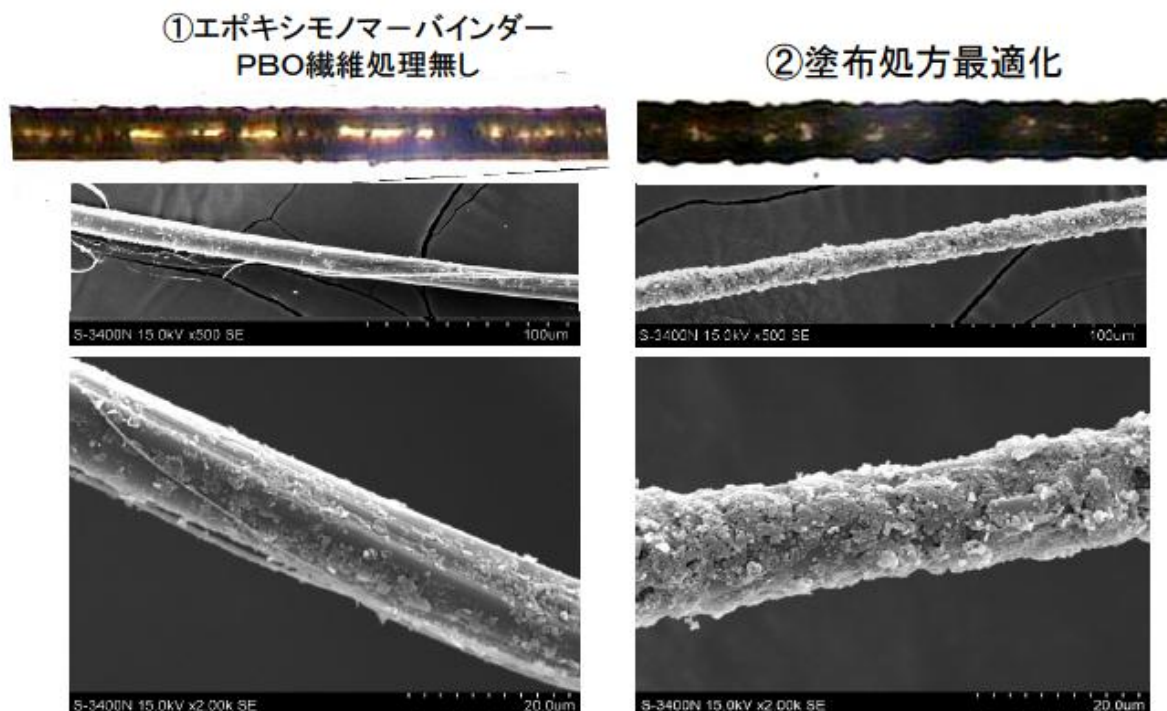
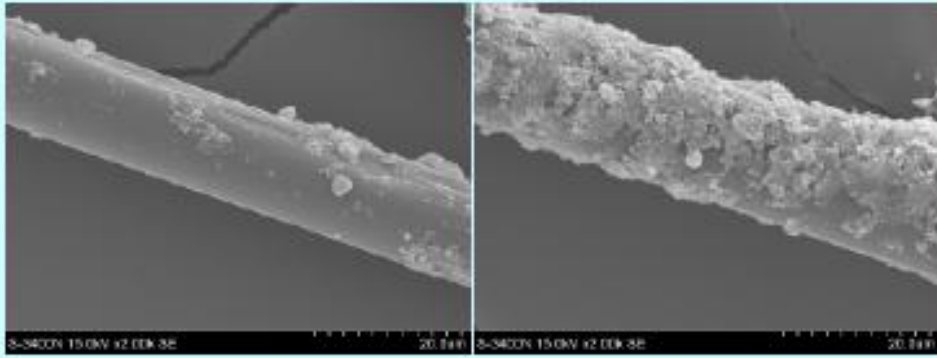


図 3.3.1.6-7 塗布処方による被覆状態の改良

3.3.1.7 ハニカム構造検証のための被覆繊維量産試作

以上の検討結果から最適条件を採用し、BN ナノフィラーによる連続した熱伝導パスが形成されたハニカム構造コンポジットを試作する目的で 500 本強の PBO 繊維に対し BN 被覆処理試作を実施した。得られた被覆処理繊維の平均的な表面状態は図 3.3.1.7-1 の通りであった。当初 2.6wt% シランカップリング剤修飾処理の BN 分散液を使用し試作を取り進めたが、塗布工程での液のゲル化が著しく数回の繰り返し塗布で液がゲル化し、塗布できなくなる状態（その原因は不明）が発生したため、急遽微粒子化処理の際シランカップリング剤をその場反応させた修飾率 0.4% の低修飾品の分散液を使用したところ 10 回までの繰り返し塗布が可能となったことから修飾 BN サンプル変更して試作を実施した。

BNの付きはじめ部分



BN塗布部分 4視野

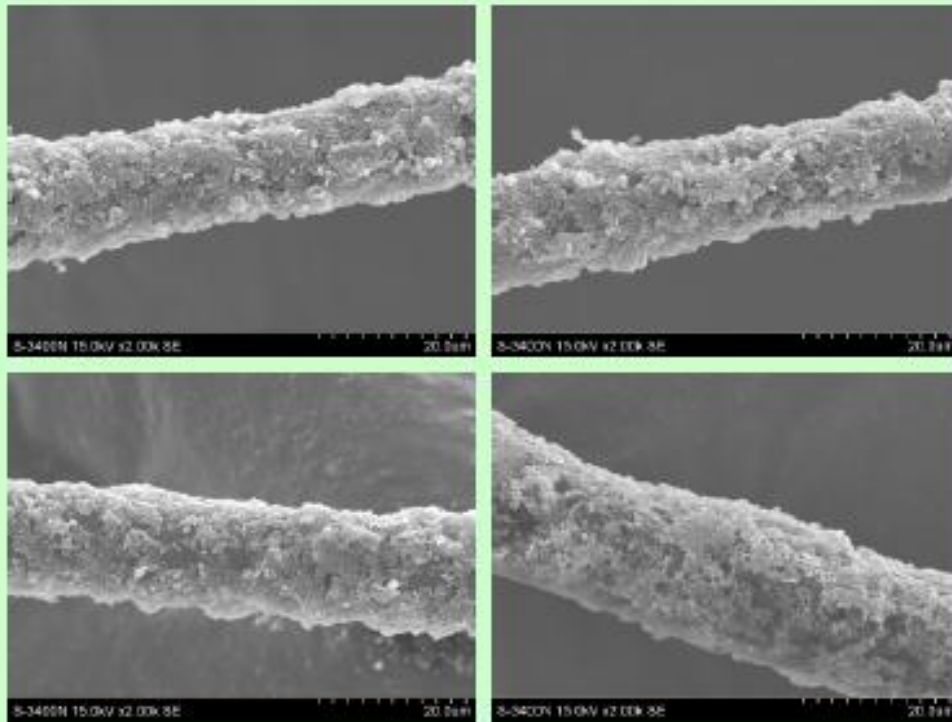


図 3.3.1.7-1 ハニカム構造検証用被覆繊維

平均的な部分では図 3.3.1.7-1 の被覆サンプルと同様、BN ナノフィラーの殆どは繊維表面に配向した状態で堆積している状態であったが、繊維の表面の何割かの箇所は BN の付着していない部分が存在し、また配向せずクラスター状に付着している粒子も一部存在していることが確認された。また図 3.3.1.7-1 (上) に示したように BN の付き始めの部分 (上部) では被覆されていない箇所が多く存在していた。これらは塗布工程中の塗布液内で BN 粒子が凝集してしまったことが影響しているものと考えられる。

3.3.1.8 ハニカム構造コンポジットサンプル試作

3.3.1.7.で試作した BN 被覆処理繊維サンプルを用いて繊維を平行に並べ被覆層中のエポキシバインダーを結着剤としてコンポジット試作を実施した。サンプルの試作は図 3.3.1.8-1 に示したプロセスで実施し、繊維方向の熱伝導率の測定を実施した

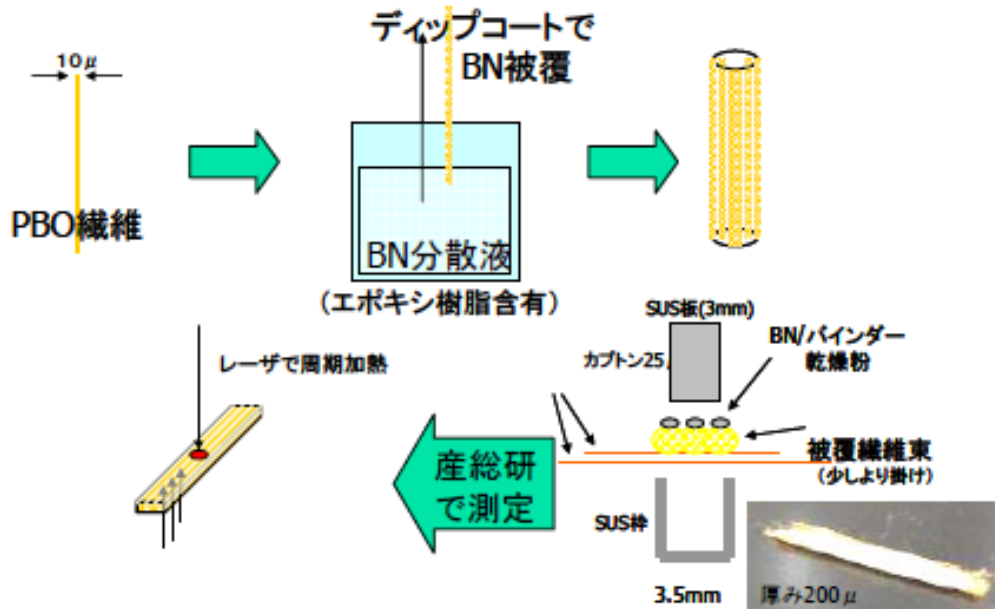


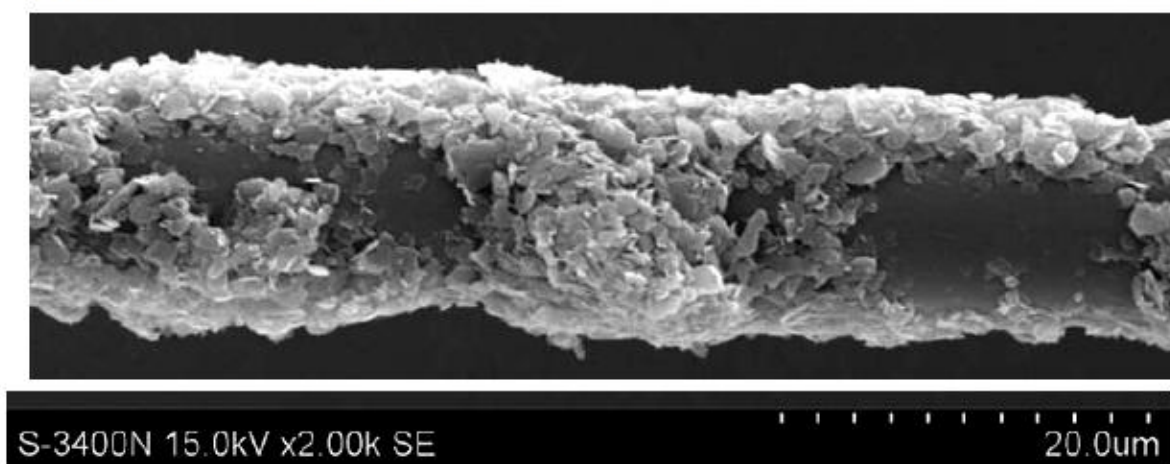
図 3.3.1.8-1 コンポジットサンプル試作スキーム

熱伝導率の測定結果は $15\sim 18\text{W/m}\cdot\text{K}$ で、基材の PBO 繊維の繊維方向の熱伝導率が $25\text{W/m}\cdot\text{K}$ (繊維カタログの参考値) であることから考察すると、今回試作したハニカム構造コンポジットにおいては基材繊維に比べ BN フィラー被覆層部分の熱伝導率が大幅に良好である可能性は低く、狙いとしたハニカム構造による良熱伝導率化の検証はできなかった。

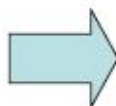
このことは、今回実施した被覆処理では図 3.3.1.8-2 に示した拡大部のように、

- BN ナノ粒子の付着していない箇所が熱伝導パスとしては大きな迂回パスを取らされる構造となること。
- 全体的には BN 粒子は配向した状態であるものの、微細に観察すると堆積状態は完全に平行な状態ではなくこのため粒子間に空隙 (ボイド) が存在していること等が原因と推定する。

KBM303 0.5wt%修飾BN



繊維軸方向熱伝導率
目標80W/mK



繊維軸方向熱伝導率
15~18W/mK

**BNを配向しながら付着することは成功したが、
非付着部が多く目標未達。全体計画を見直し、中断。**

図 3.3.1.8-2 被覆処理結果

3.3.1.9 成果まとめ

エポキシ樹脂材料の延伸・紡糸技術について基礎検討を実施したが、安定的に繊維化することは極めて難しく、代替材料として、溶液紡糸の液晶性樹脂繊維と液晶性樹脂フィルムを用い、窒化ホウ素微粒化フィラーでの塗膜形成条件の探索を行った。現時点での最良塗布液にて樹脂繊維への被覆処理を実施し、被膜作成可能であることを確認した。

2次元 BN ナノ粒子は単分散状態でディップ法により塗布することで、基材表面で配向した連続膜を形成させることは可能であることが判明したが、BN ナノ粒子は極めて凝集力が強く、検討した範疇においては塗布可能な有機溶剤系においては分散安定化を確保できる分散処方では確立できなかった。

3.3.2 ハイブリッド材料成形プロセス技術開発（油化電子担当）

達成状況

a. ハニカム構造による熱伝導性改善効果の確認

ハニカム状モデル構造により、熱伝導フィラー含有量を低減化できる可能性があることが判った。これは、熱伝導フィラーのパーコレーションを低濃度で実現させていることによる。しかし、本研究にて目指している、20W/mK 以上の高熱伝導率を実現するためには、熱伝導フィラーの含有率をさらに上げる必要がある。このためには、ハニカム状構造のエポキシ樹脂+熱伝導フィラーの領域の熱伝導率を高くする必要があり、この領域の熱伝導フィラーの含有量を大幅に上げるか、熱伝導フィラーを高熱伝導化するなど、高熱伝導化の手法が必要である。

課題としては、高熱伝導化（熱伝導フィラーの高含有時）における効果確認の必要があるが、これには、加工性を考慮した改良が重要である。

b. 熱伝導パス形成基礎検討

成形品形状と熱伝導フィラー形状を組み合わせることで、熱伝導フィラーの配向を制御し、熱伝導性パスの方向を制御できる可能性があることが判った。課題としては、本手法は、熱伝導率（熱伝導パス）の方向性を制御できるが、全体の熱伝導率を大幅に改善することはいないので、フィラーの熱伝導率、フィラー間接触熱抵抗、樹脂の熱伝導率などの改善が必要である。

c. 磁場発生装置の製作

磁場発生装置の設計・作製を行った。磁場測定を行い、設計仕様通りであることを確認した。関西大学に設置し、液晶エポキシ樹脂の磁場中での配向硬化条件を最適化することで、液晶ドメインの高配向化とともに未配向硬化品と比較して約2倍の熱伝導率向上を達成した。

3.3.2.1 ハニカム状構造による熱伝導性改善効果の確認

配合材料の選定と配合量

エポキシ樹脂は、液晶性を示すメソゲンとしてビフェニル基をもつタイプのグレード（YL6121H：ジャパンエポキシレジン社製）及び、熱伝導性フィラーとしては、ボロンナイトライド（六方晶タイプ）の粒径の小さいタイプで、結晶性が高いと想定されるグレード（HGP：電気化学社製）を選定した。また、第三成分としては、アクリル系架橋粒子（MX-30000：粒径 30 μ m 綜研化学社製）を使用した。エポキシ樹脂と熱伝導性フィラーの組成比率を表 3.3.2.1-1 に示した。

表 3.3.2.1-1 配合処方一覧

材料種類	材料名	サンプルC (wt%)	サンプルD (wt%)	サンプルE (wt%)	サンプルF (wt%)	サンプルE (wt%)
エポキシ樹脂	YL6121H	27.4	24.8	14.9	20.3	15.6
硬化剤	フェノールノック	16.6	15.0	9.0	12.3	9.4
触媒	EM124	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
滑材	モンシ酸ワックス	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3
熱伝導性フィラー	ボロンナイトライド	55.3	59.6	75.7	48.5	37.3
アクリル架橋粒子		0	0	0	18.3	37.3

熱伝導性フィラーの体積含有率は、エポキシ樹脂、ボロンナイトライド、アクリル架橋粒子の比重をそれぞれ 1.1g/cm³、2.3g/cm³、1.1g/cm³ として計算すると、表 3.3.2.1-2 のようになる。(硬化剤、触媒、滑材は、エポキシ樹脂成分とした。)

表 3.3.2.1-2 体積含有率

	サンプルC (vol%)	サンプルD (vol%)	サンプルE (vol%)	サンプルD (vol%)	サンプルE (vol%)
エポキシ樹脂	52.6	58.5	40.2	46.9	35.2
熱伝導性フィラー	38.4	41.5	59.8	32.8	24.5
アクリル架橋粒子	0	0	0	20.3	40.3

配合方法・成形加工条件

配合方法

混練用熱ロール装置 (KANSAI ROLL 社製) で、上記配合材料の溶融練り込みを実施した。混練条件は、表 3.3.2.1-3 混練条件を参照。

表 3.3.2.1-3 混練条件

設定項目	設定値
溶融温度	120℃
ロール回転数	20rpm、24rpm
クリアランス	0.2mm
練り時間	10min
触媒配合温度	70℃

成形加工条件

上記で混練された材料を粉砕し、タブレットを作製し、そのタブレットを遠赤外線加熱装置 80℃設定で加熱し、トランスファー成形機 (神藤金属工業所社製) で成形した。成形品形状 (110mm×12.6mm×6.02mm) は図 3.3.2.1-1 参照。トランスファー成形条件は、表 3.3.2.1-4 参照。

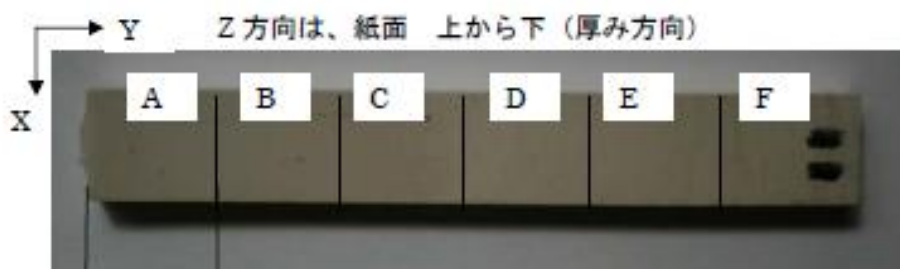


図 3.3.2.1-1 トランスファー成形機で成形した成形品形状

表 3.3.2.1-4 トランスファー成形の成形条件

設定条件	設定値
金型温度	170℃
硬化時間	10min
注入圧力	30~85kg/cm ²
ダレト温度	80~90℃

サンプル作製方法と測定方法

サンプル作製方法

成形サンプルを6等分割（16mm幅）して、分割した各ブロックからY,Z各軸に垂直な面を切り出した。（X軸方向は、サンプルが薄いので、サンプル作製できなかった。）サンプルサイズ：外径φ10mm、厚さ1mm。

測定方法

成形品から切り出した各サンプルの表面をグラファイトでコーティングし、熱伝導率測定器（ULVAC社製：TC-7000 Laser Flash法）で、熱拡散率を測定し、熱伝導率を計算により求めた。（図3.3.2.1-2）。

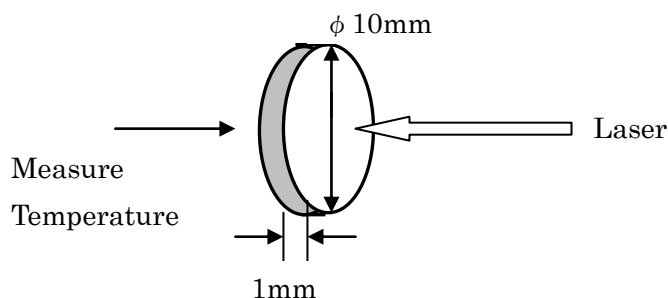


図 3.3.2.1-2 熱伝導率測定原理

測定結果

熱伝導率測定結果

各ZONEのY、Z方向の熱伝導率を測定して、それらの値の平均値を各サンプルの代表値とした。また、各数値を横軸にポロンナイトライド含有率を取り、縦軸に熱伝導率を測定し、グラフを作成した。（表3.3.2.1-5、図3.3.2.1-3）

表 3.3.2.1-5 熱伝導率測定結果

	サンプルC	サンプルD	サンプルE	サンプルF	サンプルG
熱伝導率	2.1	2.9	7.8	2.5	2.2

(W/m・K)

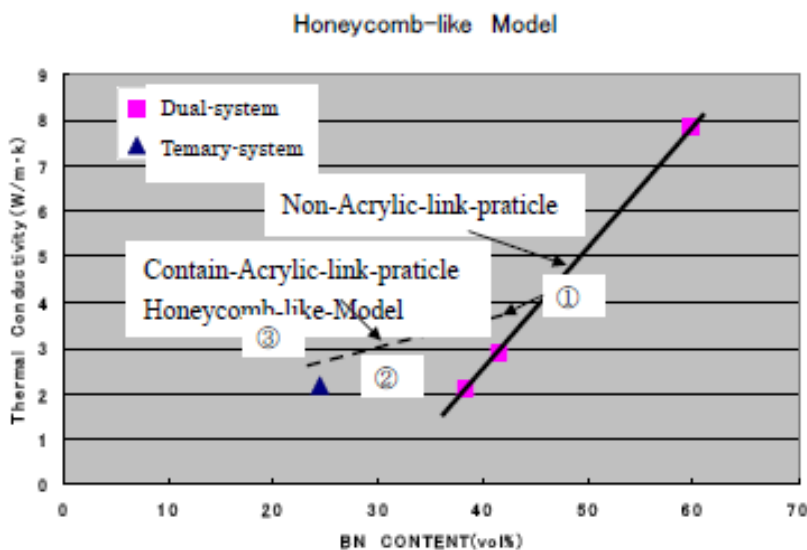


図 3.3.2.1-3 ハニカム状モデル構造（三元系）と標準構造（二元系）のボロンナイトライド含有率と熱伝導率の関係比較

アクリル架橋粒子を含有しない系（二元系）では、ボロンナイトライド含有量が 38.4vol% のときに、熱伝導率が 2.1W/mK であるのに対して、アクリル架橋粒子を含有した系（三元系・ハニカム状構造）では、ボロンナイトライド含有量が 24.5vol% と低充填量であるにもかかわらず、熱伝導率が 2.2W/mK となった。本現象は、三元系（ハニカム状構造）では、エポキシ樹脂層には熱伝導性フィラーは存在できるが、アクリル架橋粒子には存在できないため、フィラーが存在する部分の見かけの体積が二元系に比較して少なくなっている。このため熱伝導性フィラーの含有量が少ない領域でも熱伝導性フィラーの接触が始まり、同等の熱伝導率が観測されたと推察している（パーコレーション現象）。二元系材料でボロンナイトライド／エポキシ樹脂だけの場合、図 3.3.2.1-3 図 3.3.2.1-3 ハニカム状モデル構造（三元系）と標準構造（二元系）のボロンナイトライド含有率と熱伝導率の関係比較これらの結果から、ハニカム構造化することで、熱伝導フィラー充填が少なくても高充填と同等の熱伝導性能を達成できる可能性があることが示唆された。単純な並列モデルで計算すると、アクリル架橋粒子含有量と熱伝導率の関係は表 3.3.2.1-6 アクリル架橋粒子含有量と熱伝導率の関係ようになるが、実測値はやや高めに出ている。

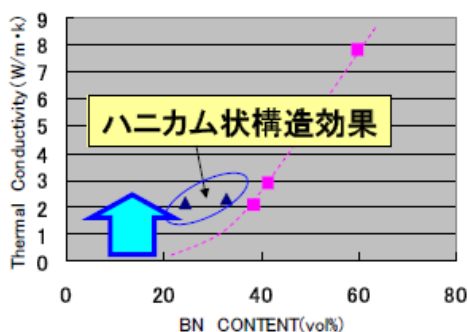
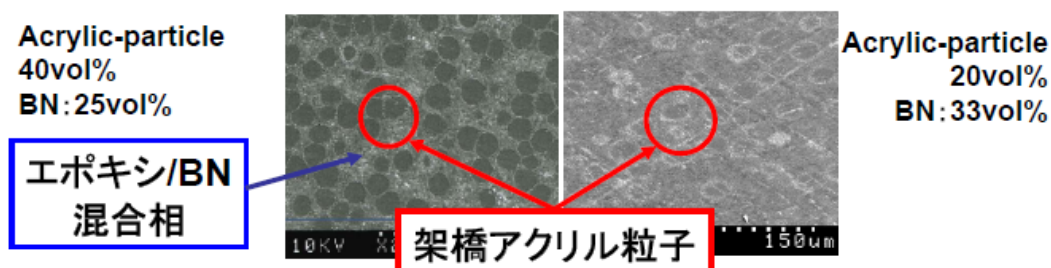
一方、アクリル架橋粒子 40vol% の配合は、ロール混練機のモーター負荷が高くなり、これ以上配合量を高くすることが出来なかった。高配合量（全体フィラー量：約 64vol% 以上）の検討には、材料の高流動化が課題であることが分かった。

表 3.3.2.1-6 アクリル架橋粒子含有量と熱伝導率の関係

	(W/m・K)		
アクリル架橋粒子含有量 (vol%)	0	20	40
熱伝導率理論値	2.9※1	2.3	1.8
熱伝導率実測値	2.9	2.5 ②点	2.2 ③点

※1 アクリル架橋粒子含有量 0 vol%は、実測値

形態観察



ハニカム状構造で、より少量で熱伝導率向上

図 3.3.2.1-4 アクリル架橋粒子 20vol% (図 3.3.2.1-3 中②の点)
アクリル架橋粒子 40vol% (図 3.3.2.1-3 中③の点)

ハニカム状モデル構造を、電顕写真で確認した。図 3.3.2.1-4 の右写真は、アクリル架橋粒子 20vol% 充填したサンプルの断面観察結果であり、図 3.3.2.1-4 の左写真は、アクリル架橋粒子 40vol% である。粒状に観察されているのが、アクリル架橋粒子で、その他の部分は、エポキシ樹脂に熱伝導性フィラーが含有した領域である。アクリル架橋粒子は、凝集することなく個々に分散しており、ハニカム状構造となっていることが判った。

また、図 3.3.2.1-5 にアクリル架橋粒子周辺部の拡大図を示す。皺のように観察されているのがエポキシ樹脂に含有しているボロンナイトライドの粒子で、流動方向に対して、アクリル架橋粒子の周りに沿って配向しているのが観察された。

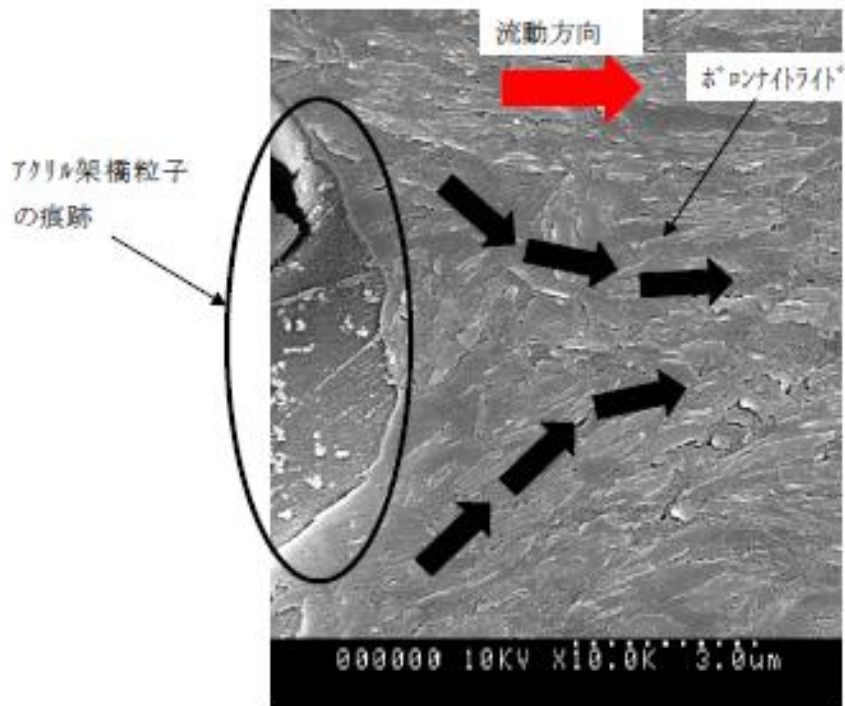


図 3.3.2.1-5 アクリル架橋粒子周辺の分散形態観察結果

3.3.2.2 熱伝導性パス形成の基礎検討

目的

熱伝導フィラーの配向を制御することで、熱伝導パスを効率的に形成することで熱伝導率を向上することができるかどうか検討する。

本検討は、検討の効率化を図るために、弊社の社内設備、及び熱可塑性樹脂を用いて、原理確認を行った。特に、製品形状・金型形状による配向制御について検討を行った。

検討経緯・内容

板状フィラーの配向特性

板状フィラーは、流動方向に対して、結晶面が平行になる性質を利用して、配向制御を行う。(図 3.3.2.2-1 参照)

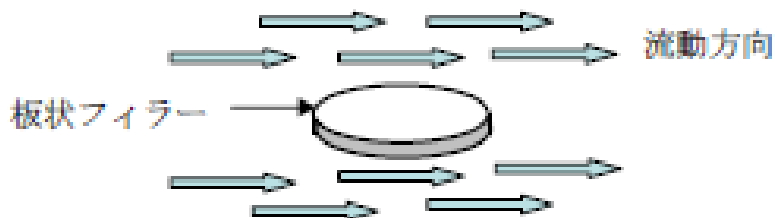


図 3.3.2.2-1 板状フィラーの配向制御

シート状成形品を成形したときに、その流動方向と垂直な方向の断面観察をすると、図 3.3.2.2-2 の様に同心円状に板状フィラーは並び、結晶面を流動方向に、平行になるように配列すると考えられる。実際図 3.3.2.2-3 のようにグラファイトをシート状に成形した場合

フィラーは同心円状に配向する。このような状態にグラファイトやボロンナイトライドのような板状フィラーが配向した場合、フィラー結晶面の方向に熱伝導性が高いため、シート両端部で特に厚み方向の熱伝導率が高くなると推測される（図 3.3.2.2-2 参照）。

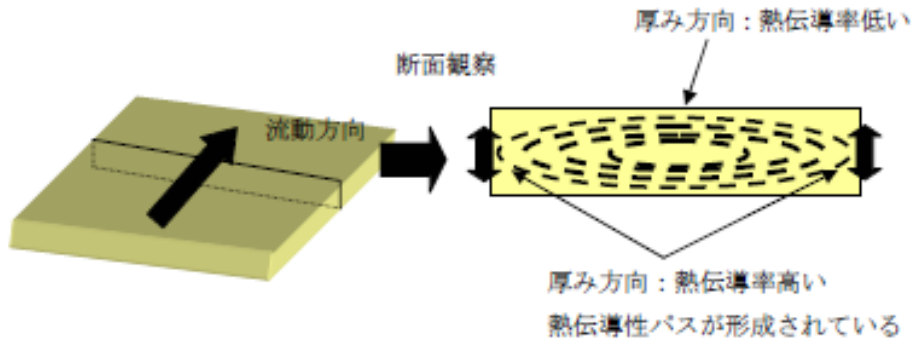


図 3.3.2.2-2 シート形状成形体内 板状フィラーの配向

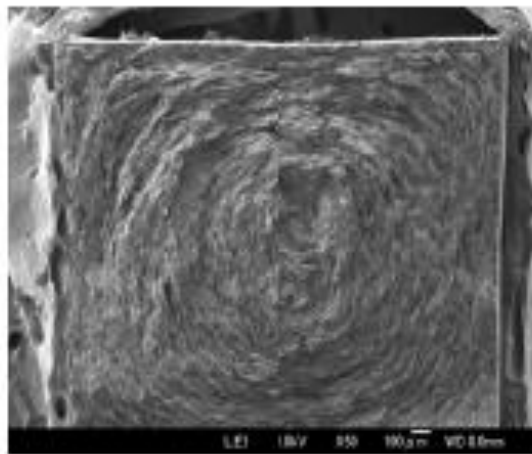


図 3.3.2.2-3 板状フィラー（グラファイト）の配向

このような性質を応用して棒状の成形体を幅方向に並べて行けば、厚み方向に熱伝導パスが数多く形成され、厚み方向の熱伝導率を高く出来る可能性がある。

（図 3.3.2.2-4 参照）

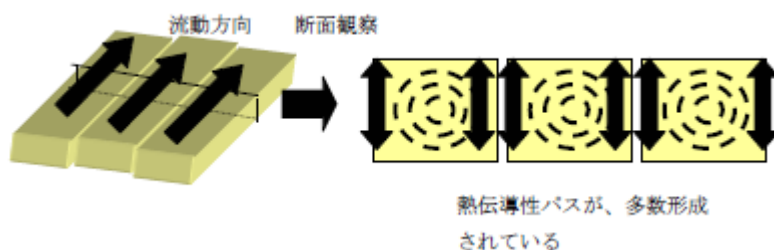


図 3.3.2.2-4 棒状成形体による熱伝導性パス形成 板状フィラー

また同様な考え方として、繊維状フィラーについても配向制御が可能と推測、繊維状フィラーの場合は、シート状成形体内部では、繊維が流動方向と垂直方向（TD 方向）に配向し、周囲は流動方向に配向する。（図 3.3.2.2-5 参照）

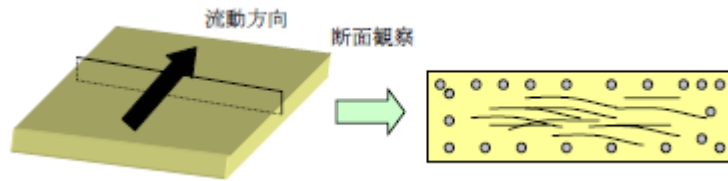


図 3.3.2.2-5 繊維状フィラーの配向

棒状の成形体であれば、内部の TD 方向に配向する繊維を流動方向に配向制御出来る可能性もある。(図 3.3.2.2-6 参照)

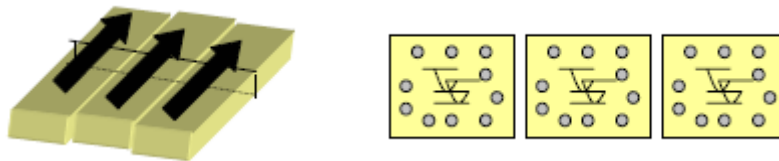


図 3.3.2.2-6 棒状成形体の配向

以上のような、各種形状フィラーの配向特性を利用して、成形体形状との組み合わせで、熱伝導性パスを制御する可能性について検討した。

検討材料

a.熱可塑性樹脂

ポリフェニレンサルファイド (PPS)

b.熱伝導フィラー

グラファイト (板状フィラー)

カーボンファイバー (繊維状フィラー)

c.市販品材料

混錬・成形方法

混錬機：PCM45 (池貝社製)

混錬温度：300～340℃

スクリー回転数：160rpm

吐出量：約 30kg/hr

成形機：アールグ A320D

成形温度：340～360℃

射出時間：0.5sec 以下

射出速度：50～100mm/sec

金型温度：120～140℃

検討内容

楕円形状 (スリット形状) の金型を使用して、図 3.3.2.2-7 のような楕円の成形体を成形する。この成形体は、スリットのピッチ寸法を変化させることが出来る ($P=1.2\text{mm}$ 、 0.8mm 、 0.5mm)。さらに得られた成形体をシート状成形体用金型にインサートして、二色成形を行い、図 3.3.2.2-7 右写真のようなシート状成形体を得た。

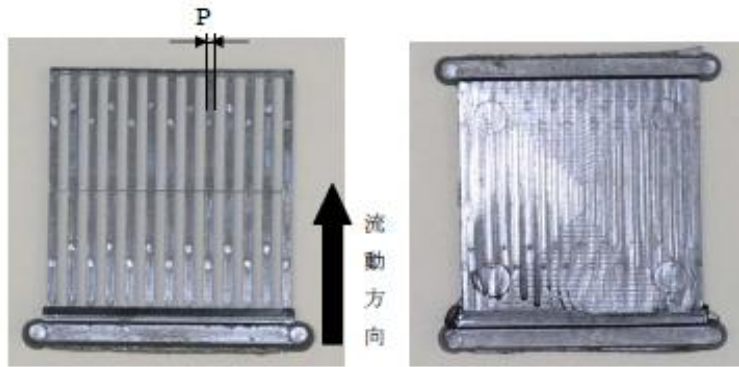


図 3.3.2.2-7 櫛型成形品（左）と二色成形サンプル（右）

上記、二色成形体より測定用サンプルを切り出し、熱伝導率を測定した。

流動方向：MD 方向

流動方向に垂直：TD 方向

厚み方向：T 方向

測定詳細は、ハニカム状構造による熱伝導性改善効果の確認に記載と同様。

また、比較品として上記二色成形体と同サイズのシート状成形体を用意し、同様に測定用サンプルを切り出し、熱伝導率を測定する。

検討結果

グラファイトを用いた検討

グラファイト（CP-B：日本黒鉛社製）を PPS（LC6G：大日本インキ社製）に 28vol%、48vol% 溶融混練にて配合し成形材料を得た。本材料を用いて、櫛型状成形品を成形し、その後二色成形を行い、シート状成形体を得た。同じ材料を用いて通常のシート状成形体を得た。

グラファイト 48vol% 含有 PPS 材料は、櫛型状成形品は、0.8mm 以下のピッチサイズでは流路が狭く、末端まで材料が流動せず、成形できなかった（図 3.3.2.2-8）。また、グラファイト 28vol% 含有 PPS は、ピッチサイズ 0.5mm は、同様の理由で成形できなかった。



図 3.3.2.2-8 流動不良例

得られた成形体から測定用サンプルを切出し、熱伝導率を測定した（図 3.3.2.2-9）。

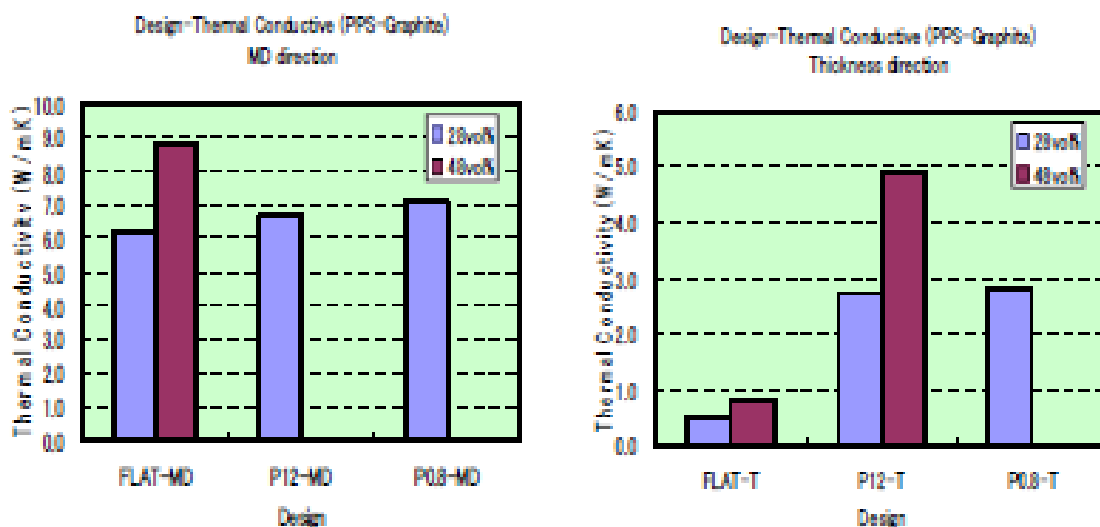


図 3.3.2.2-9 標準シート成形品と櫛型・二色成形品の熱伝導率比較

流動方向の熱伝導率は、標準シート成形体（FLAT-MD）、櫛型・二色成形体（P12-MD：ピッチ 1.2mm、P08-MD：ピッチ 0.8mm）ともほぼ同等であるが、厚み方向の熱伝導率は、標準シート成形体に対して、櫛型・二色成形体 P12-MD は、5 倍程度熱伝導率が改善している。一方、P08-MD は、P12-MD とほぼ同等の熱伝導率を示しており、この程度の範囲のピッチサイズ変化では、殆ど変わらないことが判った。

市販材料を使用した検討

市販材料である、NT787、NT783、G131（出光興産社製）を使用して、上記と同様の検討を行った。NT787、NT783 はグラファイト、G131 はボロンナイトライドを含有しているため、同様の効果が得られた（図 3.3.2.2-10）。

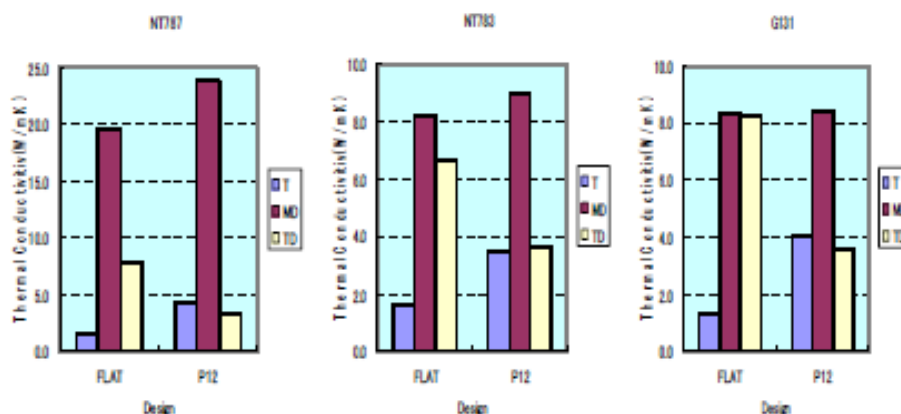


図 3.3.2.2-10 標準シート成形体と櫛型・二色成形体の熱伝導率比較
厚み：T、流動：MD、流動垂直：TD 方向比較
FLAT：標準シート、P12：櫛型・二色 1.2mm ピッチ

いずれの材料においても、厚み (T)、流動 (MD) 方向に熱伝導率が改善された。
 ただし、流動垂直 (TD) 方向は、熱伝導率が減少した。これは、流動垂直 (TD) 方向に配向していた熱伝導ファイラーが、流動方向に配向したためと考えられる。
 各方向の熱伝導率を、各方向のベクトルとして、これらを合成したベクトルは、成形体全体の熱伝導率と考えられる。(図 3.3.2.2-11)

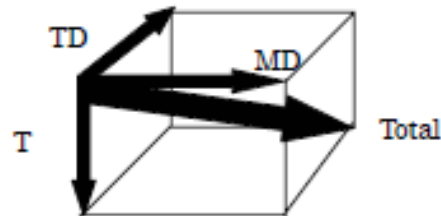


図 3.3.2.2-11 各方向の熱伝導率と全体の熱伝導率

標準シート成形体と楕型・二色成形体の全体の熱伝導率を計算すると図 3.3.2.2-12 のようになり、材料によっては多少の改善・劣化は見られるが、殆ど変化は無い。

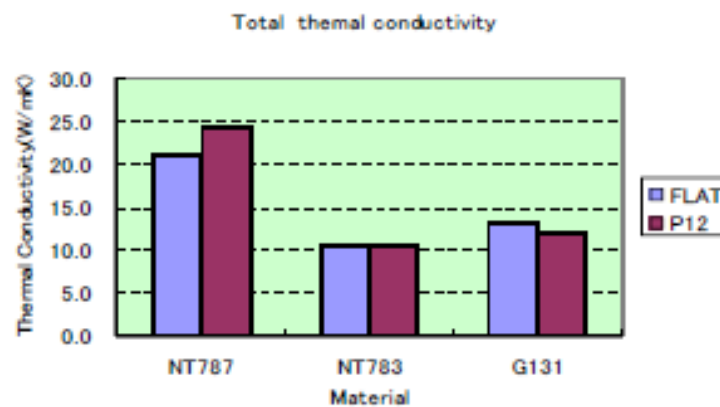


図 3.3.2.2-12 標準シート成形体と楕型・二色成形体の全体熱伝導率比較

繊維状ファイラーを用いた検討

繊維状ファイラーとしてカーボンファイバーを使用した。カーボンファイバーは、K223HG (PICH 系：三菱樹脂社製) を使用し、先に述べたと同様に、配合、成形、測定を行った。測定した結果、厚み方向、流動方向に熱伝導率がやや改善される傾向が見られたが、板状ファイラーの厚み方向改善効果のような大幅な改善は見られなかった (図 3.3.2.2-13)。

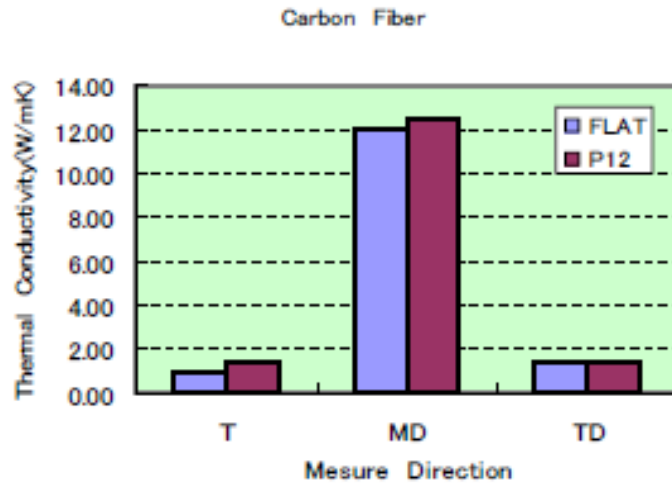


図 3.3.2.2-13 標準シート成形体と櫛型・二色成形体の熱伝導率比較

低粘度 PPS を使用し、櫛型・二色成形体のピッチ効果確認

PPS 樹脂としてより低粘度である H1G（大日本インキ社製）を使用し、グラファイト GP-B（日本黒鉛社製）を配合し、櫛型・二色成形体 0.5mm ピッチ品も成形可能となるか検討した。1.2mm、0.8mm、0.5mm のすべてのピッチ形状が成形できた。これらの、サンプルの熱伝導率を測定したところ、ピッチ形が細くなるほど、厚み方向の熱伝導率が改善されていくことが判った。ピッチを細かくすること、すなわち厚み方向の熱伝導パスを増加させることで、厚み方向の熱伝導率も増加することが確認された（図 3.3.2.2-14）。

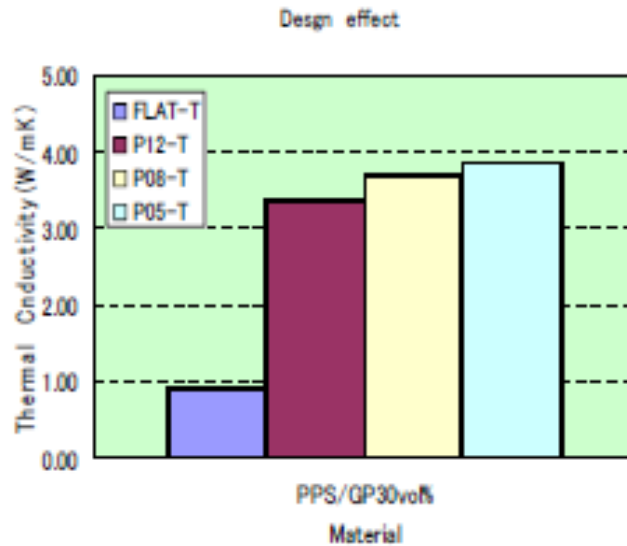


図 3.3.2.2-14 櫛型・二色成形体 ピッチ形状効果

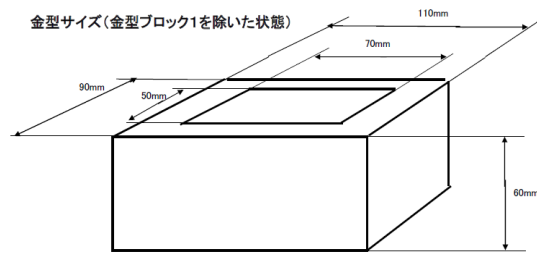


図 3.3.2.3-2 金型寸法

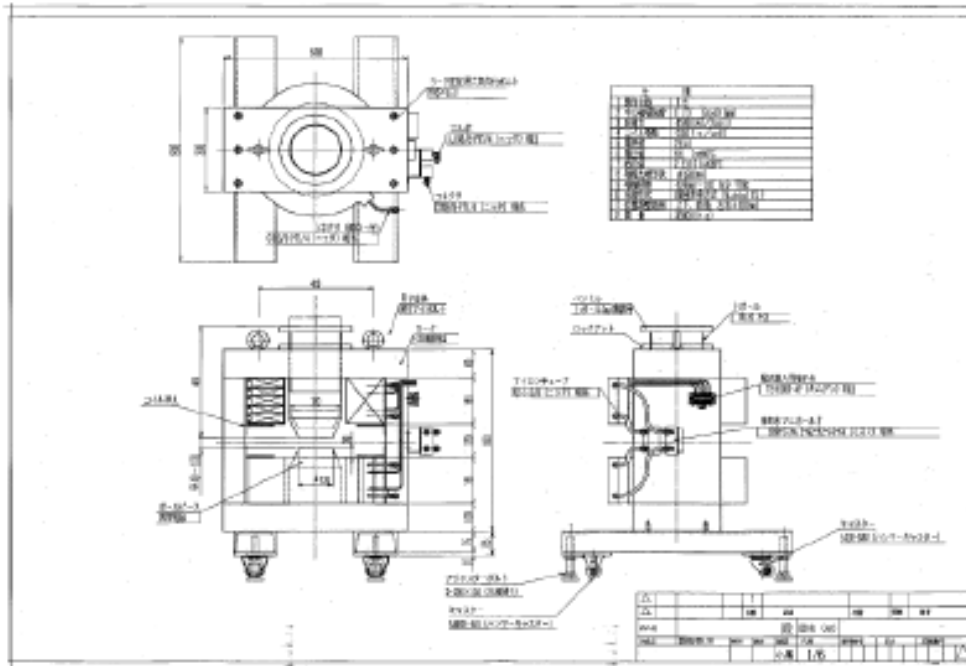


図 3.3.2.3-3 磁場発生装置 図面



図 3.3.2.3-4 磁場発生装置

磁場発生装置の仕様確認

磁場発生装置の磁場測定を実施して、金型設置有無にかかわらず 1T (GAP40mm) 以上の磁場が発生し、バラツキも変動係数 5%以内に収まっていることを確認した。本装置を関西大学に設置し、液晶エポキシ樹脂の磁場配向実験を行った。

メチル分岐含有ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の磁場配向制御

硬化方法

(3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化)

DGETP-Me 2.0g (5.2×10⁻³mol) を 220°Cに設定したホットプレート上で完全に熔融させた。これを 240、170、120°Cに設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め熔融させた化学当量の DDM 0.52g (2.6×10⁻³mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240°C、170°C、120°Cの恒温槽中で 10 分間硬化させた。

(磁場印加条件下における 3-メチルターフェニル DGE/DDM 硬化)

DGETP-Me 2.0g (5.2×10⁻³mol) を 220°Cに設定したホットプレート上で完全に熔融させた。これを 240、200、170°Cに設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め熔融させた化学当量の DDM 0.52g (2.6×10⁻³mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240、170、120°Cに設定した磁場印加装置内で 5 分間硬化させた。また、磁場強度が 1T となるように設定した。

分析条件

(偏光顕微鏡観察)

相構造の観察は偏光顕微鏡 (BH-2、OLYMPUS(株)製) を用いて行った。モノマーの液晶性の検討には、ホットステージ (TPC-2000、ULVAC(株)製) を用いた。観察条件は、倍率 200 倍 (接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 20 倍) もしくは 100 倍 (接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 10 倍)、昇温速度 5°C/min とした。硬化物の相構造の観察では硬化物を約 40μm に研磨し、観察サンプルとした。

(X 線回折測定)

硬化物の相構造の確認は X 線回折測定により行った。測定には、X 線回折装置 (NANO-Viewer MicroMax-007HF、Rigaku(株)製) 及びイメージングプレート (R-AXIS IV、Rigaku(株)製) を用いた。測定試料は厚さ 2.2mm とし、Cu (ka, λ=1.54Å) ターゲットを用い、管電流 40mA、管電圧 30kV、測定範囲 2θ=0~25°、照射時間 5min とした。なお、磁場印加系の X 線入射方向は磁場印加方向と垂直とした。

(熱拡散率測定)

硬化物の熱拡散率はレーザーフラッシュ法により測定した。サンプルサイズは直径 10mm、厚み 500μm とした。レーザー照射に伴う露光漏れをなくすため、両面にカーボンスプレー (グラファイトコート、日本船舶(有)) を噴霧し、室温で乾燥させた。熱拡散率測定にはレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC-7000 ULVAC-RIKO(株)製) を用いた。測定条件はレーザー照射波長 694.3nm、パルス幅 1ms、常温測定とした。また、磁場印加系の測定方向は、磁場印加方向と平行に測定を行った。熱拡散率は以下の式を用いて求めた。

$$\alpha = 0.1388 \cdot l^2/t_{1/2}$$

$$\alpha : \text{熱拡散率 (cm}^2/\text{s)}$$

$t_{1/2}$: 試料表面の温度変化が半分に至るまでの時間 (ハーフタイム) (ms)

l : 試料厚み (mm)

(熱伝導率の算出)

熱伝導率は、熱拡散率、比熱容量及び密度の積から算出した。

磁場印加による硬化物の配列構造の変化

それぞれの硬化条件で調製した硬化物の相構造について検討するため、XRD 測定を行った。その結果、240°C硬化系においては、ラウエ像は均一なデバイ環を示し、回折パターンは $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードなピークのみが観察された。さらに、方位角方向の測定ではピークが観察されなかった。これらのことから、240°C硬化系では、等方相硬化物が得られ、磁場印加の影響を受けていないと考えられる。これに対し、170°C、120°C硬化系においては、不均一なデバイ環の分布が観察された。特に 120°C硬化系では、低角度においてスメクチック相に起因するピークが観察された。これらのことから、170°C、120°C硬化系では、磁場印加方向と平行にメソゲン基が配列したネマチック相、または、スメクチック相のモノドメイン構造を形成した硬化物が得られたと考えられる (図 3.3.2.3-5)。

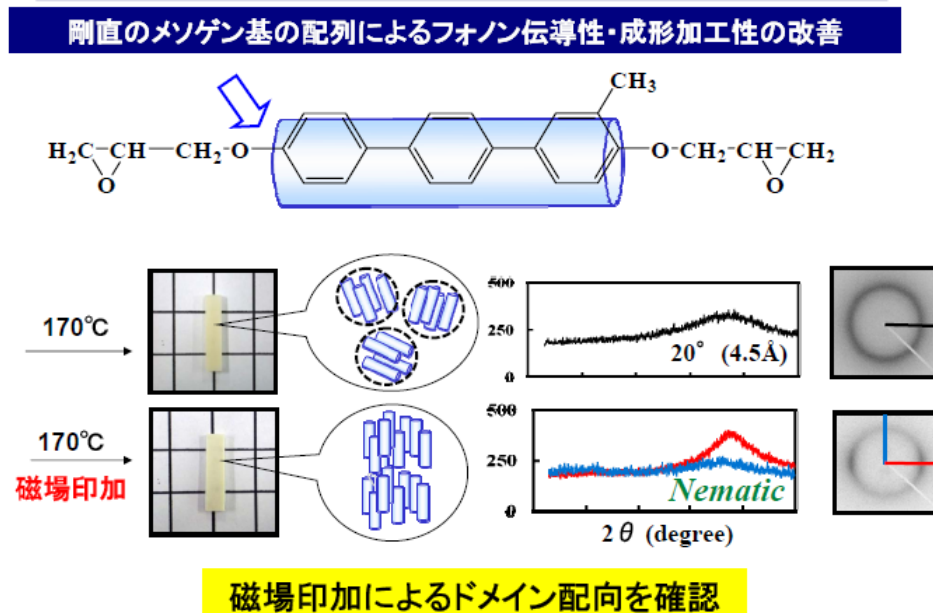


図 3.3.2.3-5 ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の磁場中での配向硬化

また、方位角方向測定から配向度を算出した結果、170°C硬化系では 0.75、120°C硬化系では 0.55 となった。得られた硬化物の熱伝導率の測定を行い、ポリドメイン、モノドメイン構造の違いが与える影響について検討した。磁場印加なしの系では、等方相硬化物に比べ、ネマチック相、スメクチック相硬化物が僅かに高い値を示した。これは、ドメインを形成することで、熱の伝達経路が形成されたため、熱拡散率が向上したものと考えられる。一方、磁場印加系では、ネマチック・スメクチック相の順にメソゲン基の配列性が向上するのに伴い、高い熱伝導率を示した。モノドメイン構造を形成することで、ドメイン形成及びメソゲン基の配列性の影響が顕著に現れたものと考えられる。また、マクロに異方性を持つモノドメイン硬化物では分子鎖が一方向に配列することで、熱伝導経路が形成されたことで、より高い熱伝導性を示したと考えられる (図 3.3.2.3-6)。

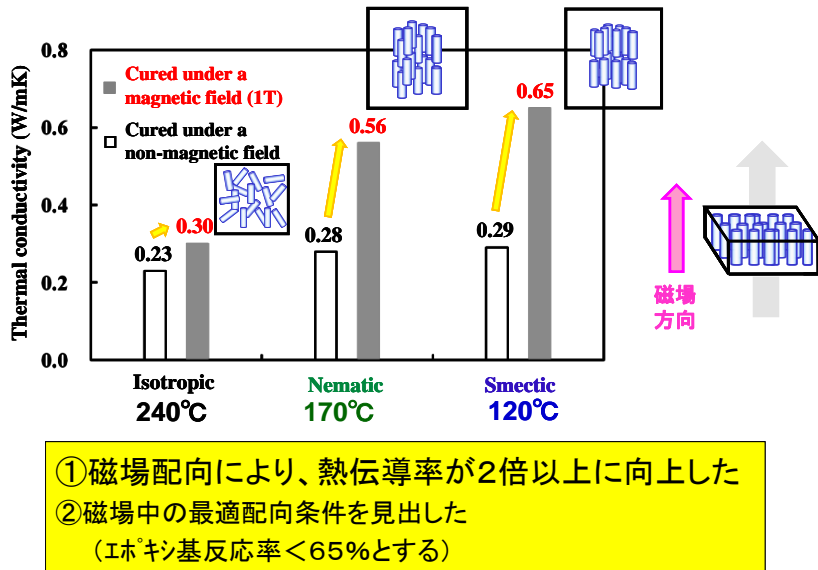


図 3.3.2.3-6 ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の磁場配向硬化による熱伝導率の改善

3.3.2.4 成果まとめ

a. ハニカム状構造による熱伝導性改善効果の確認

アクリル架橋粒子を含有させて、ハニカム状構造モデル（三元系）を作製し、標準構造（二元系）と熱伝導特性を比較した。同じ熱伝導率を発現するのに、ハニカム状構造の方が、熱伝導フィラー含有量を少なくすることができることがわかった。

形態観察からアクリル架橋粒子は凝集することなく分散し、ハニカム状構造を形成していることが確認された。ハニカム状モデル構造により、熱伝導フィラー含有量を低減化できる可能性がある。これは、熱伝導フィラーのパーコレーションを低濃度で実現させることによるが、中間目標である 20W/m・K 以上の高熱伝導率を実現するためには、熱伝導フィラーの含有率をさらに上げる必要がある。

b. 熱伝導パス形成基礎検討

楕型・二色成形体で、流路を細くすることで、熱伝導フィラーの配向を制御することができ、板状形状を持つフィラーでは、厚み方向に大幅に熱伝導率を改善できることが判った。一方、成形体 TOTAL の熱伝導率は、形状が変わってもほぼ同じであり、形状による配向制御は、熱伝導率の方向性を制御する効果はあるが、TOTAL の熱伝導率を大きく改善するものではない。繊維状フィラーでは、熱伝導率の大幅な改善効果は見られなかったが、改善の傾向が見られ、ピッチを細かくすることでより改善の可能性があると考えられる。

c. 磁場発生装置の製作

磁場発生装置の設計・作製を行った。磁場測定を行い、設計仕様通りであることを確認した。本装置を関西大学に設置し、液晶エポキシ樹脂の磁場配向実験を行った。ターフェニル型液晶エポキシ樹脂の磁場中での硬化条件検討により、液晶ドメインの高配向化が可能であり、磁場配向しない場合と比較して約 2 倍の熱伝導率改善を達成した。

3.4 ④材料設計に資する統合評価・支援技術開発

3.4.1 超ハイブリッド材料における熱物性計測法の開発（産総研）

達成状況

本サブテーマでは、超ハイブリッド材料に適用可能な熱物性評価技術を開発するとともにプロジェクト内の各ステージにおける開発材料の評価を行った。中間評価までにおいては、まずプロジェクトに必要となる各種熱物性計測手法を調査し、調査結果を基に技術開発を進めた。超ハイブリッド材料に適合させるために熱物性顕微鏡の高度化を実施し、樹脂相当の低熱浸透率から金属相当の高熱浸透率までの材料の定量的評価を可能にした。多数のナノ粒子薄膜サンプルやフィラー被覆繊維の熱物性評価を実施し、評価データとしては高熱伝導性が得られなかったが、正しい評価結果を開発パートへと直ちに提供することで開発方針の転換と評価結果が役立てられた。

中間評価以後は、プロジェクトのフィラー利用方針の転換に沿って、単一フィラー粒子の熱拡散率測定技術の開発、超ハイブリッド材料の熱物性分布評価、熱物性分布構造を基にした熱伝導シミュレーションによる熱伝導機構の考察、成形された超ハイブリッド材料の熱拡散率異方性評価など、各種材料スケールに合わせた測定技術開発と実材料の評価を実施するとともに、統合処理パートには産総研の保有する熱物性データベースプログラムを提供し、プロジェクト内のデータ統合処理に貢献した。

3.4.1.1 材料設計に資する総合評価・支援技術開発全体概要

本サブテーマにおいて開発・利用する計測技術と開発材料との関係を図 3.4-1.1.1 に示す。本体のプロジェクトではナノ（マイクロ）のフィラー粒子の開発、フィラー粒子を構造化したもの（図では配列膜や円筒形構造）およびこれらを樹脂中に構造化したハイブリッド材料まで各スケールに対応する熱物性評価技術を開発する。また三菱化学㈱グループが実施する材料開発から得られた各種材料の熱物性計測、評価結果を三菱化学㈱グループにフィードバックし、これらの情報が収集、解析、統合処理されることにより相反機能発現に関わる知識の体系化および高熱伝導材料の設計手法確立に寄与する。

●超ハイブリッド材料における熱物性計測法の開発

<事業概要>

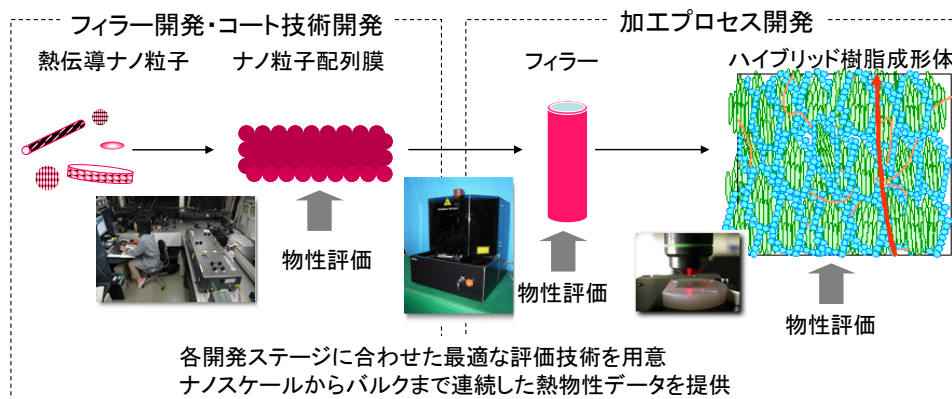


図 3.4.1.1-1 開発・利用計測技術と開発材料との関連

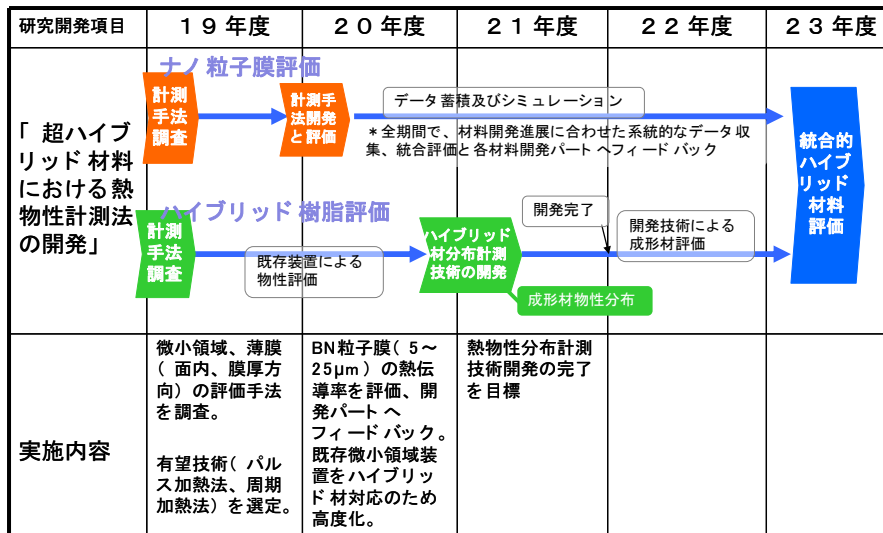


図 3.4.1.1-2 本サブテーマの年次展開

本サブテーマの年次計画を図 3.4.1.1-2 に示す。初年度はプロジェクトにおいて必要となる計測技術の調査を実施し、20年度より計測技術の開発と評価を開始した。ここでは、材料開発に対して評価技術側の遅延をなくすため、既存の計測装置を流用または改良して用いることとした。中間評価までの研究内容は以下の通りである。

- ・ 必要な計測技術の調査
- ・ ナノ粒子配列膜の熱物性評価
- ・ ナノ粒子と繊維複合材料の熱物性評価
- ・ 熱物性顕微鏡の改良研究

中間評価の結論に基づいて、プロジェクトのフィルター利用戦略の大筋が決定し当初のナノ粒子フィルターから大径フィルター粒子（数 10～数 100 μm ）を利用することとなった。21年度からは、大径フィルターを用いた各種の開発材料の評価を本格化した。

- ・ フィラー粒子単体の熱拡散率評価技術の開発
- ・ 同試作材料に対する熱物性分布測定（熱物性顕微鏡による）と分布構造データを用いた熱伝導シミュレーションによる考察
- ・ ハイブリッド材料の試作材料に対するバルク熱物性の異方性評価

以下の報告では、中間評価前と評価後の研究内容に分けて説明を行う。

3.4.1.2 中間評価までの研究内容

3.4.1.2.1 ハイブリッド材料評価のための微小領域および薄膜の熱物性測定法の調査

産業技術総合研究所では各段階における材料の熱伝導性評価を担当し、それぞれの段階に対して最適な計測評価手法を用いて材料評価を進めるが、評価開始に先立ち計測技術の調査と検討を行う。ナノ粒子を配列した薄膜構造は、高熱伝導性を確保するための基準材料であり、定量的な熱物性評価技術が必要である。一方、ハイブリッド化後の材料評価については、微小領域の熱物性計測技術とバルクの熱物性技術の両面からの評価が必要となる。

3.4.1.2.1.1 薄膜の評価技術調査

薄膜の評価技術は、熱伝導パスの基礎単位となる無機ナノ粒子を配列させた薄膜構造の評価に用いられる。このナノ粒子薄膜は、材料全体の高熱伝導性を確保する基準となるため定量的な熱物性評価が必須である。ナノ粒子薄膜の概要はおおよそ下記と想定される。

＜ナノ粒子薄膜の概要＞

- ・ 出発材料：ナノ粒子
- ・ 物質：窒化ホウ素（BN）
- ・ 熱伝導率参考値：390W/mK（バルク）
- ・ 粒子径：50nm 前後
- ・ 膜厚：最小 1 μ m
- ・ 電気伝導性：なし

物質としては、BN 以外の高熱伝導性を有する無機物質も想定される。いずれにしても熱伝導性評価の観点からは、薄膜形成後の評価が重要である。したがって、評価対象を 1 μ m 前後の厚さの高熱伝導性薄膜と考え評価手法の調査をおこなう。

a. 3ω 法 (2ω 法)¹⁾

3ω 法は、図 3.4.1.2.1.1-1 のように測定対象の非導電性薄膜の表面に金属細線パターンを形成し、角周波数 ω ($=2\pi f$, f は周波数) の電流を流してジュール加熱した際の細線の温度変化 (交流温度) を測定して熱伝導率を求める手法である。

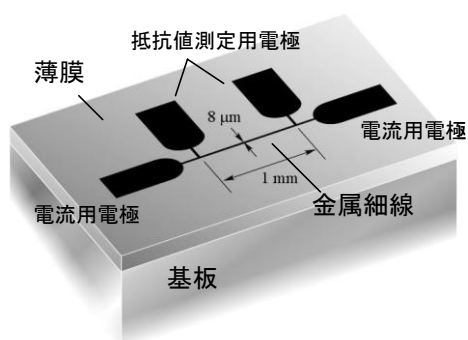


図 3.4.1.2.1.1-1 3ω 法の原理図

ここで、細線はヒータであるとともに抵抗の温度係数を用いた温度センサーを兼ねている。細線へ加えた角周波数 ω の交流電流によるジュール熱は角周波数 2ω で振動することから、細線温度の上昇に依存して細線の抵抗値も角周波数 2ω で変化する。このときの電圧の振動は角周波数 ω の交流電流と角周波数 2ω の抵抗成分の積で表せるので 3ω の成分が含まれる。薄膜の熱伝導率はこの 3ω の交流電圧振幅から算出する。基板のみの場合と薄膜を基板に作製した場合の 2 通りについて、細線の交流温度をそれぞれ ΔT_s 、 ΔT_{s+f} とすると、薄膜の熱伝導率 λ_f は以下で表される。

$$\lambda_f = \frac{Pd_f}{2b\{\Delta T_{s+f} - \Delta T_s\}} \quad (3.4.1.2.1.1-1)$$

ここで P は細線に印加される単位長さあたりの電力、 d_f は薄膜の厚さ、 $2b$ は細線の幅である。それぞれの交流温度は、電圧変動の角周波数 3ω 成分の振幅 $V_{3\omega}$ を求めることで以下のように表すことができる。

$$\Delta T = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha I_0 R_0} \quad (3.4.1.2.1.1-2)$$

ここで I_0 は交流電流の振幅、 R_0 は基準温度における細線の抵抗値、 α は細線の抵抗の温度係数である。本測定は非導電性薄膜に対して有効な方法であり、NIST の Feldmann らによって執り行われた Si 基板上的 SiO_2 薄膜の熱伝導率測定ラウンドロビンテストの結果（1997 年の米国熱物性会議において発表）を踏まえて ISO/TTA4:2002(E)²⁾ が作成された。しかしながら、標準規格として確立するに至らず、推奨測定法を提案するにとどまっている。本測定手法のナノ粒子薄膜の評価法としての適応判断について表 3.4.1.2.1.1-1 に示す。

表 3.4.1.2.1.1-1 3 ω 法の適応判断		
項目	詳細	BN 粒子膜を想定した判定
測定物性	熱伝導率	○
熱物性の評価方向	膜厚方向	△（熱伝導パスは薄膜面内方向）
測定対象の注意点①	電気伝導性を有しない薄膜	○
測定対象の注意点②	低熱伝導性の薄膜（ SiO_2 や Lowk など）	×
基板の制限	あり Si 基板	△
特記事項	東レリサーチセンター ³⁾ にて依頼試験実施されており、国内での実績多数。 試験片加工に時間と費用がかかり、多数の評価は困難。	
総合判定	測定対象が低熱伝導の薄膜に限られる。	×

なお、近年アルバック理工社から 3ω 法を簡便にした 2ω 法が開発された。本測定法は基本的に 3ω 法と類似であり適応性については、上記表 3.4.1.2.1.1-1 にならうものとする。

b. スキャニング・レーザー加熱 AC 法^{4, 5)}

図 3.4.1.2.1.1-2 のように、無限の長さかつ厚さが無視し得る短冊状薄板を、帯状のレーザー光により周波数 f で周期的に加熱する。熱流は薄板を一次元的に伝播し、加熱位置からある距離 X だけ離れた場所の温度を熱電対で測定する。ここで、 k_a を温度応答の振幅成分の距離 X に対する対数減衰率、 k_p を同じく位相の変化率とすると試料面方向の熱拡散率 κ は (3.4.1.2.1.1-3) 式の関係で表される。ここで、 l は熱拡散長である。

$$l = \sqrt{\frac{\pi f}{\kappa}} = \sqrt{k_a k_p} \quad (3.4.1.2.1.1-3)$$

薄膜を測定する場合には、薄板の半面のみ成膜した試料を用意する。成膜領域と非成膜領域の見かけの熱拡散率をそれぞれ κ_f および κ_s とすると薄膜の熱伝導率は次の関係で求まる。

$$\lambda_f = a_s C_s \left\{ \frac{C_f}{C_s} + \left(1 + \frac{d_s}{d_f} \right) \left(\frac{\kappa_f}{\kappa_s} - 1 \right) \right\} \quad (3.4.1.2.1.1-4)$$

ここで、 C_s 、 C_f は基板と薄膜の体積あたりの比熱容量、 d_s 、 d_f は基板と薄膜の厚さである。本測定法は、面内方向の熱拡散率を測定することを特徴とする。基本的には薄板またはフィルム状の試料を対象とするものであり、薄膜を測定する場合には専用のガラス基板上に成膜することが必要である。表 3.4.1.2.1.1-2 に本測定法の適応判断について示す。

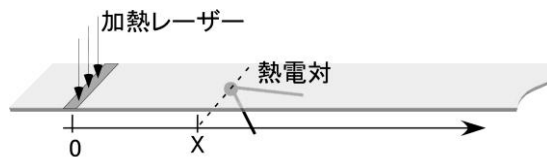


図 3.4.1.2.1.1-2 スキャニング・レーザー加熱 AC 法の原理

表 3.4.1.2.1.1-2 スキャニング・レーザー加熱 AC 法の適応判断		
項目	詳細	BN 粒子膜を想定した判定
測定物性	熱拡散率	○
熱物性の評価方向	面内方向	○ (熱伝導パスは薄膜面内方向)
測定対象の注意点	高熱伝導性の薄膜	○
基板の制限	あり 専用のマイクロシートガラス	△
特記事項	加熱位置と測温位置が離れているので、広い面積に均質な薄膜が作製されていることが必要。	△
総合判定	アルバック理工にて依頼試験受け付け。基板との比較測定であるため、検出感度がどのくらいであるかは未定。	△

c. パルス加熱サーモリフレクタンス法 (ピコ秒、ナノ秒サーモリフレクタンス法^{6, 7)})

薄膜を超短パルスレーザーで瞬間的に加熱し、温度変化を別の測温パルス光のサーモリフレクタンス効果により測定する。薄膜内での熱拡散現象をそのまま測定するため、基板の影響を受けにくい。装置のセットアップは図 3.4.1.2.1.1-3 に示すように、加熱光と測温光を同一箇所照射して加熱後の温度減少を解析する表面加熱・表面測温型^{8, 9)}と、加熱光を基板側から透過させて薄膜の裏面を加熱し、薄膜表面の温度上昇を測定する裏面加熱表面測温型がある。過渡温度は、測温パルス光と加熱パルス光間の遅延を制御することで測定されるが、これはどちらかのパルス光の光路長さを可変とすればよい。表面加熱表面測温型サーモリフレクタンス法は米国で盛んであり、Maris、Cahill らのグループにより GaAs/AlAs 超格子薄膜¹⁰⁾、GaN 薄膜¹¹⁾、Low k 膜¹²⁾、光記録膜¹³⁾などの測定がなされている。一方、裏面加熱表面測温型は産総研で開発された手法で、幾何学的配置がバルク材料の熱拡散率標準測定法のレーザーフラッシュ法と同一であることから、膜厚を代表長さとする熱拡散の特性時間と膜厚を用いて薄膜の熱拡散率を定量的に算出することができる^{14, 15)}。現在、本手法による膜厚 100nm 前後の金属薄膜における熱拡散時間の標準供給が産業技術総合研究所からなされており^{④-1) -16)}、加えて先端分野の薄膜材料^{17, 18)}評価に供されている。

本測定法は、金属のサーモリフレクタンス現象を利用するため無機薄膜をそのまま測定することができない。無機薄膜を測定する場合には、通常金属膜により対象とする薄膜をサンドイッチし、3層膜構造の解析を行う¹⁹⁾。

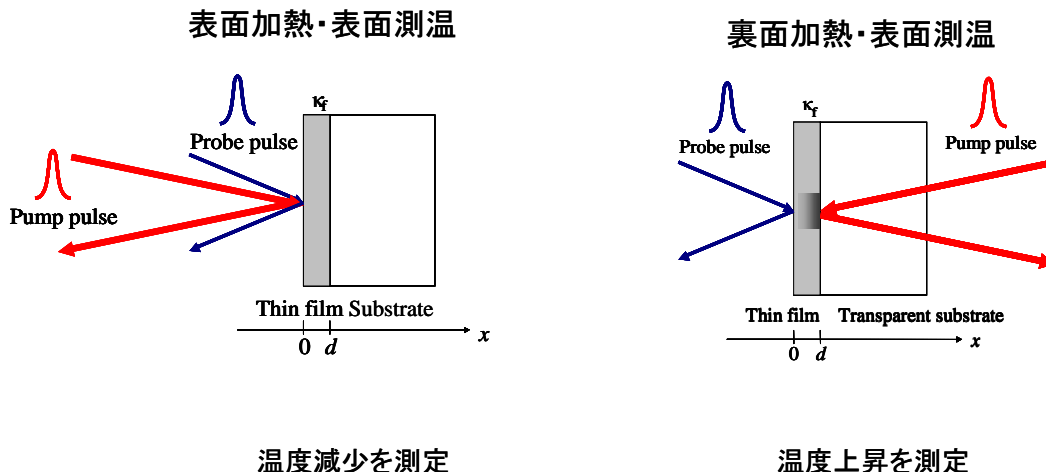


図 3.4.1.2.1.1-3 パルス加熱サーモリフレクタンス法の原理図

表 3.4.1.2.1.1-3 パルス加熱サーモリフレクタンス法の適応判断		
項目	詳細	BN 粒子膜を想定した判定
測定物性	熱拡散率	○
熱物性の評価方向	膜厚方向	△ (熱伝導パスは薄膜面内方向)
測定対象の注意点	金属薄膜。金属以外の材料の場合は、金属反射層による3層構造を作成する。	△ (実質的に材料による制限はない)
基板の制限	裏面加熱・表面測温型の場合には透明な基板。表面加熱・表面測温型は基板を選ばない。	○
特記事項	膜厚範囲は 100nm～数 μm まで広範。唯一の絶対測定法である。	○
総合判定	産総研において、膜厚により複数の計測装置がある。熱伝導性による制限がない。	△

3.4.1.2.1.2 微小領域の評価技術調査

微小領域の熱物性は、ナノ粒子をハイブリッド化した有機粒子や最終的な有機材料の熱物性の分布状況の評価に対して必要となる。各種の微小領域計測技術が存在するが、本プロジェクトにおける適応性としては、有機材料中の数 μm の高熱伝導領域の評価に用いることができるかが判断材料となる。

微小領域の熱物性を評価するためには基本的に領域に対応したプローブ（温度センサー）が必要となる。図 3.4.1.2.1.2-1 に、現在微小領域計測技術で用いられているプローブの概要を説明する。熱電対や放射温度計はもっとも簡便に温度計測ができるが、計測領域のスケールとしては mm が一般的である。1mm 以下の領域の温度（または温度変化）をスポット的に測定するには、光を温度プローブに用いることが行われる。このとき、温度検知の物理的原理としては物質のサーモリフレクタンス現象や、試料近傍の空気層の屈折率変化が利用される。光源としてはビームの指向性の高いレーザーが一般的である。光を利用したプローブでは光学的に集光が可能である $1\mu\text{m}$ 前後が限界である。それよりも小さい領域においては、AFM プローブに温度センサーを組み合わせたものや近接場光をプローブにした手法が開発されている。以下、各測定技術について報告する。

「応答」を測定するものは温度センサー。



微小領域の測定には、「微小なプローブ」が必要！

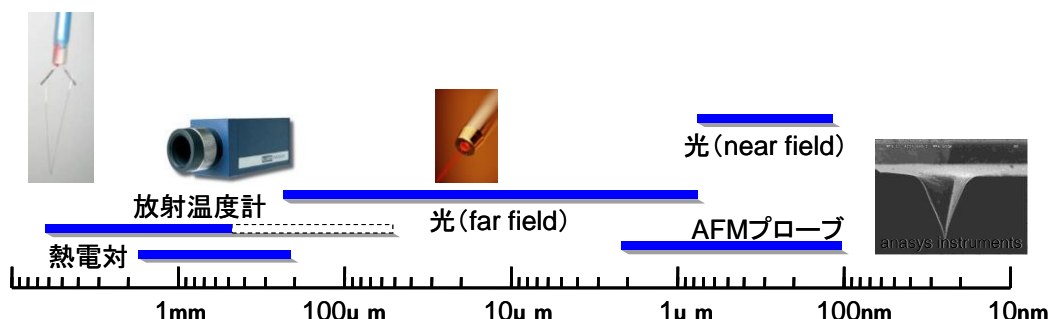


図 3.4.1.2.1.2-1 微小領域に用いられる温度測定プローブの種類

a. 熱物性顕微鏡

本測定法はレーザー光をプローブに用いて顕微鏡光学系により微小領域に焦点を絞ることで微細な熱物性の分布を測定する手法である。温度の検知はサーモリフレクタンス法により行い、そのため対象とする材料表面に金属の反射膜を施して測定する。被測定物に金属薄膜が施された図 3.4.1.2.1.2-2 のようなモデルを考える。 κ_f 、 b_f 、 d および b_s はそれぞれ、金属薄膜の熱拡散率、熱浸透率、膜厚および被測定物の熱浸透率である。表面に角周波数が ω である正弦変調を受けた加熱光を照射すると、表面の温度応答は加熱光に対しある位相遅れを伴った周期的な応答を示す。

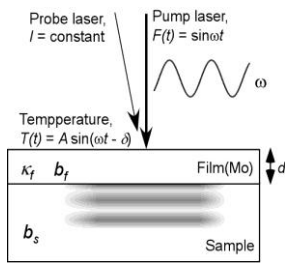


図 3.4.1.2.1.2-2 熱物性顕微鏡の原理図

周期加熱 $F(t)$ は次式により与えられるとする。

$$F(t) = \sin \omega t \quad (3.4.1.2.1.2-1)$$

ここで、1 次元的な熱拡散を仮定した場合、表面温度応答 $T(t)$ は以下のように表わされる。²⁰⁾

$$T(t) = A \sin(\omega t - \delta) \quad (3.4.1.2.1.2-2)$$

$$\delta = \frac{3}{4}\pi + \arctan \left(\frac{\cos^2 \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}}}{\cos^2 \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}}} \times \frac{\left(\tanh \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}} + \beta \right) \left(\tanh \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}} + \beta^{-1} \right)}{(\beta - \beta^{-1}) \tan^2 \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}}} \right) \quad (3.4.1.2.1.2-3)$$

$$\tau_f = d^2 / \kappa_f \quad (3.4.1.2.1.2-4)$$

$$\beta = b_s / b_f \quad (3.4.1.2.1.2-5)$$

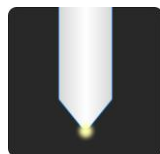
ここで、 δ は周期加熱に対する表面温度応答の位相遅れを表す。温度波の位相は、加熱部に強度一定の検出光を照射し、金属薄膜の反射率変化を測定することで求めることができる。したがって、金属薄膜の膜厚および熱物性値が既知であれば、位相遅れ δ から被測定物の熱浸透率を得ることができる。本測定法は産総研が保有しており、YBCO 系超電導膜の熱特性分布評価^{21, 22)}の実績がある。

項目	詳細	ハイブリッド材料の分布評価に対する判定
測定物性	熱浸透率	△（熱伝導率換算には比熱と密度の仮定が必要）
分解能	5μm 前後	○
測定対象の注意点	材料の表面は平滑であること。表面に金属膜のコーティングができること	△（材料加工が可能ならばよい）
定量性	基準となる材料との比較による。試料と同等の信頼性のある基準材料が用意できれば高い。	△
特記事項	微小領域測定で定量性が確保できる数少ない方法である。	○
総合判定	産総研において装置を保有。評価実績あり。	△

b. 近接場光プローブ

近接場光技術は、非接触に物質表面の微小領域の調べる新しい方法として近年脚光を浴びた。近接場光プローブにより物質表面を光学的に誘起し、局所的な光学情報を取り出すことができるため、従来の探針を用いた測定技術に比べて格段に情報量の多い測定ができると考えられた。近接場光プローブは波長よりも小さい開口を持つ光

・小さい開口部を作成することで、波長よりも小さい光(近接場光)のスポットを得ることができる。



近接場光は通常の光と異なり、
 ・伝播しない
 ・距離の1/eに比例して減衰

図 3.4.1.2.1.2-3 近接場光プローブの原理

ファイバ先端から浸み出す近接場光（伝播しない光電場）を利用する。この光は微弱であるが、開口径とほぼ同スケールの領域に存在し、距離の対数に反比例して減衰するため、微小プローブとしては最適である。米国では、およそ 10 年前に微細配線の温度分布の計測例²³⁾が報告されており、国内では、慶応大のグループが温度測定の基礎開発研究²⁴⁾を進めている。本測定手法は高い可能性を有するが、定量性を確保した測定にまでこなれておらず、現時点では将来技術に留まる。

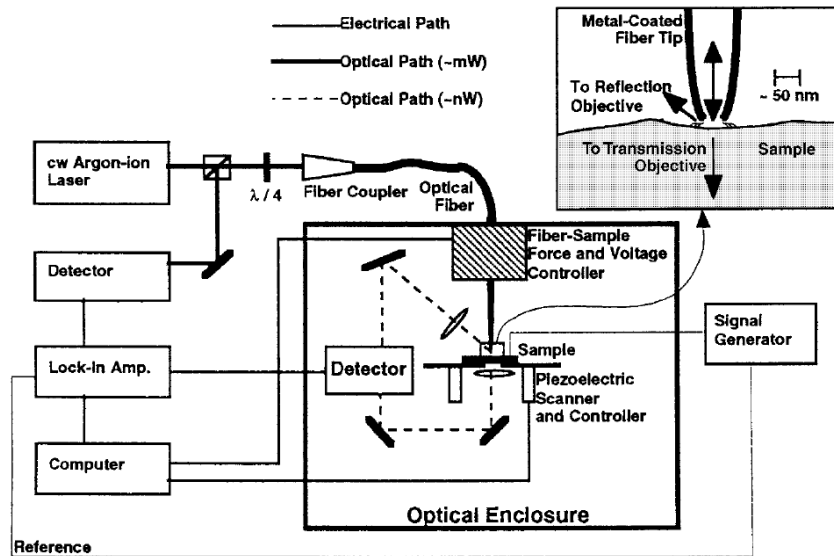


Figure 1. Schematic of the experimental apparatus and the tip-surface interaction region.

図 3.4.1.2.1.2-4 近接場光プローブを用いた微小領域熱物性装置の原理図

項目	詳細	ハイブリッド材料の分布評価に対する判定
測定物性	温度測定	△ (物性値の算定には解析が必要)
分解能	1μm 以下	○
測定対象の注意点	現状は専用のサンプルに対して検証実験が行われている段階	×
定量性	検討中	×
特記事項	現時点では実用化されていない	×
総合判定		×

c. 走査型熱顕微鏡 (SThM)

本測定技術は、ナノスケールの形状測定技術として広く普及している原子間力顕微鏡 (AFM) から派生した技術である。プローブにヒータを兼用した熱電対を組み込み、微小領域の加熱とそのときの熱流測定を行う。現在は米国の Anasys Instruments 社が熱測定プローブの販売を行っている。本測定法の最も得意とする分野は、微小領域の熱分析 (融点、転移点測定) である。最新の分解能としては 100nm オーダーとされており、定量性はないが熱伝導性イメージ像の習得も可能である。

表 3.4.1.2.1.2-3 走査型熱顕微鏡 (SThM) の適応判断		
項目	詳細	ハイブリッド材料の分布評価に対する判定
測定物性	熱分析、熱伝導性	△ (基本的には融点や転移点の測定、熱伝導性イメージは定性的評価)
分解能	100nm	○
測定対象の注意点	ポリマー系の測定が得意	○
定量性	定性測定	×
特記事項	微小領域の加熱 550℃まで可能	—
総合判定	東レリサーチセンターを始めとしていくつかの試験機関で依頼測定可。	×

3.4.1.2.1.3 調査の総括

薄膜および微小領域の熱物性計測手法に関する調査を行った。ナノ粒子から成る薄膜には、膜厚方向の評価には、パルス加熱サーモリフレクタンズ法が最適である。一方、面内方向にはスキヤニング・レーザー加熱 AC 法が適用できる。前者については産総研保有の装置であり、後者はアルバック理工社に試験を依頼できるため、必要に応じて使い分けながら評価することが可能である。ハイブリッド材料の分布評価手法については、現時点では熱物性顕微鏡が唯一の手段である。本測定法では試料表面をあらかじめ平滑にしたうえで金属膜の被覆が必要であるが、ハイブリッド材料を加工することに問題はないと思われる。開発パートでは、ナノ粒子を薄膜状に形成した材料開発を行うことが決まっており、この材料に対して高熱伝導性が確保されているかを薄膜計測技術により検証する。次のハイブリッド化した段階では微小領域の熱物性計測技術により最適な分布構造を有することを評価し、バルク材料としての熱物性値と相互比較しながら開発を進める。

3.4.1.2.2 BN ナノ粒子薄膜の熱物性評価

平成 20 年度は、開発パートにおいて超ハイブリッド材料内において熱伝導パスを担う構造の開発が進められた。微小な樹脂構造表面にナノ粒子を薄膜状にコーティングしてナノ粒子薄膜の面内に熱を伝達し、さらにその樹脂構造単位同士を物理的接触によりつなげる方式が考案された。したがって、ナノ粒子薄膜の面内方向における熱伝導性評価は、熱伝導パスの性能を決定する重要な項目である。産業技術総合研究所はスキヤニング・レーザー加熱 AC 法を改良した「スポット周期加熱距離変化法」を用いて、開発パートが作成した各種ナノ粒子を出発材料とする薄膜状試料の評価を行った。

スポット周期加熱距離変化法の基本原理を図 3.4.1.2.2-1 に示す。熱拡散率 α の無限等方物体のある点を $P_0 \exp(i\omega t)$ で周期加熱したとき、その周りの温度応答 T_{ac} は、

$$T_{ac} = \frac{P_0}{4\pi r \rho c \kappa} \exp[-kr - i(\omega t - kr)] \quad (3.4.1.2.2-1)$$

ここで、 P_0 は加熱量、 ω は角周波数、 r は点熱源からの距離、 ρ は密度、 c は比熱、 k は温度周期の波数で熱拡散長 l と逆数の関係にあり、

$$k = \frac{1}{l} = \sqrt{\frac{\pi f}{\kappa}} \quad (3.4.1.2.2-2)$$

で与えられる。ここで f は加熱源の周波数である。

温度応答 T_{ac} の位相差 θ は、

$$\theta = -kr = -\sqrt{\frac{\pi f}{\kappa}} r \quad (3.4.1.2.2-3)$$

で表される。したがって、加熱点からの距離 r あるいは周波数 f を変化させて位相差を測定すれば熱拡散率 κ を決定することができる。

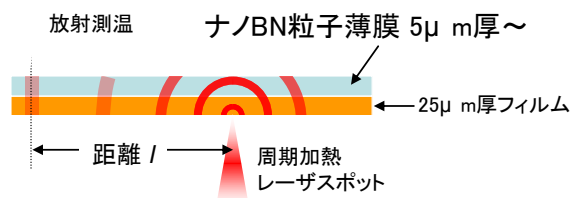


図 3.4.1.2.2-1 スポット周期加熱距離変化法の概要図

評価サンプルは、成膜条件の比較や検討を容易にするため微小樹脂構造上ではなく厚さ $25\mu\text{m}$ のカプトンフィルムまたは PET フィルム上にナノ粒子薄膜を作成した。サンプルの 1 点をレーザスポットにより周期的に加熱を行い、加熱点から離れた位置における温度変動を放射温度計により計測する。図 3.4.1.2.2-2 に測定データの一部を示す。横軸に加熱点からの距離をとり、縦軸に加熱の周期に対する温度変動の位相差をプロットしたものである。

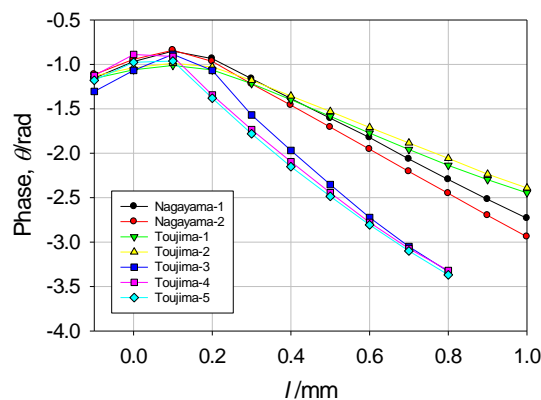


図 3.4.1.2.2-2 スポット周期加熱距離変化法による粒子薄膜の温度一位相結果

図の曲線の傾きより式 (3.4.1.2.2-3) の関係を用いて熱拡散率を算出する。また、曲線の傾きが緩やかなほど熱拡散率が高いことに対応する。ただし、測定した試料は粒子薄膜の層 (厚さ 5~25 μm) と基材であるフィルム層 (同 25 μm) の 2 層構造であることから、上記の結果から得られる熱伝導率 (熱拡散率) はこの構造による平均であるとした。ここで、平均の熱伝導率 $\bar{\lambda}$ は粒子薄膜の熱伝導率 λ_f と基材層の熱伝導率 λ_b の体積分率 (=厚さ比率) による合成であると仮定する。

$$\bar{\lambda} = \frac{d_f}{d_f + d_b} \lambda_f + \frac{d_b}{d_f + d_b} \lambda_b = \frac{d_f}{d_f + d_b} \kappa_f C p_f \rho_f + \frac{d_b}{d_f + d_b} \kappa_b C p_b \rho_b \quad (3.4.1.2.2-4)$$

ここで、 d は厚さ[m]、 Cp は比熱容量[J/(kgK)]、 ρ は密度[kg/m³]、 κ は熱拡散率[m²/s] であり、添字の f は粒子薄膜および b は基材であることを示す。

また、

$$\bar{\lambda} = \kappa \frac{C p_f \rho_f d_f + C p_b \rho_b d_b}{d_f + d_b} \quad (3.4.1.2.2-5)$$

より

$$\bar{\kappa} = \frac{\kappa_f C p_f \rho_f d_f + \kappa_b C p_b \rho_b d_b}{C p_f \rho_f d_f + C p_b \rho_b d_b} \quad (3.4.1.2.2-6)$$

式 (3.4.1.2.2-6) を用いて、スポット周期加熱距離変化法により求めた平均熱拡散率をもとに粒子薄膜の熱拡散率を解析した。なお、解析に使用した基材や粒子、バインダの物性値を表 3.4.1.2.2-1 に示す。

表 3.4.1.2.2-1 粒子薄膜の解析に用いた物性値

materials	Cp (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (kgm ⁻³)	k (m ² s ⁻¹)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
BN	799.8	2280	*2.2 × 10 ⁻⁴	*390
kapton	1100	1420	1.0 × 10 ⁻⁷	0.16
PET	1180	1600	0.9 × 10 ⁻⁷	0.17
ABE-300	**1100	1146	—	—

バルクでの参考値 **一般的なアクリル樹脂物性値からの推測

開発パートより作成された各種 BN 粒子の薄膜について評価をおこなった結果を表 3.4.1.2.2-2 に示す。作成法や粒子種類により、熱伝導率は 5W/(mK) から 23W/(mK) と広く分布することが分かり、特に熱伝導率向上にはプレス処理が効果的であることが示唆された。図 3.4.1.2.2-3 は、三菱化学の長山氏から提供された BN 粒子の薄膜の面内 X 線回折測定結果である。BN 粒子層を形成後にプレス処理を加えることにより、h-BN の(100)面が配向することが分かる。X 線の照射方向は薄膜面に平行であるので、粒子薄膜の面方向に h-BN の(0001)面が並ぶことを示している。したがって、薄膜の面方向に h-BN の高熱伝導方向である(0001)面が一致して配向し、その結果プレス処理により熱伝導率の向上が起きたものと考えられる。

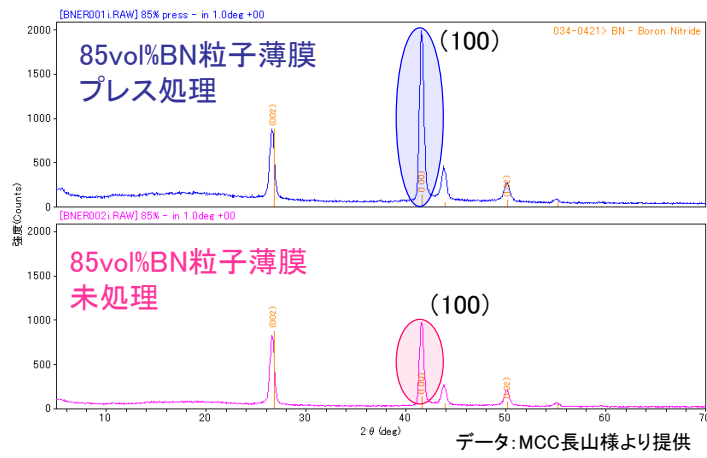


図 3. 4. 1. 2. 2-3 BN 粒子薄膜の X 線回折測定結果

表 3.4.1.2.2-2

サンプル	粒子種類	粒子薄膜 厚さ	処理	換算した熱伝 導率 W/(mK)
Nagayama-1	BN	25 μ m	BN 粒子 85vol%, 180 $^{\circ}$ C 30min	10
Nagayama-2	BN	25 μ m	BN 粒子 70vol%, 180 $^{\circ}$ C 30min	8
Toujima-1	BN	12 μ m	プレス 60kg, 10sec	19
Toujima-2	BN	12 μ m	プレス 80kg, 5min 後プレス 100kg, 1min	21
Toujima-3	微粒化 BN	5 μ m	乾燥のみ	10
Toujima-4	微粒化 BN	10 μ m	乾燥のみ	7
Toujima-5	微粒化 BN	20 μ m	乾燥のみ	5
Fukuyama-1	微粒化 BN	12 μ m	粒子微粒化処理、塗布乾燥	10
Fukuyama-2	微粒化 BN	15 μ m	粒子微粒化処理、塗布乾燥	10
Fukuyama-3	微粒化 BN	10 μ m	粒子微粒化処理、塗布乾燥	10
Fukuyama-5	微粒化 BN	24 μ m	粒子微粒化処理、塗布乾燥	12
Fukuyama-6	微粒化 BN	21 μ m	粒子微粒化処理、塗布乾燥	19
Fukuyama-7	微粒化 BN	10 μ m	粒子微粒化処理、塗布乾燥	21
Fukuyama-8	高結晶化 BN	13 μ m	粒子 2100 $^{\circ}$ C 焼成後粉砕処理	9
Fukuyama-9	高結晶化 BN	7 μ m	粒子 2100 $^{\circ}$ C 焼成後粉砕処理	10
Fukuyama-10	高結晶化 BN	10 μ m	粒子 2100 $^{\circ}$ C 焼成後粉砕処理	12
Nagayama-3	BN+AlN (3:1)	11 μ m	プレス後熱処理	23
Nagayama-4	BN+AlN (3:1)	11 μ m	熱処理後プレス	17
Nagayama-5	BN+AlN (3:1)	17 μ m	熱処理のみ	5

3.4.1.2.3 BN ナノ粒子被覆繊維の熱物性評価

前項では、BN 粒子薄膜の比較を容易にするために、評価専用フィルム状のサンプルを作成したが、次の段階として微小な樹脂構造へ BN 粒子をコーティングした状況における熱物性評価が必要となる。ここでは、直径 $10\mu\text{m}$ の PBO 繊維に BN 粒子を被覆したサンプル（図 3.4.1.2.3-1）について熱物性評価を行った。評価装置には、粒子薄膜と同様にスポット周期加熱距離変化法を用いた。本装置では単一繊維の測定はできないため、およそ 1mm 程度の幅に被覆繊維を集合させたサンプルを開発パートで作成し評価に用いた。

図 3.4.1.2.3-2 に BN 粒子の被覆繊維を束ねたサンプルを装置上にセットした様子を示す。サンプルはおよそ $1\text{mm}\times 10\text{mm}$ であり長手方向に繊維は配列している。測定箇所が資料ステージ等と接触しないよう浮かせた状態で固定し、試料長手方向の熱拡散率を測定した。測定曲線を図 3.4.1.2.3-3 に示す。前項と同様に温度位相の傾きより熱拡散率を算出した。得られた熱拡散率より換算した熱伝導率は、 $15\text{W}/(\text{mK})$ から $18\text{W}/(\text{mK})$ であった。

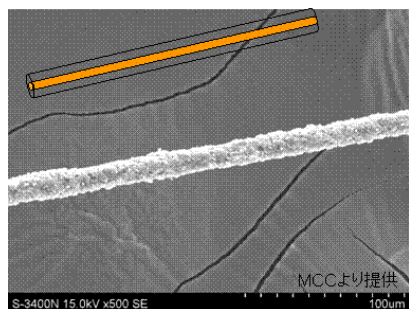


図 3.4.1.2.3-1 BN 粒子被覆 PBO 繊維

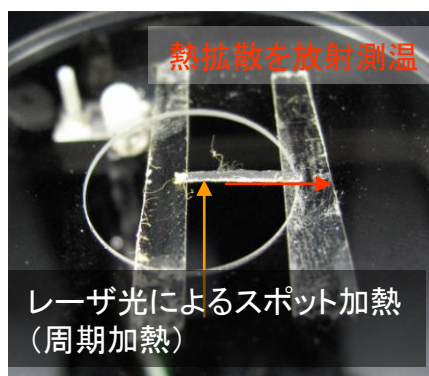


図 3.4.1.2.3-2 BN 粒子被覆 PBO 繊維の集合サンプルと測定時のセットアップ

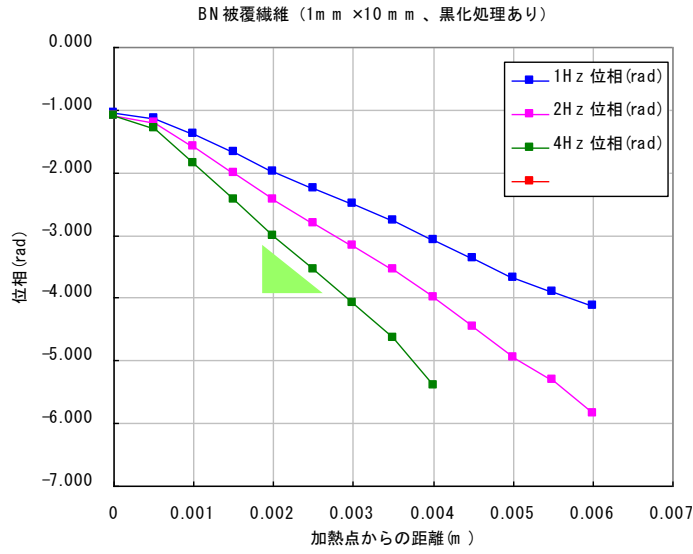


図 3.4.1.2.3-3 BN 粒子被覆 PBO 繊維の集合サンプルのスポット周期加熱距離変化法による測定結果

3.4.1.2.4 超ハイブリッド樹脂材料のための熱物性分計測装置の開発

初年度に行った計測技術調査に基づき、既存の熱物性顕微鏡について超ハイブリッド材料の評価に対応させるための開発を行った。熱物性顕微鏡の詳細な装置原理については、すでに 3.4.1.2.1.2 項において述べているため、ここでは簡単に説明する。図 3.4.1.2.4-1 に示すように加熱レーザー光によって試料表面に周期加熱を行い、そのときの温度変動周期（位相）を測定レーザーにより検出する。サンプルの表面にはレーザーを反射するための金属膜（Mo 膜）が施され、レーザーによる非接触測定かつ高い分解能で熱物性値を測定できる。また、本測定方法によって得られる値は熱浸透率 $b[\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-0.5}\text{K}^{-1}]$ であり、熱伝導率 $\lambda[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ とは以下の関係にある。

$$b = \sqrt{C\lambda} \quad (3.4.1.2.4-1)$$

ここで、 $C[\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}]$ は単位体積あたりの比熱容量である。

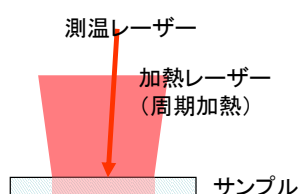


図 3.4.1.2.4-1 熱物性顕微鏡の原理概要

評価対象の超ハイブリッド材料は、低熱伝導材料（樹脂）に高熱伝導材料（フィラー）が構造化されたものであり、両者の熱物性の差が非常に大きいため装置開発においては従来の検出部の S/N を向上する点に主眼を置いた。具体的には、以下の項目を実施した。

- ・低ノイズの測温用レーザーを導入
- ・加熱用レーザーと測温用レーザーの光路の分離。

超ハイブリッド材料は、樹脂部分とフィラー部分の熱物性の差が非常に大きい。熱物性顕微鏡による測定では、低熱伝導率の樹脂部分の温度上昇を避けるために加熱用レーザーの照射強度をできる限り低く設定しなければならない。一方で、加熱用レーザー強度が低いと高熱伝導であるフィラー部分からの信号強度は小さくなってしまう。したがって、信号のダイナミックレンジを確保するために従来よりも低ノイズの測温用レーザーが必要となる。図 3.4.1.2.4-2 の黒線は、従来タイプの測温用レーザーの光強度を測定した結果であり、赤線は新規導入した LD の結果である。従来のレーザーの光強度の標準偏差は、1.9%であるのに対し、新規導入した LD は、0.4%に向上した。さらにノイズのピーク幅で見るとおよそ一桁程度の向上が見られる。

次に、本測温用レーザーを導入した装置構成を図 3.4.1.2.4-3 に示す。従来装置では、加熱レーザーと測温レーザーを同軸にして試料へと照射するが、本装置では測温レーザーと加熱レーザーの光路を完全に分離し加熱レーザーの迷光や戻り光の影響を排除した。また、装置外観写真を図 3.4.1.2.4-4 に示す。

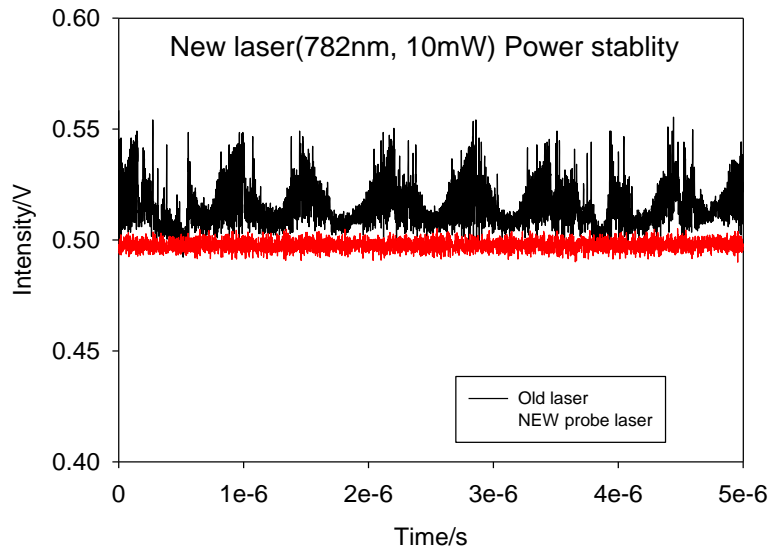


図 3.4.1.2.4-2 新規導入した測温用レーザの光強度測定。黒線：従来レーザ、赤線：新規レーザを示す。

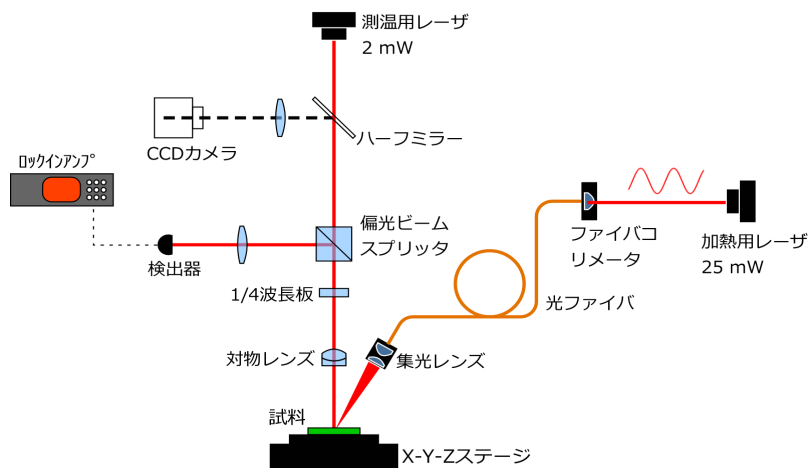


図 3.4.1.2.4-3 熱物性顕微鏡の装置構成図

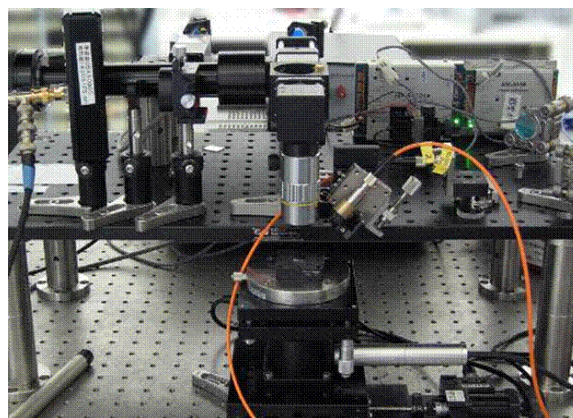


図 3.4.1.2.4-4 熱物性顕微鏡の装置外観

改良した装置を用いて、熱浸透率測定を実施した結果を図 3.4.1.2.4-5 に示す。試料は樹脂に近い熱物性を有する低熱伝導ガラス、パイレックスガラス (Corning7740)、安定化ジルコニア (YSZ)、チタン酸ストロンチウム単結晶 (SrTiO_3)、サファイア単結晶 (Al_2O_3)、シリコン単結晶 (Si)、モリブデン (Mo) の7種類である。図の黒線は、理想条件における熱浸透率と温度位相との理論曲線を示しており、赤点が測定結果である。低熱浸透率側の測定データは理論曲線とほぼ一致する。一方で、高熱浸透率側で理論曲線よりも測定値の位相が低い値になるのは、加熱レーザのスポット径が有限であるための効果であることが知られており、本実験データをもとに実験曲線（位相と熱浸透率の関係）を作ること未知試料の熱浸透率換算に利用することとした。

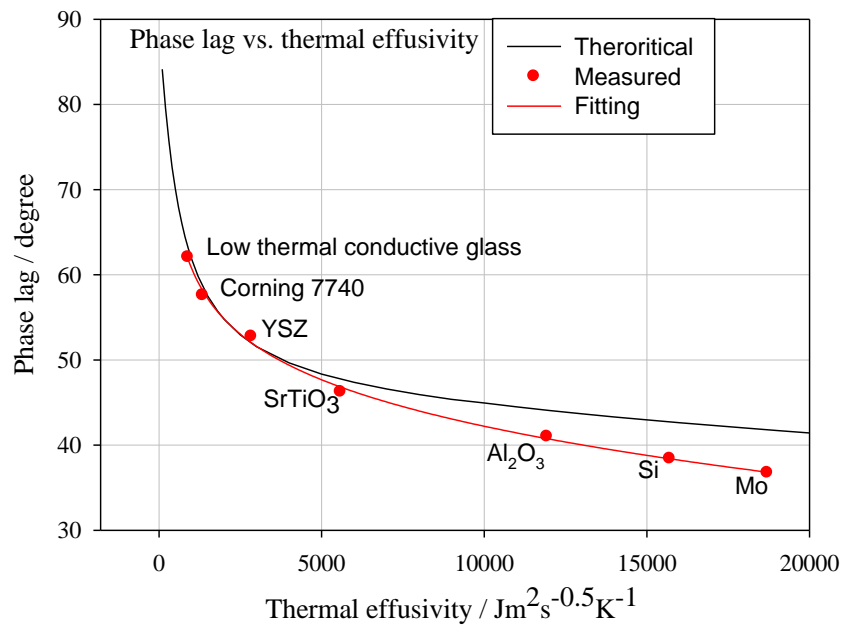


図 3.4.1.2.4-5 評価用の基準試料

3.4.1.3 中間評価後の研究成果

中間評価後のプロジェクトの開発方針は、従来のナノ粒子フィラーを用いた材料開発から、大径フィラー粒子を利用してハイブリッド整形時の動的なパラメータ制御により樹脂内に最適な構造で分散させる手法となった。本サブテーマにおいても、材料開発の方針に従い以下の開発技術項目を実施した。

- ・単一のフィラー粒子の熱物性評価技術開発
- ・ハイブリッド材料のバルク熱拡散率の異方性評価
- ・改良した熱物性顕微鏡によるハイブリッド材料の熱物性分布構造評価とシミュレーションによる考察
- ・ハイブリッド材料の試作材料に対するバルク熱物性の異方性評価

ここでは、上記の研究開発項目を説明する。

3.4.1.3.1 単一のフィラー粒子の熱物性評価技術開発

新たに利用することとなった大径のフィラー粒子は実際には多様な種類があり、粒径、かさ密度、結晶性といった外的な性能値はあるもののフィラー特性として最も重要な熱伝導率については不明である。そこで、本サブテーマにおいて一個のフィラーそのものの熱拡散率を直接測定する技術の開発を行った。本開発技術は、試料表面を局所的に加熱し、熱が加熱点の周囲へどのように広がるかを可視化する熱伝導イメージング技術である。図 3.4.1.3.1-1 に測定の概念図を示す。スポット状の加熱レーザをフィラー断面に照射して周期的加熱を行い、加熱点の周囲に定常的な温度の振動場を形成する。一方、加熱点の周囲に测温レーザを走査し、反射光の強度の変動を検知することでこの温度振動の振幅と位相の分布を得ることができる。この温度変化の検知はサーモリフレクタンスの原理を利用するので試料表面には反射用の金属膜コーティングを施す。

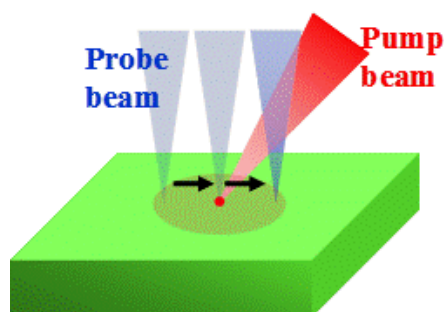


図 3.4.1.3.1-1 熱伝導イメージングの原理

図 3.4.1.3.1-2 はある均質な材料に対して周期的に強度変動する加熱レーザスポットを照射したときの試料表面温度のシミュレーションである。加熱レーザの強度変動周波数の半周期分に対応する表面温度を示している。図より、加熱点を中心として温度が減衰するとともに、加熱レーザの周波数に合わせて全体の温度が振動することがわかる。

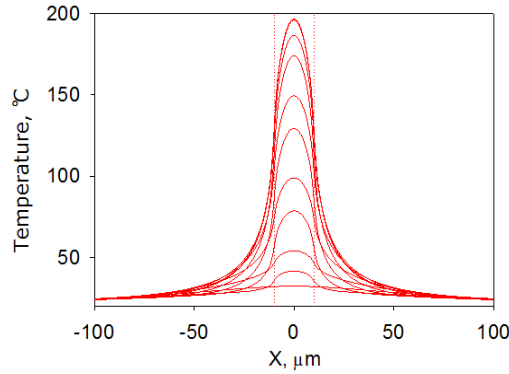


図 3.4.1.3.1-2

周期的に変調されたスポット加熱が行われた均質材料の表面温度の変化

図 3.4.1.3.1-3 は、図 3.4.1.3.1-2 における $X=0$ 、 50 、 $100\mu\text{m}$ の位置での温度振動の時間変化を示した。加熱点からの距離が離れるにしたがって温度振動の振幅は減少しかつ温度振動の位相に遅れが生じる。試料の定量的な熱物性値を求める場合には、特にこの位相値と距離との関係によって、熱拡散率は下記の関係で表すことができる。

$$\alpha = \frac{\pi f}{\left(\frac{d\theta}{dX}\right)^2} \quad (3.4.1.16)$$

ここで、 α は熱拡散率(m^2s^{-1})、 f は加熱の周波数(Hz)、 θ は位相(rad)、 X は距離(m)である。

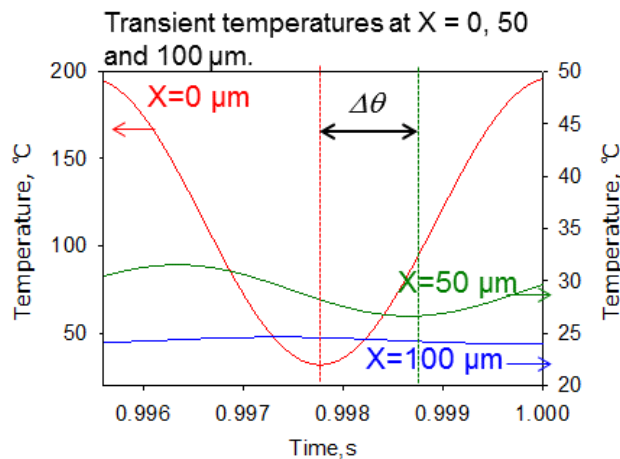


図 3.4.1.3.1-3 図 3.4.1.3.1-2 における均質材料の表面温度の時間変化。 $X=0$ 、 50 、 $100\mu\text{m}$ での位置でのシミュレーション結果

本原理に基づいて開発した装置構成図を図 3.4.1.3.1-4 に示す。加熱レーザーは、矩形変調された波長 808nm の半導体レーザーであり試料面に集光し加熱する。測定用レーザーは連続光の波長 782nm の半導体レーザーであり、測定個所に照射後、反射光をフォトディテクタで検出し温度変化の位相値を測定する。試料面に照射される加熱と測温のレ

レーザースポット径は 15~20 μm である。また、試料面の観察やレーザー照射位置の確認には CCD カメラを用いる。試料と加熱レーザーの集光レンズは別個の XY ステージに設置されており、試料表面を測温レーザーが走査するとともに、その動作に追従して加熱光の照射位置も移動し、加熱位置は常に試料表面の指定された座標に固定される。この機構により、測温個所を自由に走査することができるが、測温レーザーの全光学系は強固に固定された構造を採用できる。同時に、加熱点は常に試料のある 1 点に固定されているため、試料面の走査によって定常的な温度場が乱れることがない。本測定装置のメカニズムについては特許を申請中である。次に装置の基本性能を調べるために、表 3.4.1.3.1-1 に示す 3 種類の材料を用意し測定を行った。これらの材料の熱拡散率はおおよそ 40 倍の範囲で異なる。加熱レーザーの周波数を 215Hz に設定し、加熱点の周囲 200 μm 四方の範囲の温度変化（位相）のマッピングを測定した結果を図 3.4.1.3.1-5 に示す。これらの試料は熱拡散率が等方的かつ均一な材料であるため、加熱点を中心として同心円状に位相のズレが大きくなる様子がわかる。マッピングのデータと熱拡散率との関係を見るために、全データ点を加熱点からの距離でプロットしなおしたグラフが、図 3.4.1.3.1-6 である。加熱点からの距離に対して温度の位相は直線的に減少し、これらの傾きから式(3.4.1.2.4-1)に従って熱拡散率を導出した結果を表 3.4.1.3.1-2 に示す。測定された熱拡散率の値は、文献値と 10% 程度のズレで一致することが分かった。

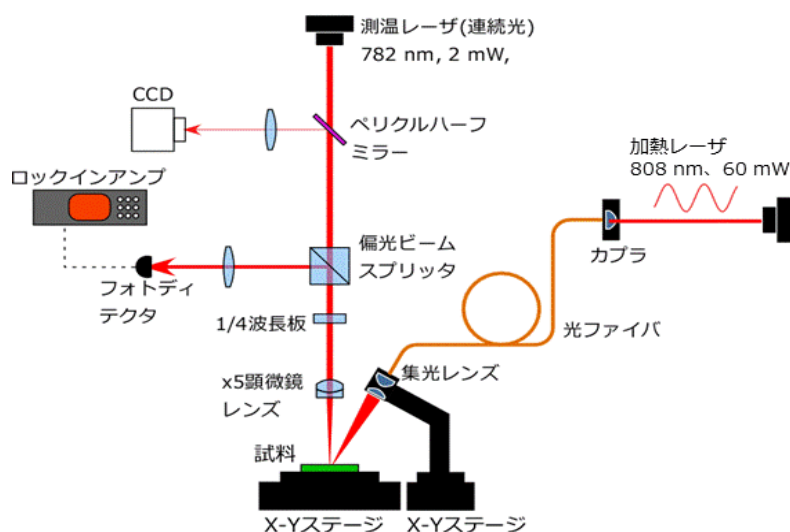


図 3.4.1.3.1-4 熱伝導イメージング測定装置の構成図

表 3.4.1.3.1-1 熱伝導イメージ測定装置のテスト用試料（均質材料）の特性値

テスト材料	熱拡散率, $\alpha / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	密度, ρ / kgm^{-3}	比熱容量, $C_p / \text{Jkg}^{-1}\text{m}^{-3}$	熱伝導率, $\lambda / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
石英ガラス	0.91×10^{-6}	2,200	692	1.38
SrTiO ₃ 単結晶	4.0×10^{-6}	5,118	542	11.2
Ge単結晶	36×10^{-6}	5,323	309	59

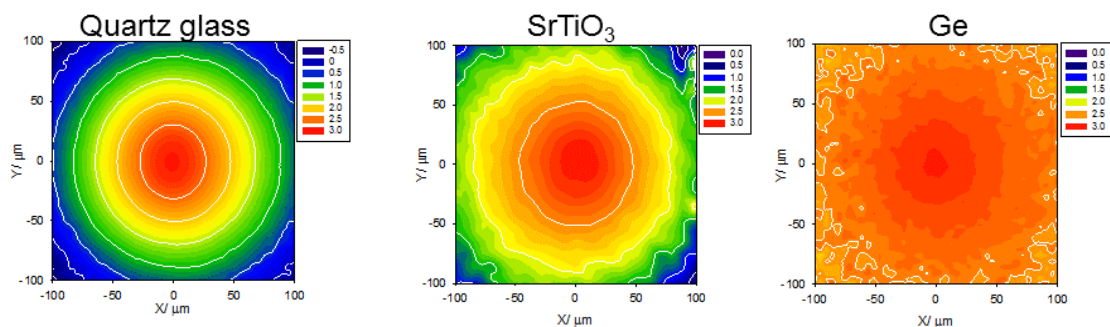


図 3.4.1.3.1-5 均質材料における表面の熱伝導イメージ図（左から石英ガラス、SrTiO₃単結晶、Ge単結晶の測定結果）

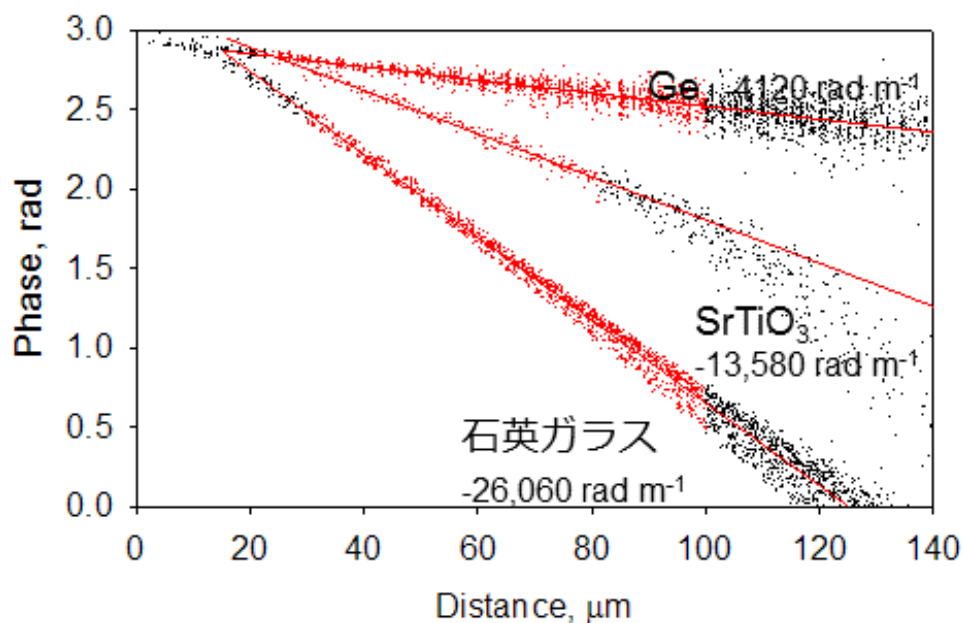


図 3.4.1.3.1-6 熱伝導イメージ図から求めた、距離に対する温度振動の位相値のプロット

表 3.4.1.3.1-2 図 3.4.1.3.1-6 より求めた熱拡散率の実験値と文献値

テスト材料	熱拡散率, m^2s^{-1}	文献値, m^2s^{-1}
石英ガラス	0.99×10^{-6}	0.91×10^{-6}
SrTiO ₃ 単結晶	3.8×10^{-6}	4.0×10^{-6}
Ge単結晶	40×10^{-6}	35×10^{-6}

開発された熱伝導イメージング技術が、微小領域の熱拡散率を定量できることを利用し、プロジェクトで使用した BN フィラーの評価を行った。測定を行ったのは性質の異なる 2 種類の BN フィラーであり、図 3.4.1.3.1-7 に外観写真、表 3.4.1.3.1-3 にカタログによる特性値を示す。

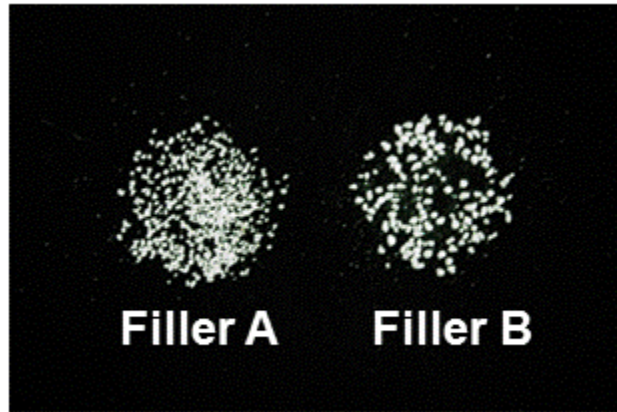


図 3.4.1.3.1-7 評価対象の BN フィラー（フィラーA および B）の外観写真

表 3.4.1.3.1-3 BN フィラーの特性値

Sample	Diameter	Surface area	Tap density	
Filler A	250 μm	15~21 m^2/g	-	球状
Filler B	550 μm	0.5~5 m^2/g	1.0 g/cm^3	高密度凝集

それぞれのフィラー粉末から、1 個の粒子を取り出しシリコン基板上に UV 硬化樹脂を用いて固定した。その後、シリコン基板面に平行に粒子を Ar イオンビームにより切断し、測定面を形成した。図 3.4.1.3.1-8 および図 3.4.1.3.1-9 はそれぞれフィラーA およびフィラーB の断面形成後の光学顕微鏡写真と断面部のマイクロ X 線回折 (XRD) 測定結果である。フィラーA は微細な一次粒子で成り立っており、XRD 測定のピーク強度は小さい。また、一次粒子の詰まり方が粗であり隙間の空いた構造であると考えられる。一方、図 3.4.1.3.1-9 に示されたフィラーB の断面は板状の BN 一次粒子が隙間なく詰まっており、XRD 測定のピーク強度はフィラーB と比較して約 30 倍大きい。このように、両フィラー粒子の性質は、一次粒子自体の結晶性の差異だけでなく凝集形態まで大きく異なっていることが分かった。

これらの BN フィラーの表面に金属膜をコーティングした後に、熱拡散率の測定を行った。図 3.4.1.3.1-10 は、フィラーA について熱伝導イメージ測定を行った結果である。図中の写真は測定時の様子である。赤枠が測定領域を示し、赤枠の中心に加熱レーザースポットを照射した。加熱レーザーの周波数は 4kHz、光量は約 20mW とした。図右側が熱伝導イメージの結果（位相値）である。位相値は試料内の結晶凝集状態の不均質性に起因すると思われる歪みがあるが、ほぼ加熱光の照射位置（グラフ中心）から同心円状に広がる。図 3.4.1.3.1-11 は、フィラーB における測定結果であり、測定条件はフィラーA と同一である。また、フィラーB については領域が重ならない 2 個所を測定した。図 3.4.1.3.1-12 は、フィラーの熱拡散率を定量するために、それぞれの熱伝導イメージの位相値を加熱点からの距離でプロットし直したグラフである。フィラーB については異なる 2 つの測定領域から得られたプロットである。最小二乗法によりプロットの傾きを算出し、式 (3.4.1.3.1-1) から熱拡散率を算出した結果を表 3.4.1.3.1-4

に示す。フィラーAの熱拡散率 $3.3 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ に対して、フィラーBは $8.3 \sim 8.4 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と2倍以上の高い値を示した。両者の熱拡散率が大きく異なる原因として、高い熱拡散率を示したフィラーBでは図3.4.1.3.1-9に示したように1次粒子の結晶性がフィラーBと比較して高いこと、フィラーの凝集密度自体もフィラーBの方が高いことなどが原因として予想される。表3.4.1.3.1-4には、純粋なBNの比熱容量と密度値を用いて計算した熱伝導率も載せているが、光学顕微鏡写真からはフィラーAの嵩密度がフィラーBよりも小さいと予想され、実際の熱伝導率の違いはさらに大きいものと考えられる。

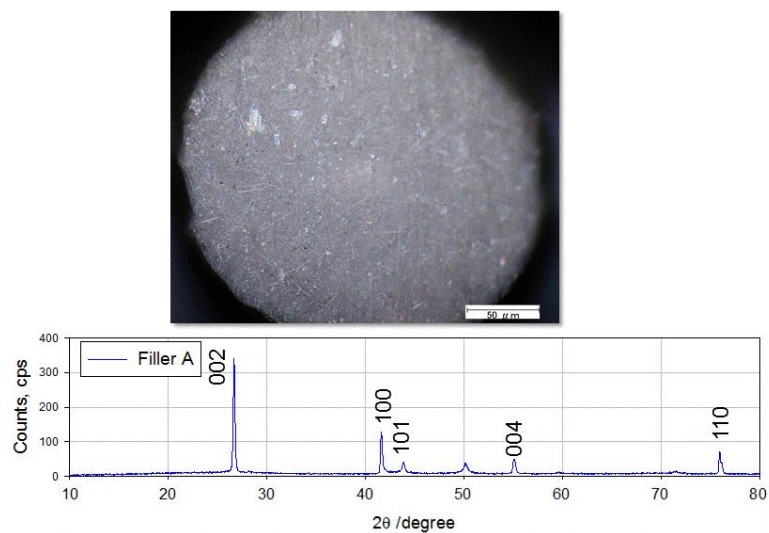


図 3.4.1.3.1-8 フィラーAの断面加工後の光学顕微鏡写真(上)と断面部のマイクロX線回折測定結果

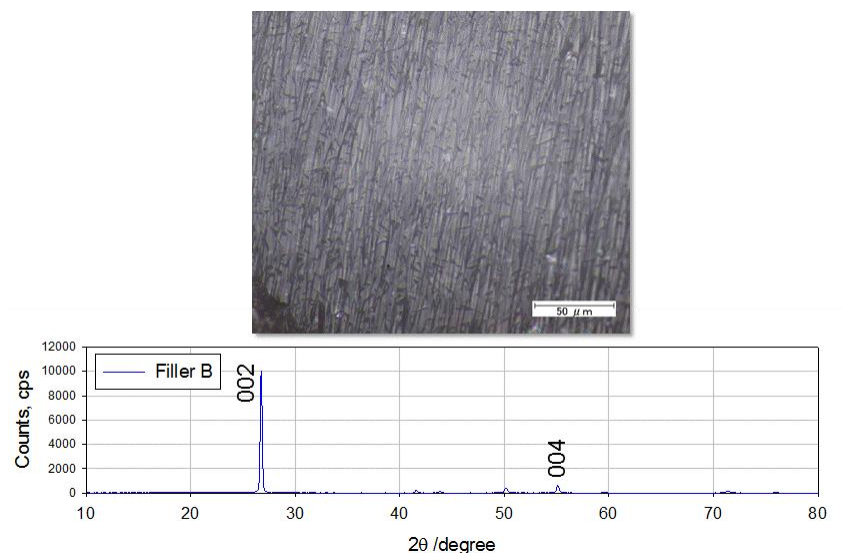


図 3.4.1.3.1-9 フィラーBの断面加工後の光学顕微鏡写真(上)と断面部のマイクロX線回折測定結果

- Pump laser(808 nm)
- Spot diameter: 20 μm
 - Power: 20 mW
 - Frequency: 4 kHz

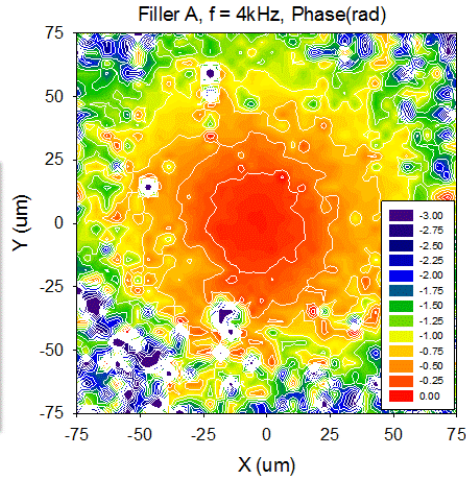
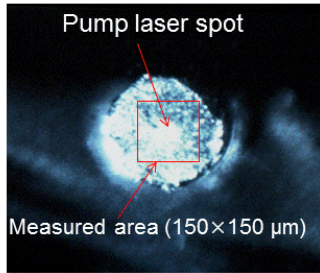


図 3. 4. 1. 3. 1-10 フィラーAの熱伝導イメージ測定結果

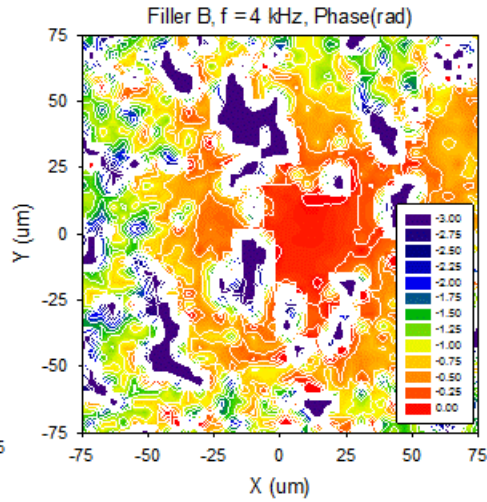
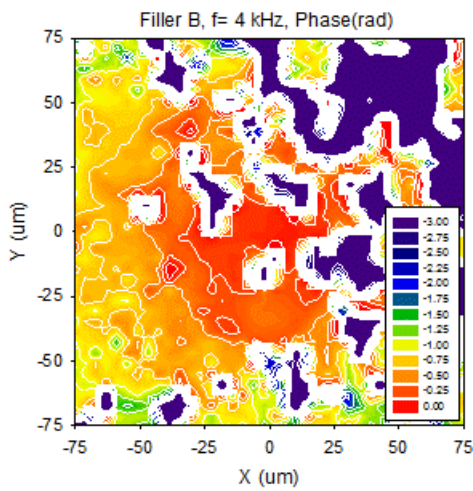
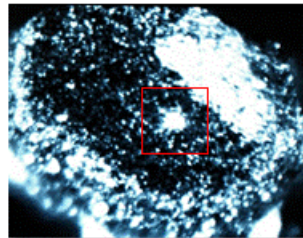
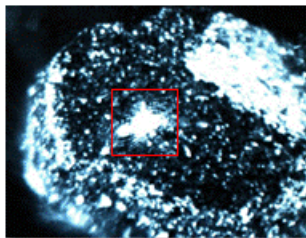


図 3. 4. 1. 3. 1-11 フィラーBの熱伝導イメージ測定結果

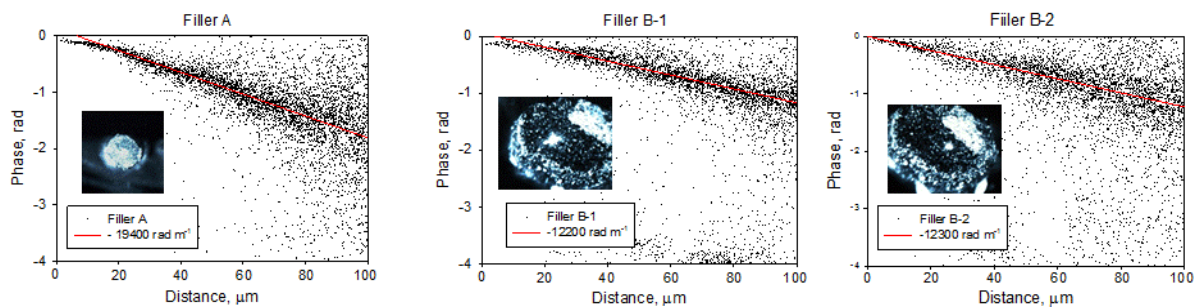


図 3.4.1.3.1-12 熱伝導イメージ測定結果から得られた、温度位相と距離との関係

表 3.4.1.3.1-4 BN フィラーの熱拡散率測定結果と換算熱伝導率

Sample	Diameter	Modulation frequency, f (Hz)	Slope, $\Delta\theta/\Delta X$ (rad m ⁻¹)	Thermal diffusivity, α (m ² s ⁻¹)	Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Filler A	250 μm	4000	-19400	3.3×10^{-5}	60
Filler B-1	550 μm	↑	-12200	8.4×10^{-5}	150
Filler B-2	↑	↑	-12300	8.3×10^{-5}	150

3.4.1.3.2 熱物性顕微鏡によるハイブリッド材料の熱物性分布構造評価

改良を施した熱物性顕微鏡を用いて、各種ハイブリッド材料の熱物性分布評価を実施した。測定技術の詳細は 3.4.1.2.4 項において述べた。ここでは、2 種類のフィラーに対するハイブリッド材料の評価結果を示す。フィラーA は球形状であり樹脂内でも元々の形状を保ったまま分散する。一方フィラーB は、フィラーA より大径であるが崩壊性をもっておりハイブリッド材料内では細かな分散が起きる。図 3.4.1.3.2-1 はフィラーA を 10vol%から 70vol%含むハイブリッド材料の測定結果である。測定領域は、500×500 μm であり、空間分解能は 5 μm である。

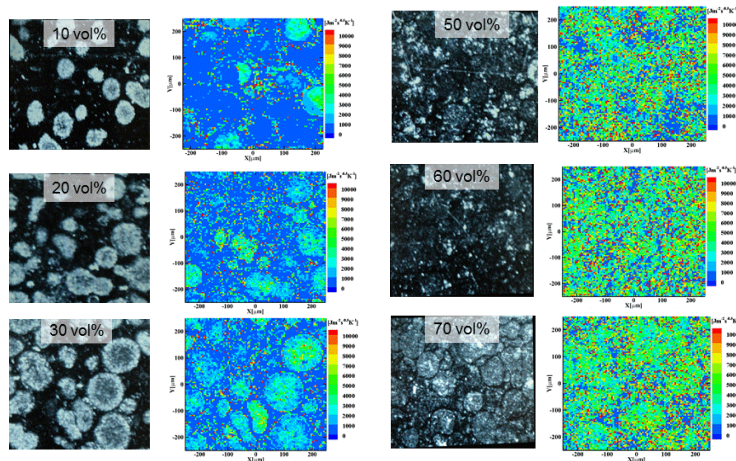


図 3.4.1.3.2-1

ハイブリッド材料(フィラーA)の表面とその熱物性分布測定結果(カラー)

30vol%までの低濃度側では、樹脂中に分散したフィラー粒子の形状が明瞭にわかりフィラーとフィラーは樹脂により分断された構造となっている。また樹脂部分の熱浸透率は $5000\text{Jm}^2\text{s}^{-0.5}\text{K}^{-1}$ と低く、熱伝導率換算では $15\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度である。このことからフィラーA は内部に空隙を有しており、ハイブリッド化の際にフィラー内に樹脂が含まれているのではないかと予想される。また、50vol%以上ではフィラー同士が接触し、おおよそ均質な熱物性分布になることがわかる。

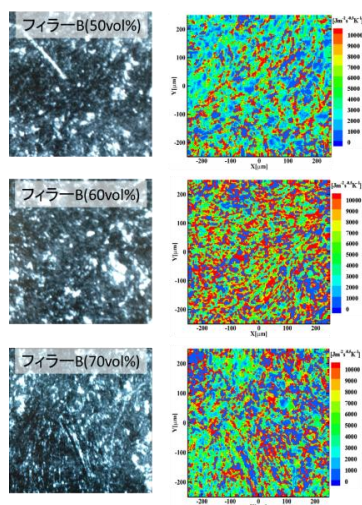


図 3.4.1.3.2-2 ハイブリッド材料(フィラーB)の表面とその熱物性分布測定結果(カラー)

図 3.4.1.3.2-2 はフィラーB の測定結果である。測定領域は、 $500 \times 500 \mu\text{m}$ であり、空間分解能は $2.5 \mu\text{m}$ である。またフィラーの体積分率は 50vol% から 70vol% である。本試料は、非常に細かいフィラー粒子が分散した構造となっており、高熱浸透率の領域のすぐ隣に極端に熱浸透率が低い領域が見られる。熱物性顕微鏡の測定データを基にした詳細な検討は次項において行う。

超ハイブリッド材料のような微細な熱物性の構造の試料では、熱物性顕微鏡の空間分解能が構造サイズよりも充分高くなければ、正しいデータが得られない可能性がある。そこで、解像度を変更することによるデータの検証を行った。図 3.4.1.3.2-3 は 60vol% のフィラーB を用いたハイブリッド材料について、解像度をそれぞれ $10 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \mu\text{m}$ に変えて同一視野を測定した結果である。ここで、熱物性顕微鏡による直接の測定結果は熱浸透率で得られるが、本図は熱伝導率に換算した結果で示した。解像度 $10 \mu\text{m}$ ではフィラーの形状が不明瞭であり、樹脂とフィラーの正確な位置関係がわからない。分解能が $5 \mu\text{m}$ になるとフィラーの形状とそれらの相互の繋がりが判別できるようになる。分可能 $2.5 \mu\text{m}$ ではより明瞭になるが、基本的には $5 \mu\text{m}$ の結果と変わらないことが分かった。表 3.4.1.3.2-1 に、それぞれの測定結果について、各測定点から得られた熱伝導率値を相加平均した結果を示した。この結果、測定解像度によらず熱伝導率の相加平均値はほぼ同一であった。したがって装置の解像度によらず、各測定点のデータは信頼できるものと考えられる。一方で、解像度が低いと、フィラーの分散構造の配置が不明瞭になるため、本研究で取り扱うハイブリッド材料の評価では少なくとも $5 \mu\text{m}$ の解像度を用いることとした。

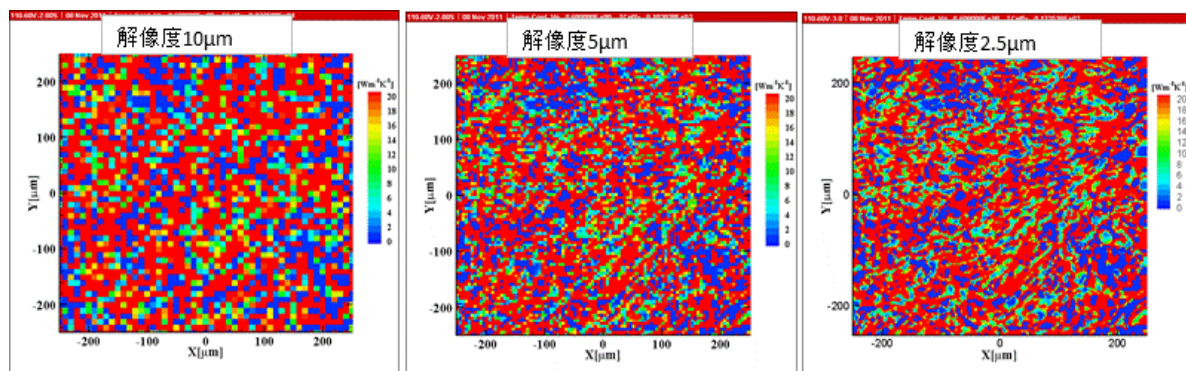


図 3.4.1.3.2-3 フィラーA を 60vol%含有するハイブリッド材料について熱物性顕微鏡により異なる解像度（空間分解能）により測定した同一視野の結果

表 3.4.1.3.2-1 異なる解像度における熱伝導率の平均値

試料	解像度, μm	測定範囲, $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	相加平均値, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
フィラーB60vol%	2.5	500x500	54.64
フィラーB60vol%	5	500x500	53.01
フィラーB60vol%	10	500x500	54.66

3.4.1.3.3 熱物性分布を基にした熱伝導率解析

熱物性顕微鏡の測定より得られた 2 次元熱物性分布データを基に、定常法による有効熱伝導率評価²⁵⁾を模擬した数値シミュレーションにより有効熱伝導率を予測し、試料の定量的な評価を実施した。熱物性分布データに対して、2 体相関解析を施すことで、測定範囲における分布構造の特徴づけを行った。これら解析を組み合わせることで、試料パラメータと熱物性値の関係について得られた知見をまとめる。

3.4.1.3.3.1 有効熱伝導率予測

測定から得られる熱物性は熱浸透率であるので、有効熱伝導率予測のためには式 (3.4.1.17) で示す関係式より、体積比熱容量を用いて熱伝導率分布データに変換する必要がある。

$$\lambda = \frac{b^2}{C_s} \quad (3.4.1.3.3.1-1)$$

ここで、 λ :熱伝導率、 b :熱浸透率、 C_s :平均体積比熱容量である。予測シミュレーションでは試料を均質な媒体と仮定し、平均体積比熱容量の計算には以下に示す式 (3.4.1.3.3.1-2) を用いた。

$$C_s = \phi C_f + (1 - \phi) C_m \quad (3.4.1.3.3.1-2)$$

ここで、 ϕ :ファイラー充填率、 C_f :ファイラー体積比熱容量、 C_m :マトリクス体積比熱容量である。

ファイラーとマトリクスの体積比熱容量はそれぞれ、 $1.744 \times 10^6 \text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ²⁶⁾、 $2.035 \times 10^6 \text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ²⁷⁾を用いた。

熱物性分布データは碁盤目状の 2 次元数値データであるので、有効熱伝導率予測シミュレーションには有限差分法 (Finite Differential method: FDM) を用いた。一般的な定常法による有効熱伝導率評価では、試料の上下部分を熱伝導率および厚さが既知のリファレンス物質で挟み込み、上下のリファレンス物質に一定の温度差を与える。リファレンス物質と試料間の熱流束の連続性を利用して試料の有効熱伝導率を計算する方法である。計算体系を図 3.4.1.3.3.1-1 に示す。

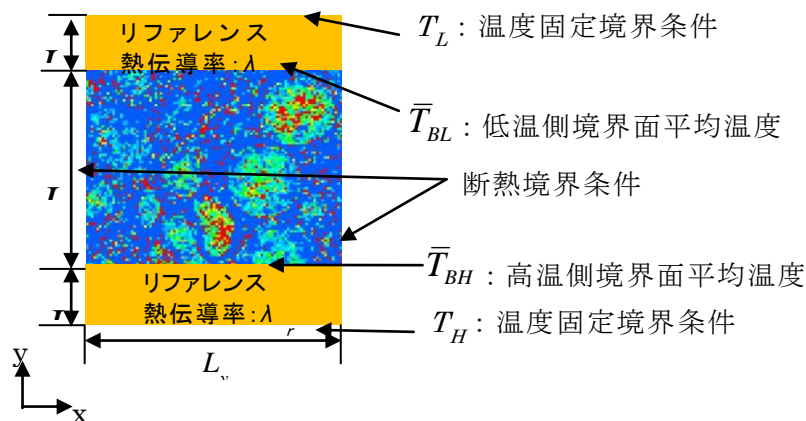


図 3.4.1.3.3.1-1 有効熱伝導率予測シミュレーションの計算体系

有効熱伝導率の算出に際して、本シミュレーションでは以下の式 (3.4.1.3.3.1-3) を用いた。

$$\lambda_e = \lambda_r \frac{L_s T_H - \bar{T}_{BH}}{L_r \bar{T}_{BH} - \bar{T}_{BL}} \quad (3.4.1.3.3.1-3)$$

ここで、 λ_e :有効熱伝導率である。

予測シミュレーションの X,Y 方向の計算領域およびメッシュ幅は、測定から得られる熱物性分布データに一致させた。表 3.4.1.3.3.1-1 に予測シミュレーション条件を示す。

表 3.4.1.3.3.1-1 予測シミュレーション条件

条件名	フィルター種類	充填率, vol. %	体系サイズ, $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	メッシュサイズ, $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	温度差, K
FA-10V	A	10	450×500	5×5	10
FA-20V	A	20	500×500	5×5	10
FA-30V	A	30	500×500	5×5	10
FA-50V	A	50	500×500	5×5	10
FA-60V	A	60	500×500	5×5	10
FA-70V	A	70	500×500	5×5	10
FB-50V	B	50	500×500	2.5×2.5	10
FB-60V	B	60	500×500	2.5×2.5	10
FB-70V	B	70	500×500	2.5×2.5	10

3.4.1.3.3.2 2体相関関数解析

熱物性分布の分布状況の特徴を抽出するための2体相関関数を考案し、解析を実施した。図 3.4.1.3.3.2-1 に2体相関関数解析の概略を示すとともに、以下に2体相関関数解析の手順を示す。

手順①

中心 i から内環 $rc-d$ 、外環 $rc+d$ に囲まれた円環に入りうる全ての点に対して、2点の熱伝導率調和平均値を計算する。

手順②

中心 i を移動させ手順①を繰り返す。中心 i を移動させ、全サイトをカバーする

手順③

手順①および②で取りうる全てのペアの熱伝導率調和平均値について相加平均を取る。

* 手順①～③を定式化したものを式 (3.4.1.3.3.2-1) に示す。

$$S = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \frac{2\lambda_i \lambda_j}{\lambda_i + \lambda_j}, \text{ if } 0 < r_c - d \leq r_{ij} < r_c + d$$

$$n = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N 1, \text{ if } 0 < r_c - d \leq r_{ij} < r_c + d$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$
(3.4.1.3.3.2-1)

手順④

距離 r_c を 0 ～ 「体系の対角線の長さ」 まで変化させて手順①～③を繰り返す。

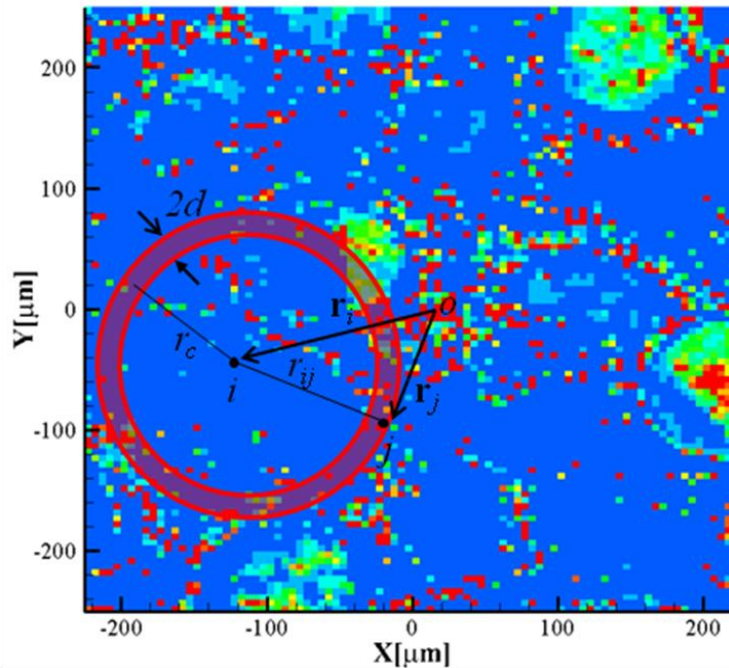


図 3.4.1.3.3.2-1 2 体相関解析概略

この手順で計算される 2 体相関関数は、調和平均がベースとなっていることから、熱伝導率の高い点同士が多数含まれる場合に、値が大きくなる性質を示す。

2 体相関関数解析では、こうして作成した相関関数値は同じ熱伝導率の度数分布を持ち、空間的にランダムに配置された分布データを作成し、そこから計算された値（ベースライン）と比較することで、解釈が可能となる。ベースラインは乱数を用いて配置していることから 10 回の平均を取ることで平坦化した。

2 体相関関数の挙動を二等辺三角形（短辺 $100\mu\text{m}$ 、長辺 $206\mu\text{m}$ ）の頂点にフィルター粒子を模擬した直径 $50\mu\text{m}$ の高熱伝導領域を配置した分布データと中心に直径 $200\mu\text{m}$ の低熱伝導領域を配置した分布データに対して例示する。図 3.4.1.3.3.2-2 に両分布データを示す。

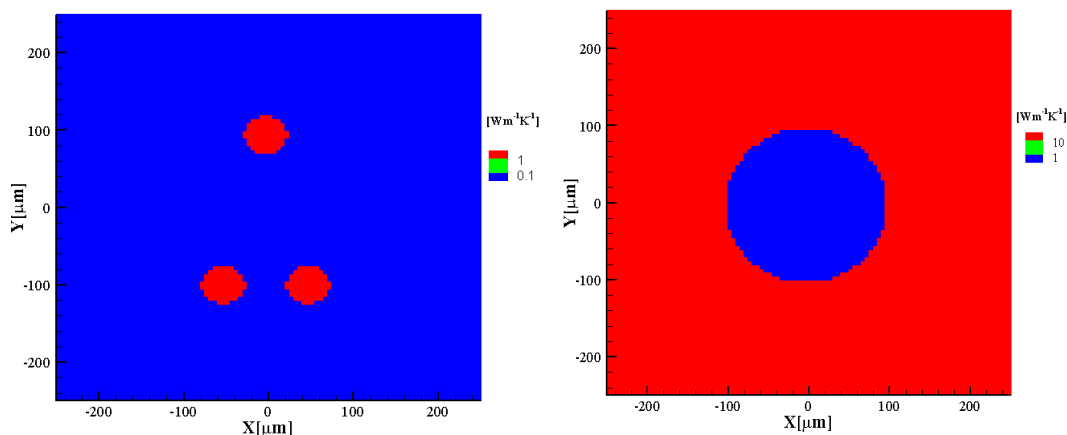


図 3.4.1.3.3.2-2 熱伝導率分布図

左) 高熱伝導領域を二等辺三角形の頂点に配置

右) 円形の低熱伝導領域を中央に配置

図 3.4.1.3.3.2-2 の両データに対して取得した相関関数の挙動を図 3-5-4 に示す。

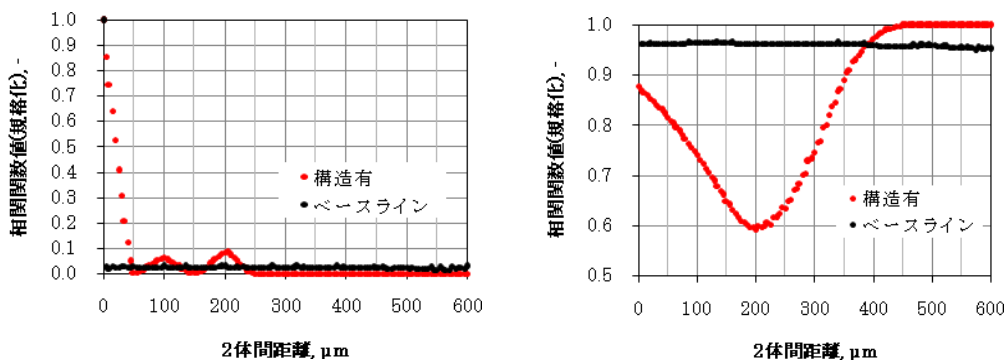


図 3.4.1.3.3.2-3 相関関数の挙動例

左) 高熱伝導領域を二等辺三角形の頂点に配置

右) 円形の低熱伝導領域を中心に配置

図 3.4.1.3.3.2-3 左) において、0~50 μm における相関関数値の高い値は、各頂点に配置された同一高熱伝導率領域内でのサイト同士の相関に起因する。100 μm 、200 μm 近傍のピークはそれぞれ、短辺、長辺の長さに対応していることから、各高熱伝導率領域間での高熱伝導率サイトの相関に起因する。一方図 3.4.1.3.3.2-3 右) において、中央に単一円形の低熱伝導率領域が存在するため、その直径 (200 μm) を中心とした窪み (下に凸のピーク) が形成されている。このように、ベースラインを基準として、上に凸、下の凸のピークと熱伝導率分布等を組み合わせて解釈することで、熱伝導率分布データが持つ構造的特徴を抽出することが可能である。

3.4.1.3.3.3 熱伝導解析の結果

フィラーA および B について、熱浸透率分布データから変換した熱伝導率分布データを図 3.4.1.3.3.3-1 および図 3.4.1.3.3.3-2 にそれぞれ示す。図 3.4.1.3.3.3-1 より、フィラーA の低充填（～30vol.%）側では、高熱伝導領域が粒子状に存在しているのを把握できるのに対し、高充填側（50vol.%～）では明瞭な区別は難しいが、高熱伝導領域がある程度大きな塊として存在している事が伺える。図 3.4.1.3.3.3-2 のフィラーB については、 $20\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上の高熱伝導領域が塊になって存在する様子が伺える。逆に、青色コンターの低熱伝導領域は丸みを帯びた形状で高熱伝導領域に囲まれるようにも見受けられる。

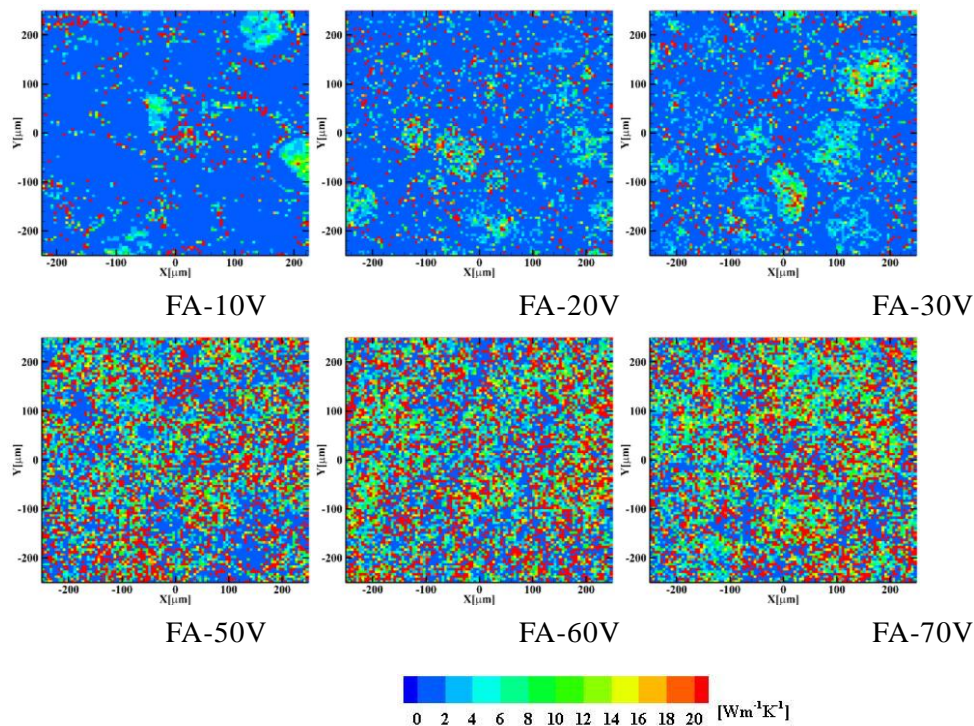


図 3.4.1.3.3.3-1 フィラーAにおける熱伝導率分布

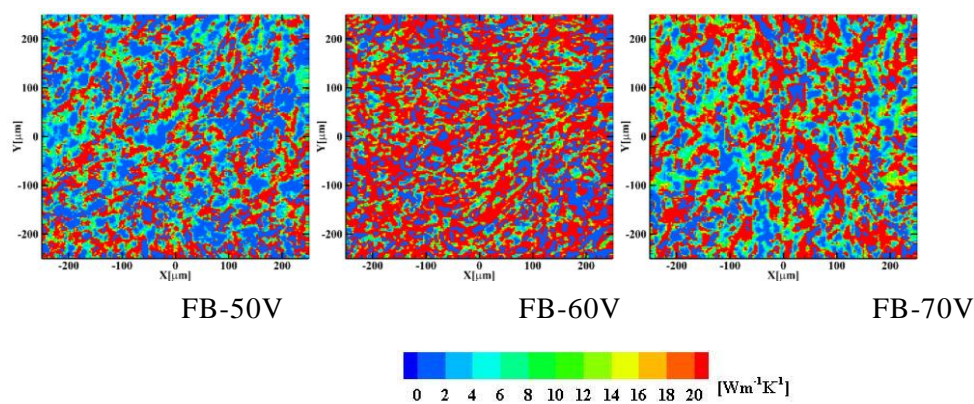


図 3.4.1.3.3.3-2 フィラーBにおける熱伝導率分布

次に、有効熱伝導率予測シミュレーションでは試料に与える温度勾配方向を X,Y 方向の 2 パターン試行し、試料の異方性についても合わせて評価した。図 3.4.1.3.3.3-3 にそれぞれフィラーA、フィラーB の規格化された有効熱伝導率を示す。ここで、フィラーA では最も高い値を示した 60vol.% の Y 方向の有効熱伝導率予測値、フィラーB では 60vol.% の X 方向の有効熱伝導率予測値でそれぞれ規格化した。

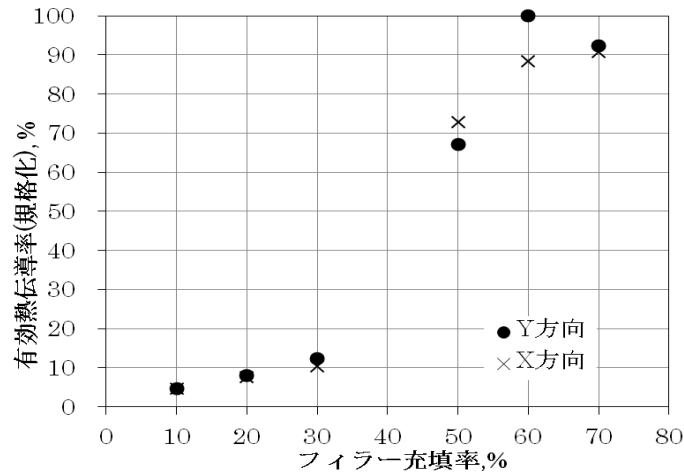


図 3.4.1.3.3.3-3 フィラーAにおける有効熱伝導率予測値(規格化済)

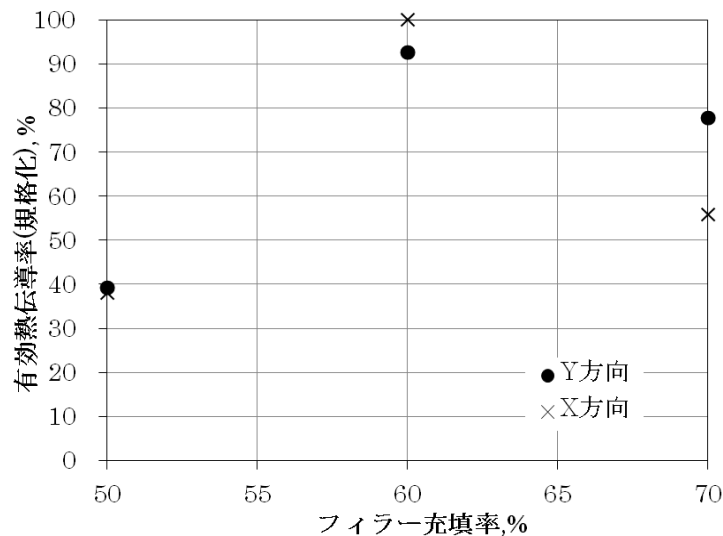
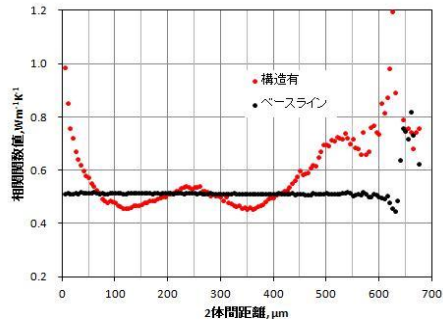


図 3.4.1.3.3.3-4 フィラーBにおける有効熱伝導率予測値(規格化済)

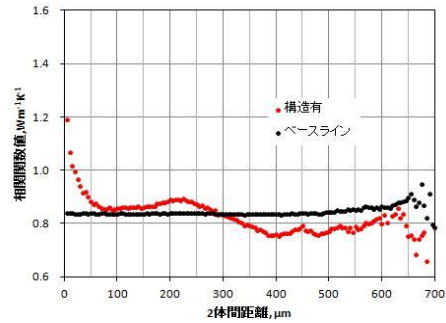
図 3.4.1.3.3.3-3 に示すように、フィラーA については低充填側 (~30vol.%) と高充填側 (50vol.%~) で大きく値が異なり、高充填側の値が大きくなった。これは 40vol.% 前後でフィラー粒子同士が接触するパーコレーション現象による熱伝導パスの形成のためと考えられ、本アプローチによってもこうした従来の知見と矛盾することの無い結果を得ることができた。60vol.% については、X,Y 方向の値に異方性が見られた。図 3.4.1.3.3.3-4 においては、フィラーB の 70vol.% で異方性が確認された。フィラーB において 60vol.% の有効熱伝導率が最も高くなっている理由として、図 3.4.1.3.3.3-2 の熱伝導率分布図から推察するに、50vol.%、70vol.% と比べて、全体的に赤い(高熱伝導の)

領域が多く、青い（低熱伝導の）領域が少ないためであると考えられる。

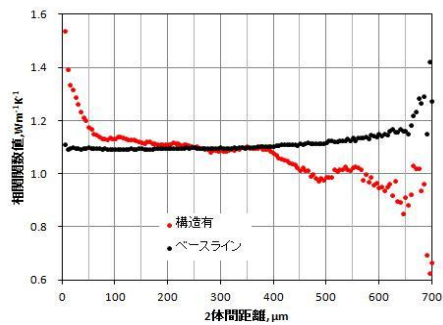
次にフィラーA、フィラーBの2体相関解析の結果について、それぞれ図 3.4.1.3.3.3-5 及び図 3.4.1.3.3.3-6 に示す。両図において、赤いプロット、黒いプロットはそれぞれ、構造を持った熱伝導分布データの相関関数値とベースラインの値である。



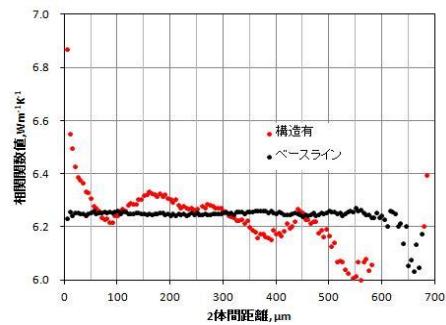
FA-10V



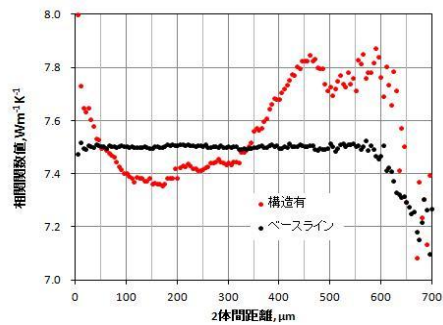
FA-20V



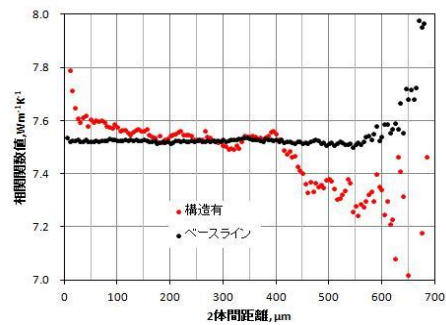
FA-30V



FA-50V

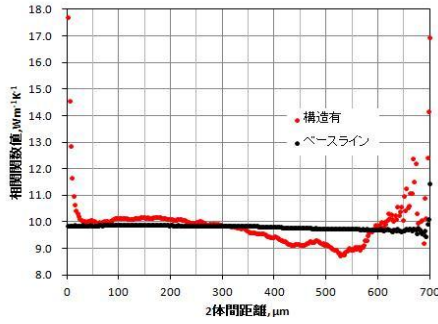


FA-60V

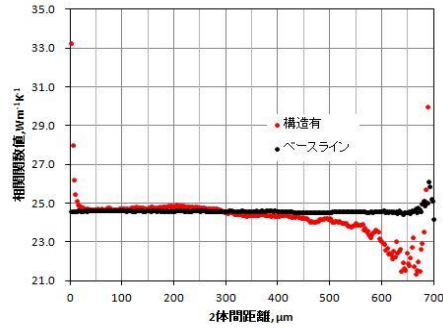


FA-70V

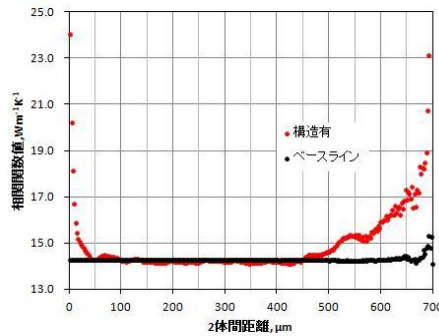
図 3.4.1.3.3.3-5 フィラーAの2体相関関数値



FB-50V



FB-60V



FB-70V

図 3.4.1.3.3.3-6 フィラーBの2体相関関数値

図 3.4.1.3.3.3-5 よりフィラーA では 30vol.%、70vol.%を除いた条件において 50 μ m 近傍でベースラインと相関関数が交差した。30vol.%、70vol.%については、2体間距離 0～30 μ m の傾きから外挿すると、ベースラインとの交点は 50 μ m 付近となる。一方、図 3.4.1.3.3.3-6 においては、どの条件においても 50 μ m 近傍でベースラインと交差している。また、図 3.4.1.3.3.3-5 および図 3.4.1.3.3.3-6 を俯瞰してみると、相関関数の挙動は以下に分類できる。

パターン 1：ベースラインを上下に横断する。(FA-10V)

パターン 2：ベースラインと 2体間距離 0 近傍で交差後、下まわる。その後 300 μ m 近傍で再びベースラインを上回る。(FA-60V、FB-70V)

パターン 3：2体間距離 0 よりベースラインと同じか大きな値をとり続け、ベースラインと 300 μ m 近傍で交差した後、ベースラインを下回る。(FA-10V、FA-60V、FB-70V 以外)

パターン 1 はフィラー充填率が低く、熱物性分布図においても明確にフィラー粒子の存在が把握できその数も少ない場合に現れると考えられる。パターン 2 は図 3.4.1.3.3.3-1 右や図 3.4.1.3.3.3-2 右で例示したように、中心に低熱伝導領域が多く含まれている場合であると考えられる。パターン 3 はある程度フィラーの充填率が高く、さらに体系全体に大きな偏りがなく高熱伝導率の領域が分布している状態であると考えられる。

3.4.1.3.3.4 有効熱伝導率と材料構造に関する考察

前節では、有効熱伝導率と複合材料構造に顕著な特徴が現れた FA-60V、FB-70V について考察する。

FA-60V についての考察

図 3-5-5 に示す通り、有効熱伝導率予測値において異方性を示した。試料自体は分散系複合材料であり異方性が出るような作製ではないことから、この異方性が現れた原因について考察を進める。まず図 3.4.1.3.3.4-1 に FA-60V の相関関数値（2 体間距離 0~600 μm ）を再掲する。

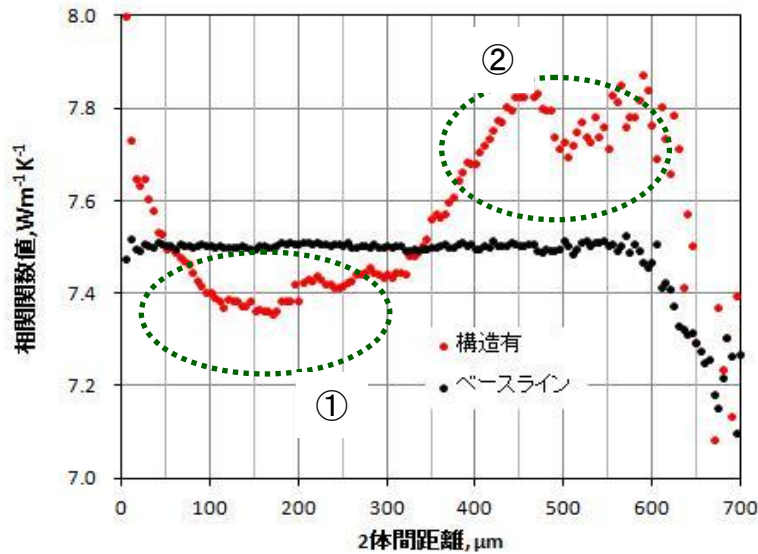


図 3.4.1.3.3.4-1 FA-60V 相関関数値

図 3.4.1.3.3.4-1 領域①において構造有りの相関関数値はベースラインを下回っていることから、FA-60V の試料は中心付近に低熱伝導領域が存在している。一方、領域②は、測定範囲の端側の影響が強く反映される距離であって、測定範囲端側において中心部分よりも高い熱伝導領域が存在する。次に、図 3.4.1.3.3.4-2 に FA-60V について試料 Y 方向に温度勾配をかけた場合の Y 方向熱流束分布を示す。コンターの最大値は体系を貫く熱流束の平均値と概ね一致する。

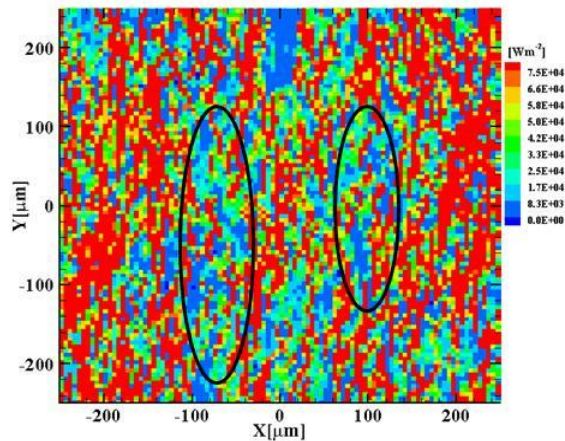


図 3.4.1.3.3.4-2 FA-60V の Y 方向に温度勾配を設けた際の Y 方向熱流束

図 3.4.1.3.3.4-2 より、Y 方向の熱流束は X 軸で (-250 μm ~-100 μm 、100 μm ~250 μm) の領域に於いて、大きな値を示しており、中心部分を通る熱流は相対的に小さいことが解る。図 3.4.1.3.3.4-2 の黒丸で囲んだ縦長の領域は特に低い熱流束となっており、熱伝導率の低い領域が縦長 (Y 方向に伸びた形で) で存在していることを示唆している。実際に図 3.4.1.3.3.4-1 の FA-60V の熱伝導率分布図で確認してみると、同領域はコンターで青色となる部分が多く含まれており、低熱伝導領域が Y 方向に伸びた形で確認できる。一方、X 方向端側には、高熱伝導率の領域が集中している。このため Y 軸方向には良好な熱伝導パスが形成されていると言える。

一方、特定方向に長く伸びた低熱伝導率領域は、その方向に垂直な方向 (FA-60V の場合は X 方向) に対しては、熱伝導パスを分断するような大きな熱抵抗として機能する。よって FA-60V にて X,Y 方向の有効熱伝導率の値に差が現れたのは、Y 方向では良好な熱伝導パスが形成されたのに対して、X 方向では熱流を遮るように低熱伝導率領域が存在し、大きな熱抵抗として働いたためである。

考察 2 : FB-70V について

FB-70V においても、図 3.4.1.3.3.4-4 に示すように、X,Y 方向の有効熱伝導率に違いが現れた。相関関数の挙動から、2 体間距離が 50 μm 以降の領域においてベースラインを若干下回り中心付近は比較的低い熱伝導領域、450 μm より長い領域 (体系の端側) では、比較的高い熱伝導率の領域が存在することが解った。熱の流れ具合を見るために図 3.4.1.3.3.4-3 に Y 方向に温度勾配を設けた際の FB-70V の Y 方向の熱流束分布を示す。コンターの最大値は体系を貫く熱流束の平均値と概ね一致する。相関関数の挙動からは、測定領域端側に高熱伝導領域が存在し、端側の熱流束が大きいことが期待されたが、図 3. 4.1.3.3.4-3 からは、中心付近の熱流束が大きく、端側に於いては中心付近と比較して熱流束が大きいとは言い難い。むしろ測定領域左下においては青色コンターの割合が多く、熱は多く流れていない事が伺える。

FB-70V の特徴として、Y 方向に伸びた低熱流束領域 (図中黒枠の領域) が多く見受けられる事が挙げられる。これらの低熱流束領域は図 3.4.1.3.3.3-3 の FB-70V における低熱伝導率の領域と対応している。FA-60V 同様に、こうした領域は Y 方向の熱伝導パスの形成を阻害しない (低熱抵抗である) 一方で、X 方向には熱の流れを遮る領域が多くなるため、高い熱抵抗として働く領域である。

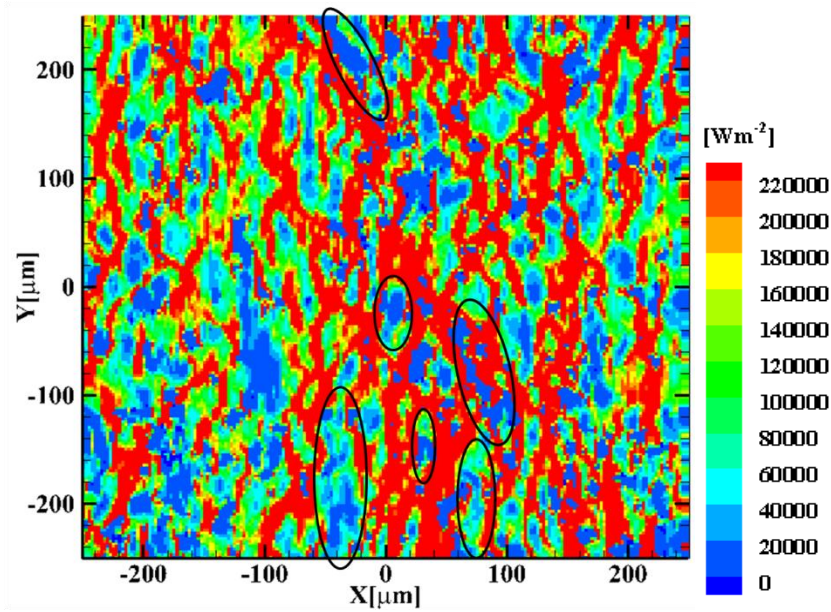


図 3.4.1.3.3.4-3 FB-70V の Y 方向熱流束分布

X 方向に温度勾配を付けた際の X 方向熱流束分布を図 3.4.1.3.3.4-4 に示す。コンターの最大値は系を貫流する熱流束の値とした。図中の黒枠は図 3.4.1.3.3.4-3 の黒枠と対応させている。実際に図 3.4.1.3.3.4-4 において、黒枠で囲った領域は X 方向の熱流束は小さく、熱の輸送への貢献は小さいことが確認できる。

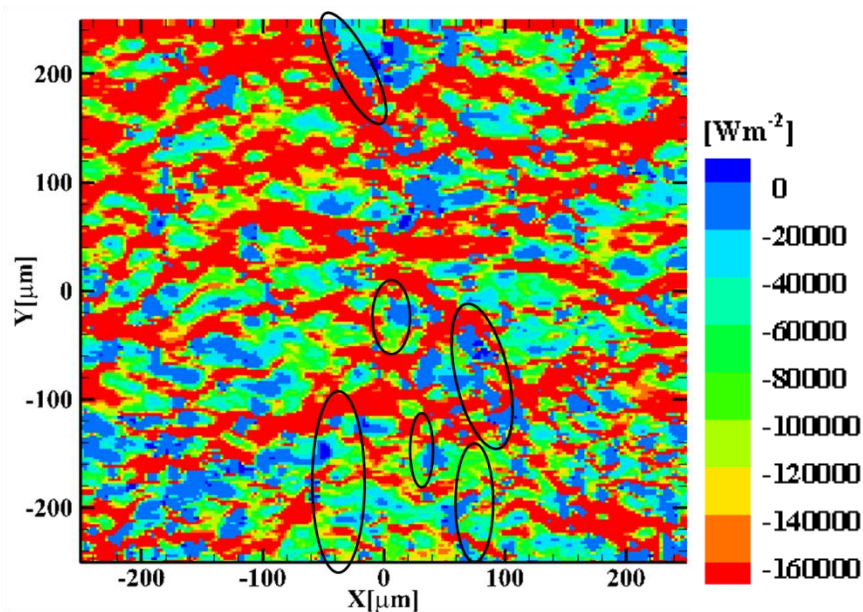


図 3.4.1.3.3.4-4 FB-70V の X 方向熱流束分布

以上より、分散系複合材料の熱物性測定により得られた熱物性分布データに対して、熱伝導シミュレーションを援用した有効熱伝導率予測技術と相関関数による熱物性分布構造の特徴抽出技術を開発した。有効熱伝導率予測技術においては、従来知見と同

様に、フィラー充填率が 40vol.% 近傍を境として有効熱伝導率が大幅に上昇する傾向を得ることができた。また、相関解析技術と有効熱伝導率シミュレーションから得られた熱流束分布図を組み合わせることで、有効熱伝導率の異方性発現について、熱物性分布構造の特徴から説明することができた。

3.4.1.3.4 超ハイブリッド材料の熱拡散率異方性評価

超ハイブリッド材料では、成型時の樹脂の流れとフィラー形状の関係より、フィラーの微視的な配向がマクロの熱物性に影響することが分かった。そこで、新規開発された各種フィラーを用いてディスク状に成形したハイブリッド材料について、熱拡散率の異方性評価を行った。ここでは、利用した評価技術と特徴的な評価結果の一部について説明する。

評価に利用した技術は、3.4.1.2.2 項で用いたスポット周期加熱距離変化法である。ディスク状に成形した試料の下部からレーザーで周期加熱し、図 3.4.1.3.4-1 の横方向測定で示すように測温位置を横方向にシフトすることでディスク面内の熱拡散率を測定する。一方、測温位置を加熱スポットと同軸に固定し加熱の周波数をシフトすることで厚さ方向の熱拡散率を測定する。

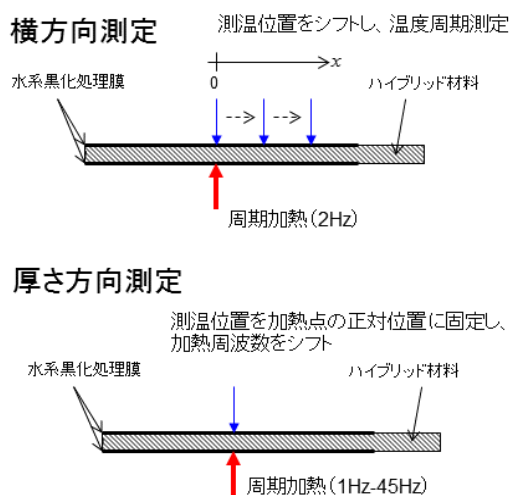


図 3.4.1.3.4-1 スポット周期加熱距離変化法を用いた超ハイブリッド材料の熱拡散率異方性測定

評価した試料は、直径約 20mm、厚さ約 0.5mm に成形したハイブリッド樹脂である。フィラー開発パートが作製した各種のフィラーを様々な体積分率で含有させ、熱拡散率の異方性を評価した。図 3.4.1.3.4-2 は、評価の代表的な結果である。図の横軸はサンプル種類を示し、黒点は厚さ方向の熱拡散率、赤点は面内方向の熱拡散率である。また、白抜き点の点は、レーザーフラッシュ法による測定結果（厚さ方向）を比較のため示したものである。ほぼすべての試料において、面内方向の熱拡散率が厚さ方向よりも高くなることが明らかになった。また、異方性の差はフィラー種類により特徴的であり、試料 S6 では面内方向の熱拡散率は非常に高いが、厚さ方向の熱拡散率は 1/3 程度に減少する。一方でフィラー開発の進展により試料 S10 では、面内・厚さ方向ともに高い熱拡散率が実現された。

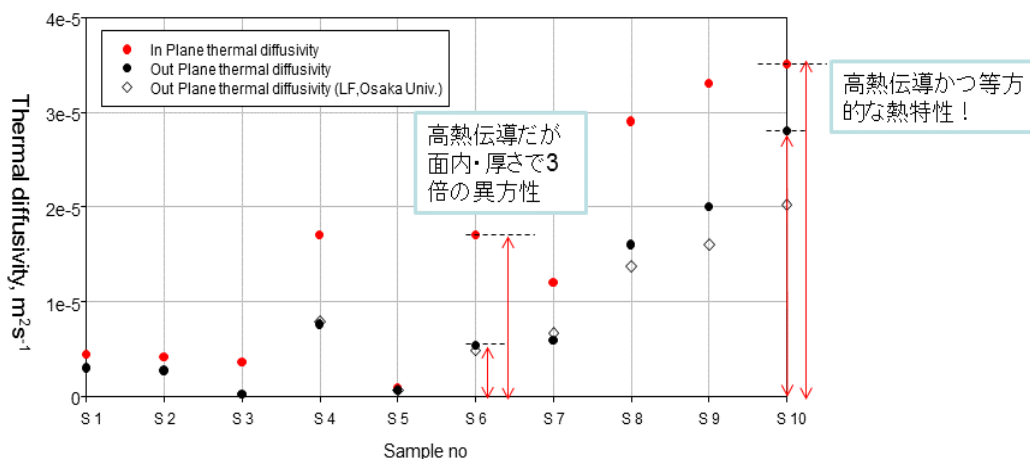


図 3.4.1.3.4-2 超ハイブリッド材料の熱拡散率の異方性評価例

3.4.1.4 成果のまとめ

本サブテーマでは、超ハイブリッド材料開発のために複数の熱物性評価技術を開発し、これらを開発材料の評価に利用することで、プロジェクト内へのデータの蓄積と開発の方向性に有益な情報提供を行った。プロジェクトの開発・利用技術は、素材ファイラー単体の熱拡散率を定量する技術、ファイラーをハイブリッド化した樹脂の熱物性の分布構造評価技術およびハイブリッド樹脂の熱拡散率の異方性評価技術である。これらの評価技術は、素材レベルからバルクまで各種材料のスケールごとに対応するものであり、超ハイブリッド材料開発ならではの評価技術体系を確立できたものと考えられる。また、超ハイブリッド材料は、優秀なファイラーを開発だけでなく、これらのファイラーをどのように分布させ最適化するかが重要な課題であり、本サブテーマでは超ハイブリッド材料の実験的な熱物性分布結果を基に数値的な考察を行うことで、有効熱伝導率の解析や熱伝導の阻害要因となる構造の評価を行い、複雑系である超ハイブリッド材料の熱伝導の発現要因に関する研究成果を得た。

また評価技術により得られた測定データは、開発パートに提供することで材料開発の方針決定に役立てられた。上記の成果以外に、産総研において公開中の熱物性データベースの基本アルゴリズムを統合処理パートに対して提供することでプロジェクト内のデータの集約化に貢献した。

参考文献

- 1) D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.*, 61, p.802 (1990)
- 2) ISO/TTA4:2002(E) "Measurement of thermal conductivity of thin films on silicon substrates"
- 3) Yamane, *Proc. 25th Japan Symp. Thermophys. Prop.*, 25, p.272 (2005)
- 4) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato, A. Maesono, *Rev. Sci. Instrum.*, 56, p.1643 (1985)
- 5) T. Yamane, Y. Mori, S. Katayama, M. Todoki, *J. Appl. Phys.*, 82, p.1153 (1997)
- 6) 馬場哲也 ; 「新編伝熱工学の進展」第3巻 (日本機械学会編) 163-226 (養賢堂, 2000) .
- 7) T. Baba, *Proceedings of 10th International Workshop on THERMAL INvestigation of Ics and Systems* (Sophia Antipolis, France, 2004) pp.241-249.
- 8) C. A. Paddock, G. L. Eesley, *J. Appl. Phys.*, 60, p.285 (1986)
- 9) W. S. Capinski, H. J. Maris, *Rev. Sci. Instrum.*, 67, p.2720(1996)
- 10) W. S. Capinski, H. J. Maris, T. Ruf, M. Cardona, K. Ploog, D. S. Katzer, *Phys. Rev. B*, 59, p.8105 (1999)
- 11) B. C. Daly, H. J. Maris, A. V. Nurmikko, M. Kuball, J. Han, *J. Appl. Phys.*, 92, p.3820 (2002)
- 12) B. C. Daly, H. J. Maris, W. K. Ford, G. A. Antonelli, L. Wong, E. Andideh, *J. Appl. Phys.*, 92, p.6005 (2002)
- 13) H. Lyeo, D. G. Cahill, B. Lee, J. R. Abelson, M. Kwon, K. Kim, S. G. Bishop, B. Cheong, *Appl. Phys. Lett.*, 89, p.151904 (2006)
- 14) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.38, 1999, L1268-1271.
- 15) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, *Meas. Sci. Technol.*, IOP, Bristol, vol.12, 2001, pp.2064-2073.
- 16) 産業技術総合研究所計量標準総合センター <http://www.nmij.jp/kosei/user.html>
- 17) M. Kuwahara, O. Suzuki, N. Taketoshi, Y. Yamakawa, T. Yagi, P. Fons, K. Tsutsumi, M. Suzuki T. Fukaya J. Tominaga, T. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, No.2B, p.1419 (2006)
- 18) T. Yagi, K. Tamano, Y. Sato, N. Taketoshi, T. Baba, Y. Shigesato, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23, p.1180 (2005).
- 19) T. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.48, No.52009, in press.
- 20) N. Taketoshi, M. Ozawa, H. Ohta, T. Baba, *AIP Conference Proc.* 463, 10, p.315 (1999)
- 21) T. Yagi, N. Taketoshi, H. Kato, *Physica C*, 412-414, p.1337 (2004)
- 22) S. Ikeuchi, T. Yagi, H. Kato, *J. Cryp. Soc. Jpn.*, 40, p.335 (2005)
- 23) K. E. Goodson and M. Asheghi, *Microscale Thermophys. Eng.*, 1(1997)225.
- 24) 田口良弘、地紙平、齋木敏治、長坂雄次 : 第27回日本熱物性シンポジウム、J132

- 25) 竹澤, 高熱伝導性コンポジット材料, シーエムシー出版, (2011)p21
- 26) 新編熱物性ハンドブック, 養賢堂, (2008)p.294
- 27) 伝熱工学資料改訂第 5 版, 日本機械学会, (2010) p.288

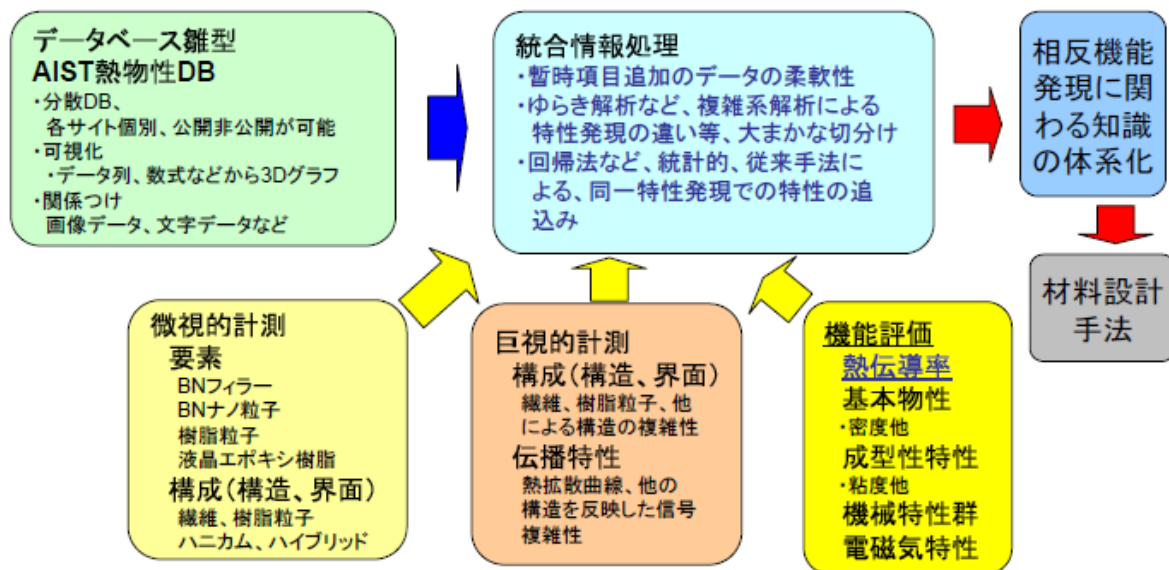
3.4.2 材料設計に資する統合評価・支援技術開発（三菱化学担当）（その1）

達成状況

AISTのDBの中に構成する形で不足するデータを補い、統合処理、体系化の中核となるDBは構成できたが、物性測定が熱伝導率中心であり、相反する機械特性、成型性の測定には至っていない。DB自体は、利用する目的が少しでも変わると逐次修正の必要な箇所が出現するため、使用目的に合わせて変換できるように、連携独立したDB化に備えて各種のDBエンジンを調査した。また、フィラー間化学結合形成時の熱伝導率の分子レベル的考察も行い、熱伝導率を向上させるための因子として、フィラー間熱抵抗低減が重要な因子であることがカーボンナノチューブ（CNT）、窒化ホウ素ナノチューブ（BNT）のMD計算から推察された。

実際のBN塗布膜の熱物性顕微鏡データへのゆらぎ（複雑系）解析適用について、AISTより提供を受けたデータを用いて解析した結果、ゆらぎ解析の有用性、解析による高熱伝導材料開発の可能性を試行の範囲であることが見出せた。現時点では、開発中の材料データを用いているため、解析が行えても、その性状が不明確で比較検討ができない場合があった。

3.4.2.1 産総研の熱物性DBを統合処理体系化フレームワークの中心として試行導入



各種計測、評価結果等の情報を収集、解析、統合処理、材料開発各パートへフィードバック

図 3.4.2.1-1 熱物性 DB 統合処理体系化の全体像

統合処理の中核となるデータベースの作成作業を実施した。DBの入力項目には、熱物性機械特性、成型性などの相反する機能を発現させるための解析に必要な項目以外に、後々熱設計等の部材設計に活かせるような種々の項目も組み込んだ（図 3.4.2.1-2）。

また DB 自体は、利用する目的が少しでも変わると逐次修正の必要な箇所が出現するために、変更しやすい DB エンジンを固定した形というよりもむしろ目的に合わせて変換

できるよう、連携独立した DB 化に備えて各種の DB エンジン进行调查した。なお、AIST の熱物性データベースの自身の説明は略す。

AISTの熱物性DBをフレームワークの中心として試行導入

・物性項目の選択し、データを入力

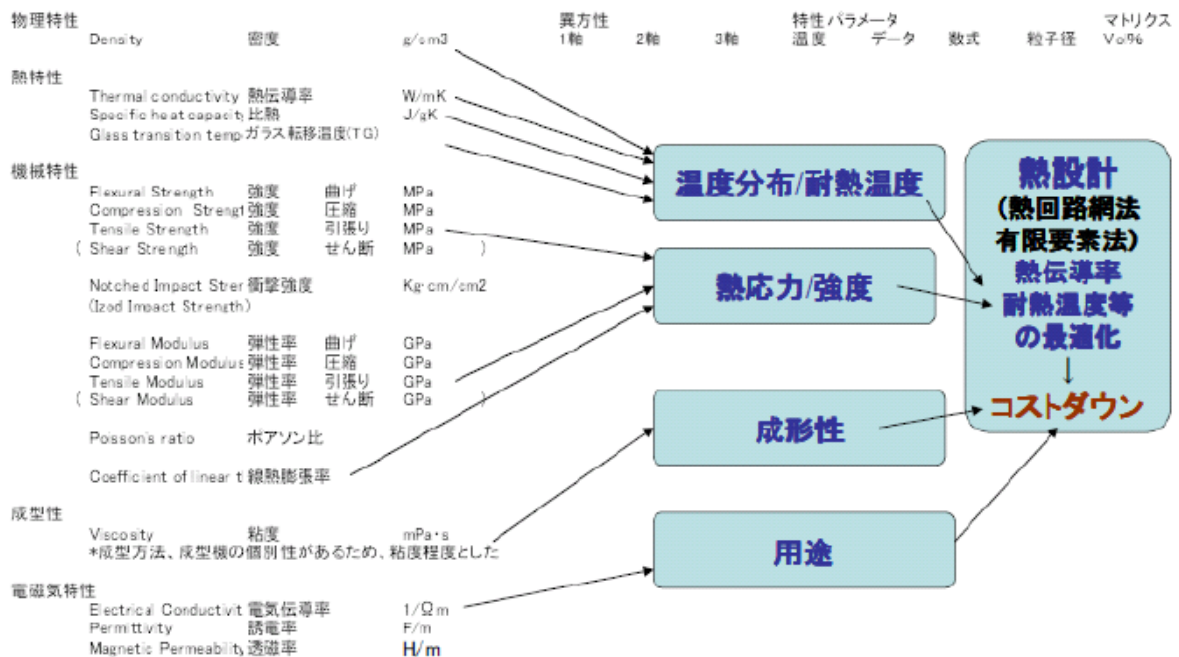


図 3.4.2.1-2 物性入力データ 1

機械的性能の中では、相反機能を示す特性の例として、衝撃強度があげられる。使用できる温度制限を考慮すると、耐熱温度（ガラス転移温度 T_g による）のみならず、温度上昇に伴って発生する内部熱応力が強度を超えて破損に至る可能性を忘れてはならない。それによる温度制限も重要になる。このため、熱膨張率だけでなく機械特性の弾性率も実際

の使用では重要な特性になる。またこの破損は形状の効果もあり、複雑な形状では有限要素法による計算が必要になる。このような項目も必要であるから今回は積極的に追加している（図 3.4.2.1-2,3）。

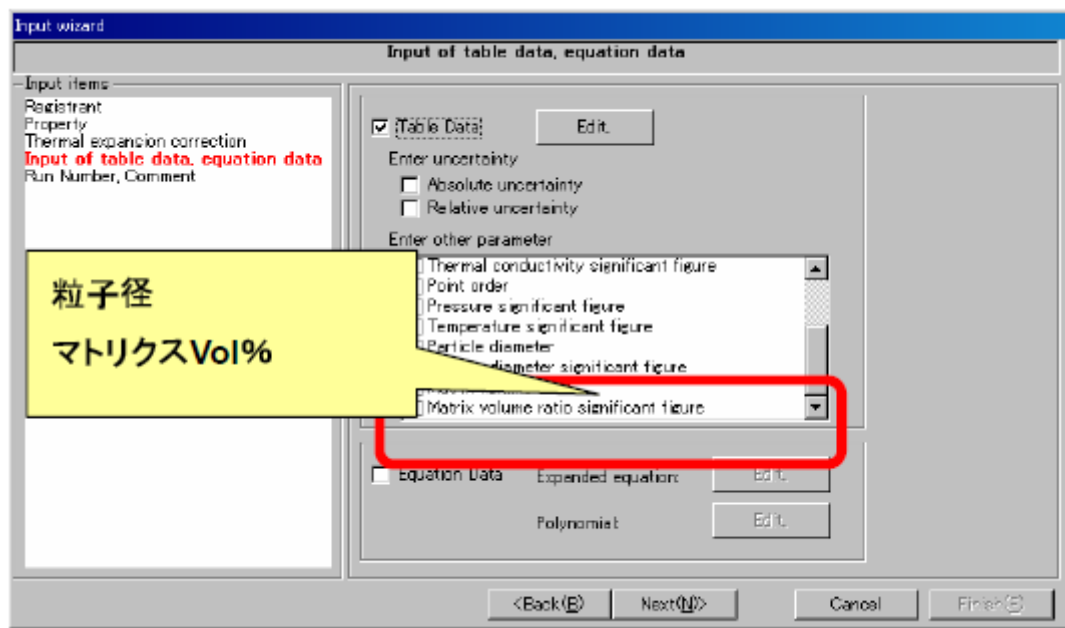
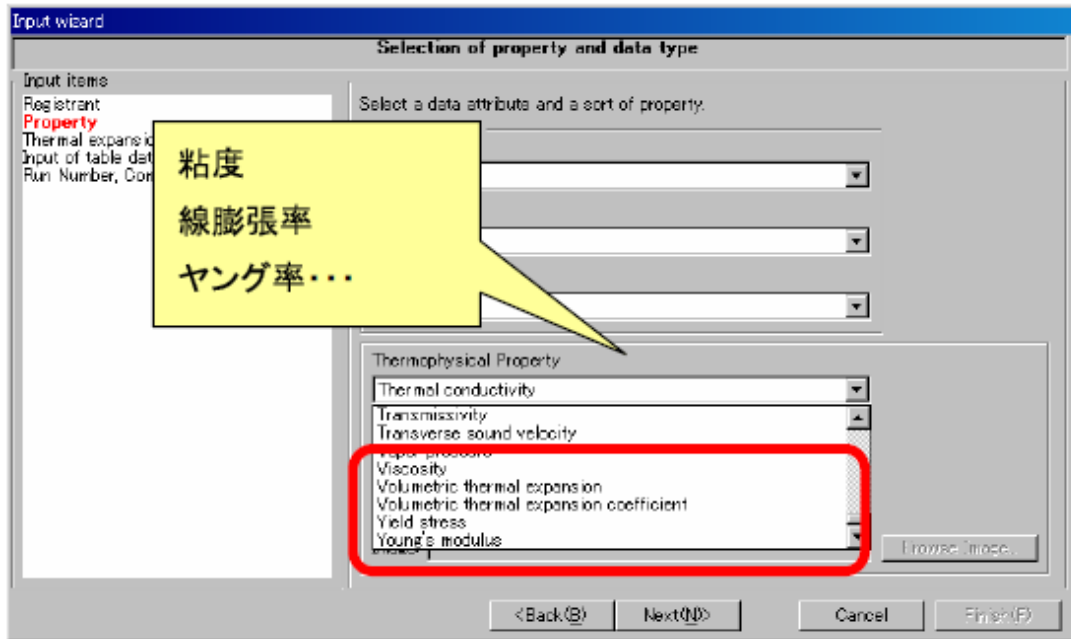


図 3.4.2.1-3 物性入力データ 2

このようにすれば重回帰解析のような相反機能発現のための解析だけでなく、実際に使用される状況の熱シミュレーションも行うことができ、最終製品形態での使用温度や熱応力から、材料の耐熱性や強度の最適化を行うことに相当するわけであり、更にコストダウンの可能性も検討できる。

成形性では、実際に成形加工を行っている部門にヒアリングした。それによれば金型の

温度データ等の条件は成形機ごと異なっている。このため機械特性の場合と同じように進めることはできないので、ここでは粘性のみを厳選した。なぜなら、粘弾性は測定自体が難しく、実測値の誤差を除かないまま解析しても意味がないためである。

次に電磁気特性であるが、実用途では特定の測定方法に依存した特殊な特性も数多く、複雑であるので、ここでは最も重要な電気伝導率、誘電率、そして透磁率に集約させ、その3つとしている。

なお、これらの項目は、AIST側の作業により追加されている。DBの持つ特性を反映して、2方法に分けて追加されている。

以下に実際の入力例を示していく。

改変したDBに、これまでに得られたBN膜、BN複合材（錠剤成型）、BN成形品、ダミー材としてCF複合材（手加工品）、CF成型品の熱伝導率のデータについて入力を行った。データ総数は300を超えた（図3.4.2.1-4）。

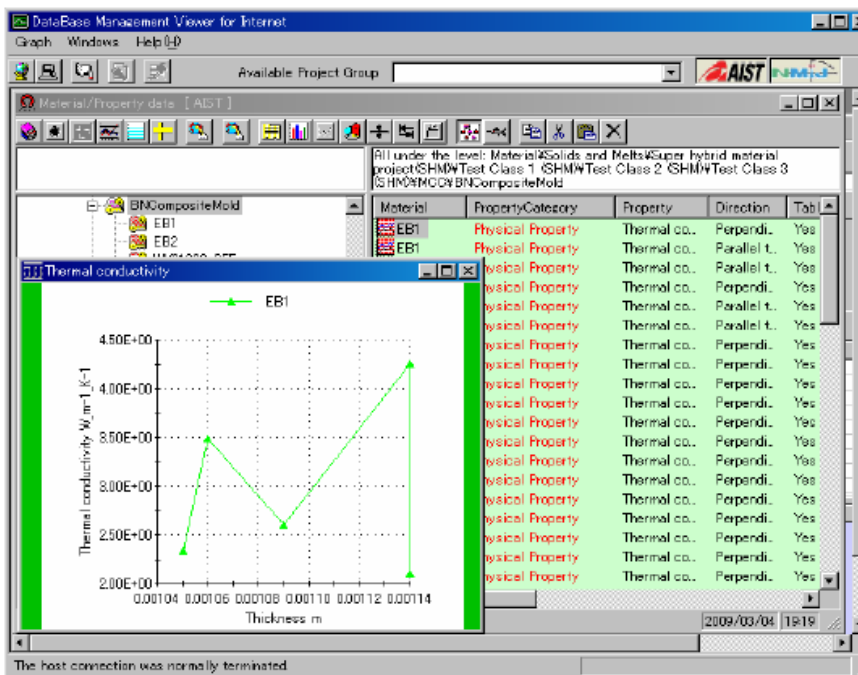
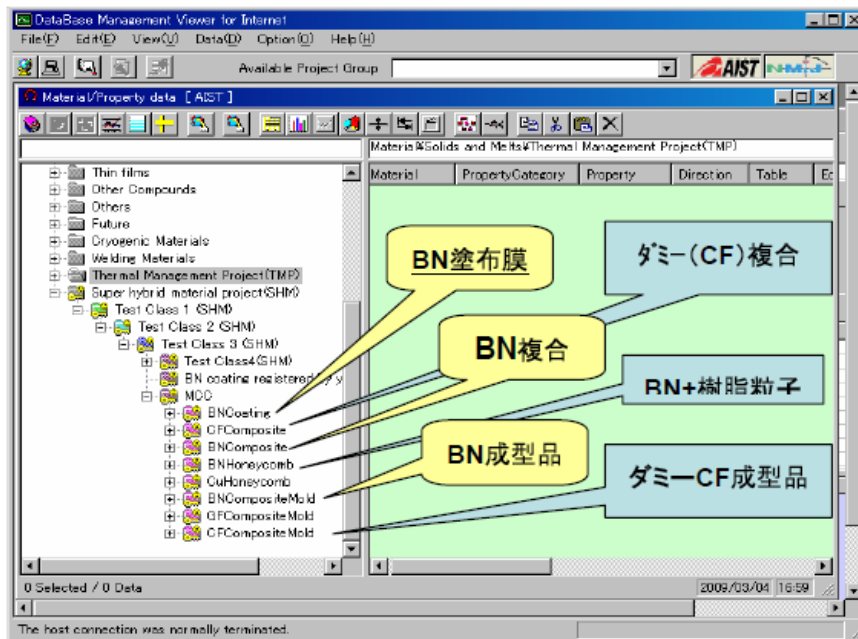


図 3.4.2.1-4 実際の入カデータ例

フィラー間化学結合形成時熱伝導率の分子レベルの考察

フィラー間化学結合形成時の熱伝導率への影響について計算を行った結果、フィラー同士がファンデルワールスカで結合しただけではフォノン伝導を有効に行うことができず、バインダなど何らかの方法でフィラーの接触状態を固定することが熱伝導向上に必須あるいは理想的であることが示された。

更にナノフィラーの一例として BN チューブを扱い、その熱伝導性を向上させるための設計指針を提示することを目的として、量子論的考察を行った。アプローチとしては次の方法による。

- a. チューブ材料のなかで顕著に熱伝導性に優れたカーボンナノチューブ (CNT) の電

子状態とボロンナイトライドナノチューブ (BNT) の電子状態を定性的に比較考察した (図 3.4.2.1-5)。

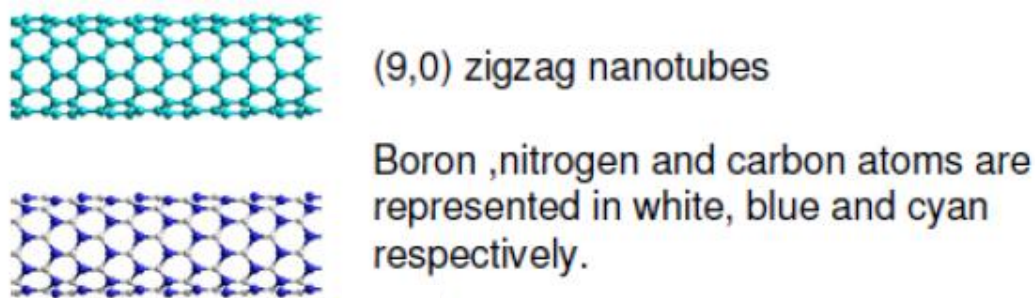


図 3.4.2.1-5 CNT と BNT の構造比較

b. MD シミュレーションを行い、複数 BNT、BNT と CNT の混合系、など幾つかのモデル系で MD 解析を行い、次に量子化学的考察を行った (図 3.4.2.1-6)。

考察結果は次の 2 項目に要約することができる。

- ・量子化学的に、(実現までに横たわる困難はとりあえず無視して) BNT の性能向上をもたらすような提案としては、多重チューブ構造をとって、BNT と CNT を共存させることである。プレリミナリー計算による微視的解析からフィラー同士の接触熱抵抗、フィラー間の弱い化学結合形成により、熱伝導率がある程度向上する可能性が定性的に示唆された。
- ・分子レベルの考察から理論限界として、単純混合によるファンデルワールス (vdw) 相互作用だけでは達成は難しく、電子密度に顕な影響を与える相互作用が必須であるという論理的帰結を導いた。つまり、vdw 相互作用だけでは、分子振動の伝達にあまりにも自由度が介在し、なんらかの押さえつけが介在しないかぎり、熱伝導の改善につながる分子レベルの振動を伝達することはむずかしいと考えられる。

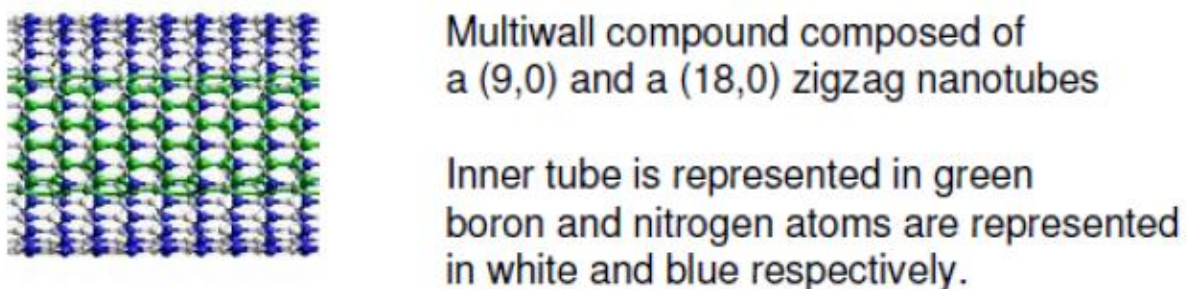


図 3.4.2.1-6 CNT、BNT の MD シミュレーション結果

BN 塗布膜の熱物性顕微鏡データの「ゆらぎ (複雑系) 解析」適用

巨視的解析の試行として、熱拡散率測定曲線データのゆらぎに、何か混じっているか、単なるノイズなのか、内部要素 (フィラー、配向) の反映があるか、この独自の考察をするため DFA (Detrended Fluctuation Analysis) を行った。DFA の詳細はスタンレー教授の原報にゆずる。通常のゆらぎ解析では信号のパワースペクトル曲線を大雑把に直線化し、 $1/f$ ゆらぎからのズレを指標とするが、ボストン大学スタンレー研で開発された DFA は定義域

をダイナミックに変更しながら行うより精度が高い独自の解析方法である (図 3.4.2.1-7、8)。

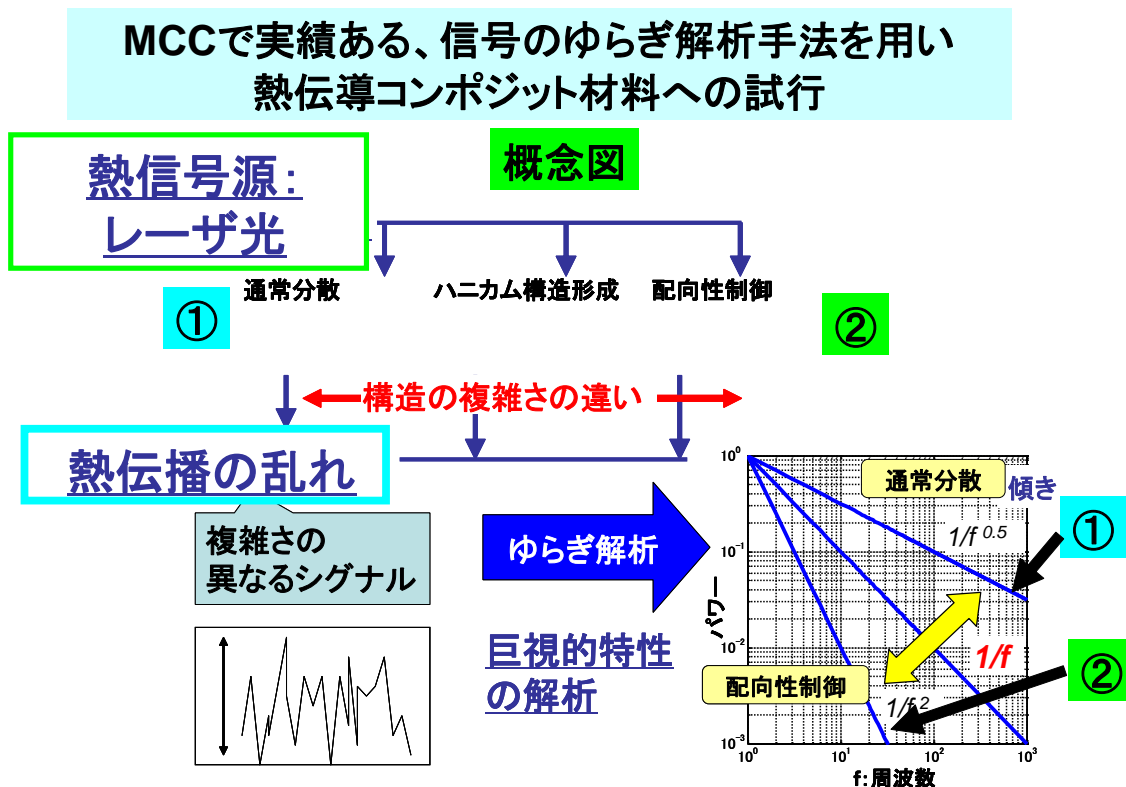
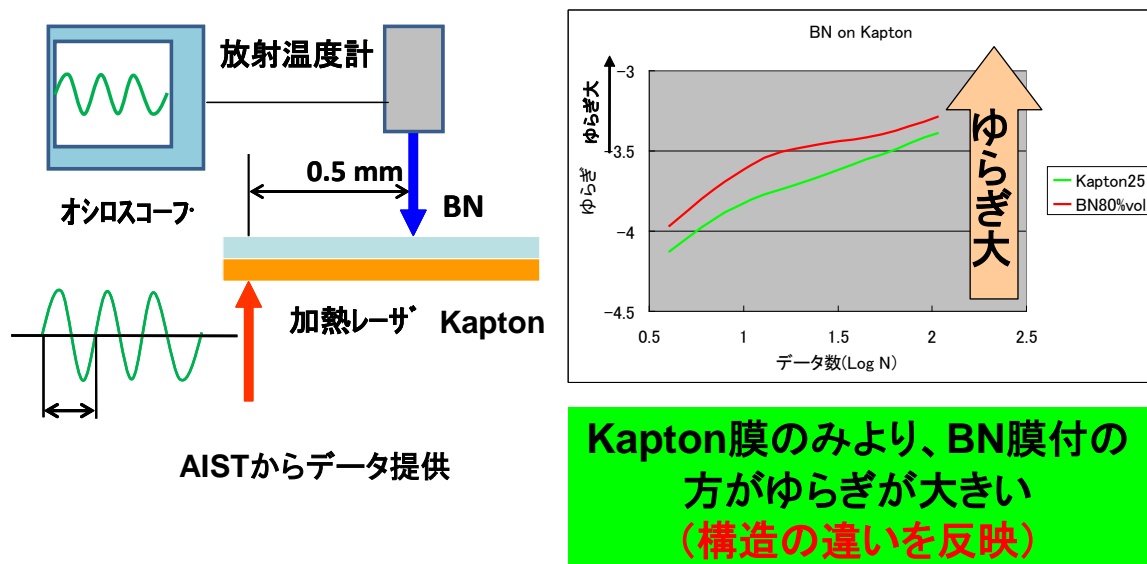


図 3.4.2.1-7 巨視的解析の概念 (ゆらぎ解析)



**ゆらぎ解析により、熱拡散曲線の乱れから、
構造を特徴づける情報の抽出可能性を見出した**

図 3.4.2.1-8 熱拡散曲線からのゆらぎ解析例

当初は、通常の熱伝導率測定器によるデータで解析を試みたが、微小変動がはじめからノイズとして除去されていて、差異がみとめられなかった (この解析結果は略す)。現段階

ではまだ試行の段階であるため、通常の機器に改造を施すことは避けた。代わりに AIST から熱物性顕微鏡の熱拡散曲線生データを得ることにより、DFA を行った。Kapton をベース材にした BN 塗布膜でベース材も含めて、次の 5 種の生データが得られた。

- Kapton ベース材 25 μ m
- BN70Vol% 70% 25 μ m 膜
- BN80Vol% 80% 25 μ m 膜
- 20081023-1 85% 12 μ m 膜、プレス 60kg
- 20081023-2 85% 12 μ m 膜、プレス 80+100kg

図 3.4.2.1-9 に示すように、ねらいの通り、ここでは微小な信号が含まれていることが分かった。

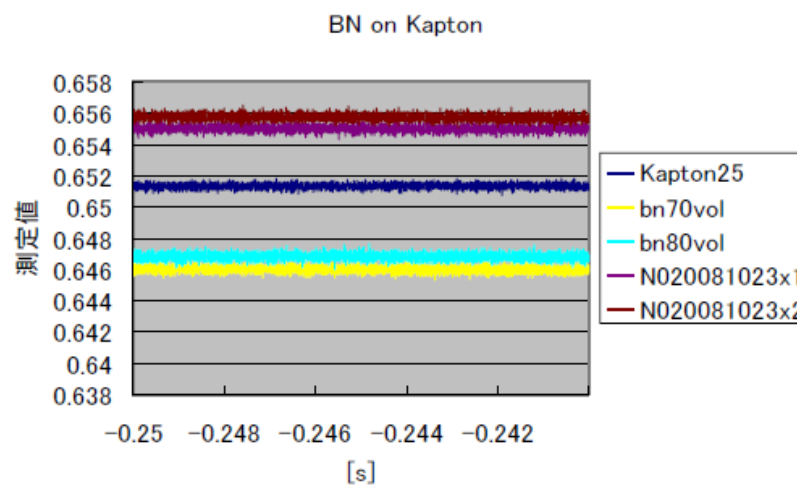


図 3.4.2.1-9 測定結果

DFA を実行した結果は図 3.4.2.1-10 であり、このグラフで上方にあるほどそのデータに含まれる、信号のゆらぎが大きいことを示している。

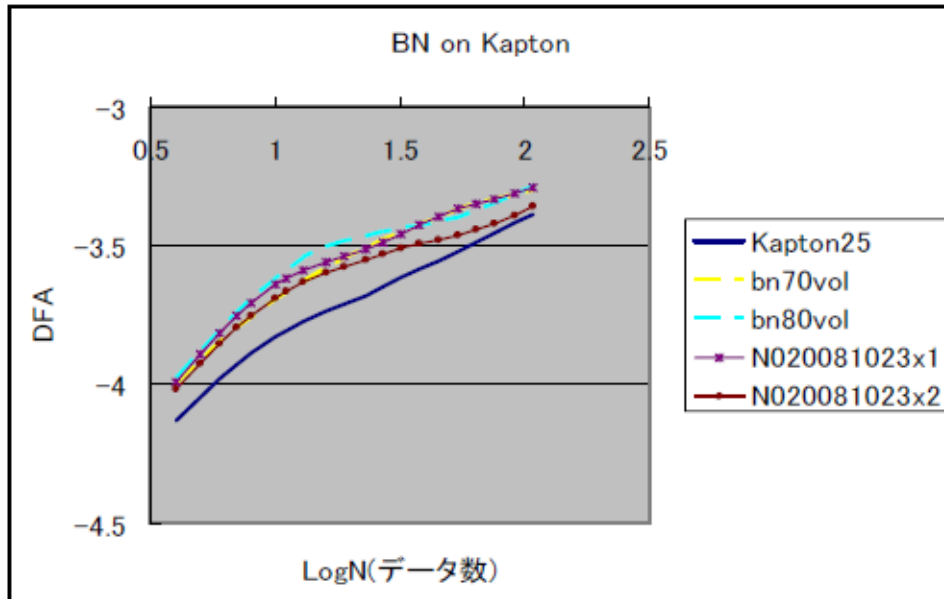


図 3.4.2.1-10 DFA 解析結果

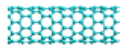
この結果から、

- Kapton のみの場合より、BN 膜が共存するとゆらぎが大きい
- 体積%が大きいほど、ゆらぎが大きい
- プレス圧縮されているほど、ゆらぎが小さい

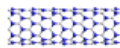
という事実が観測される、体積分率、プレス圧縮された BN 塗膜の熱拡散率曲線では、塗布膜下地の Kapton より DFA の結果ではゆらぎが大きく、それらの条件と、解析結果から熱伝導のゆらぎを反映しているようにも見える。しかし、プレス圧縮では、ゆらぎの原因が表面性状による可能性も有り得るため、断定することはできない。すなわち、フィルム作製者から、「塗膜は 20 μm 程度で、プレスの場合の半分くらいの厚みであり、熱伝導は密に詰まった内部より、疎密が激しい表面（上半分くらい）の状態が効いてくるのではないか。」とのコメントを得ている。従って、全体としての熱伝導のゆらぎを示している可能性もあるが、サンプルの性状も含めて慎重に検討する必要があると考えている。

他数例の解析も行ったが、開発中の材料のデータを用いているため、解析が行えても、その性状が不明確で比較検討に困難な例があり、現在対策を練っているところである。また、試行として、BN ハニカム構造作製時の画像から、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 周辺に BN を付着させた（大フィラーに相当）ものと元の BN の形状の違いを数値化するためにフラクタル次元数を求めた。BN が付着している大フィラー相当はフラクタル次元数が下がり、複雑性が小さいといえる。他方上記の「フィラー間化学結合形成時熱伝導率の分子レベルの考察」の結論からいえば、フィラー同士をより確かに押し付けあう（相互に動きを束縛しあっている）必要があり、複雑性が高いほうがより熱伝導性が高いと考えられる。よってフィラーの形状や、そのフィラーが組み合った形状のフラクタル次元数から、熱伝導性を評価できるかもしれないとのコンセプトに至った（図 3.4.2.1-11）。現在詳細をつめている。

微視的材料設計指針=分子レベルの考察



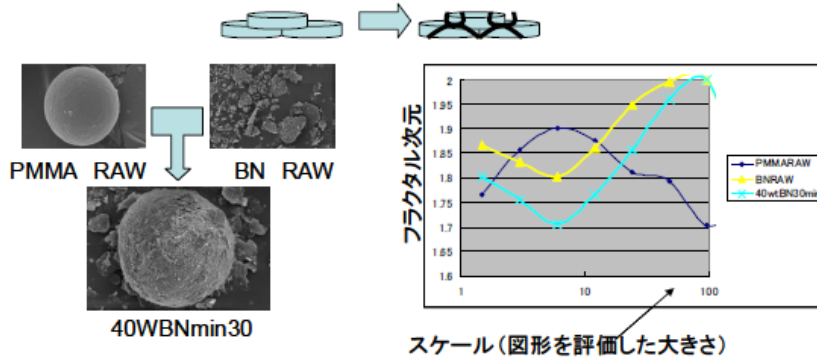
(9,0) zigzag nanotubes



Boron, nitrogen and carbon atoms are represented in white, blue and cyan respectively.

vdw相互作用だけでは、分子振動の伝達にあまりにも自由度が介在し伝導の改善には、押さえつけが必要

フォノン熱伝導ファイラー間熱伝導では相互に抑え合うことが必要



フラクタル次元数によるファイラー間相互の抑え合い
度合い評価の可能性を得た

図 3. 4. 2. 1-11 フィラーの違いによるフラクタル次元解析例

3. 4. 2. 2 成果まとめ

a. 産総研の熱物性 DB を統合処理、体系化のフレームワークの中心として試行導入

AIST の DB の中に構成する形で不足するデータを補い、統合処理、体系化の中核となる DB は構成できた。しかし、得られたサンプルの測定は熱伝導率が中心で、相反する機械特性、成形性の測定には至っておらず、情報収集の範囲となっている。

また、DB 自体は、利用する目的が少しでも変わると逐次修正の必要な箇所が出現するために、変更しやすい DB エンジンを用い固定した形というよりもむしろ目的に合わせて変換できるよう、連携独立した DB 化に備えて各種の DB エンジン进行调查した。

b. フィラー間化学結合形成時熱伝導率の分子レベルの考察

追加調査は必要であるが、フィラー間を如何にすべきか重要な指摘であり、権利化を検討していく。

c. BN 塗布膜の熱物性顕微鏡データへのゆらぎ(複雑系)解析適用

解析には生データが必要であることが分り、AIST より提供をうけたデータで解析を行っている。可能性を感じられる結果もあるが試行の範囲と言える。特に開発中の材料のデータを用いているため、解析が行えても、その性状が不明確で比較検討ができない場合があった。

3.4.3 材料設計に資する統合評価・支援技術開発（三菱化学担当）（その2）

これまでのプロジェクトにより、多種多様な試作による大量のデータが、データベースとして、蓄積されてきた。今年度は、それらを総合的に評価解析する目的で、人工ニューラルネットワーク(ANN)による推算式構築を試みた。一般的に ANN は多様な学習データを柔軟にフィッティングし、学習により、精度の高い推算式構築に用いられている。しかし、結果としての推算値は妥当な値を与えるにもかかわらず、そのネットワーク(=推算式の係数行列)は、学習方式や初期値、学習順などの影響を大きく受け、一般的に係数行列から学習データの関係性などの解析を行うことは困難である。また、ネットワーク構成の選択や学習深度によっては、過学習という現象が現れ、学習集合に対する推算性能は高いものの、未知のデータに対する予測性能が著しく低下する可能性を持っている。今回は、それらの欠点を解消できる可能性のある「再構築学習法」を用いて、ANN の学習を行い、学習データに当たる配合比(フィラー及びバインダ)と熱伝導率の関係解析を試みた。

3.4.3.1 再構築学習法について

一般的な ANN に対する学習法としては、バックプロパゲーション法が用いられている。

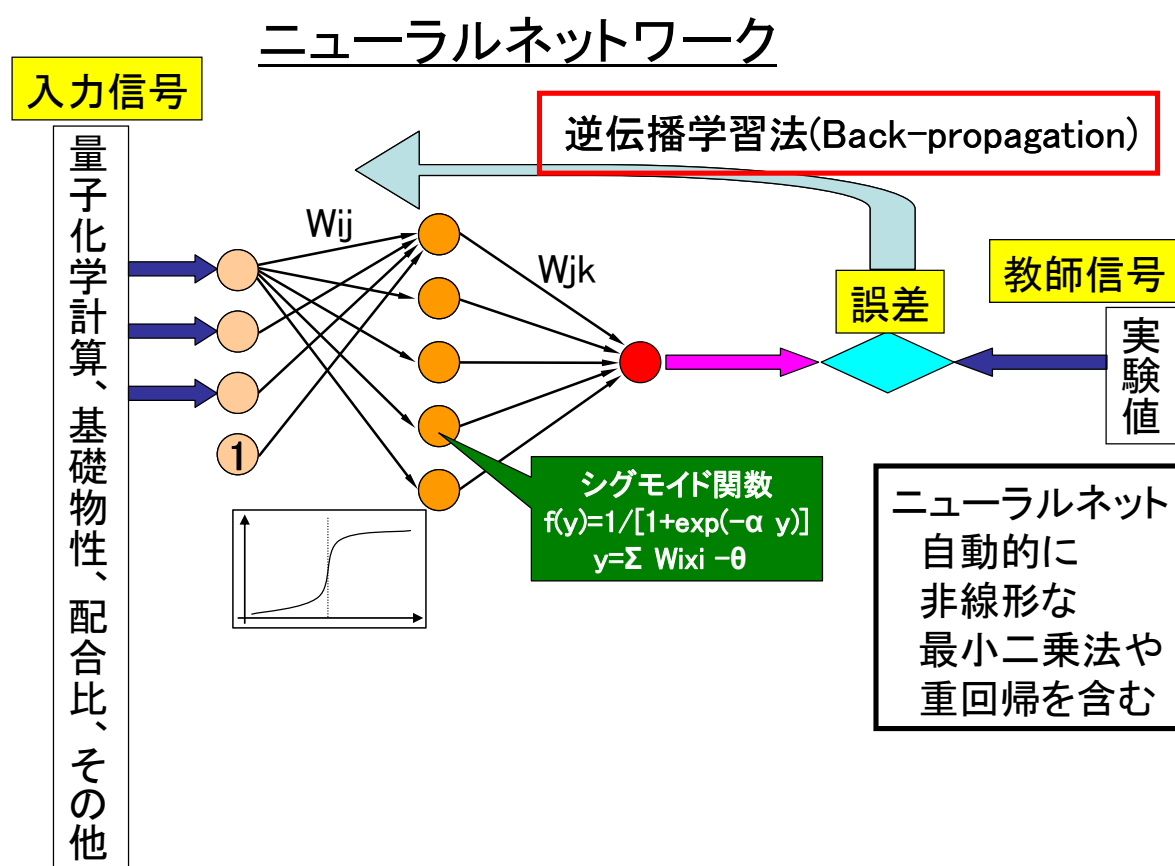


図 3.4.3.1-1

これは、まず、入力層、隠れ層、出力層からなる ANN に適当な初期係数行列を与えた後、入力信号を与え、シグモイド関数を挟んで、得られる予測出力を実験値等の教師信号と比較することで、その誤差を得る。その誤差を用いて、層間の係数行列に修正することを一

サイクルとし、そのサイクルを学習集合に含まれるサンプルについて、繰り返し行うことで ANN の学習を行う物である。この ANN では、多数の係数行列と柔軟なシグモイド関数を使用していることから、さまざまな非線形な関係を持つ学習集合(入力信号と教師信号の組)に応用され、複雑な関係性の推算・分類に役立っている。

非線形な推算・分類の必要性

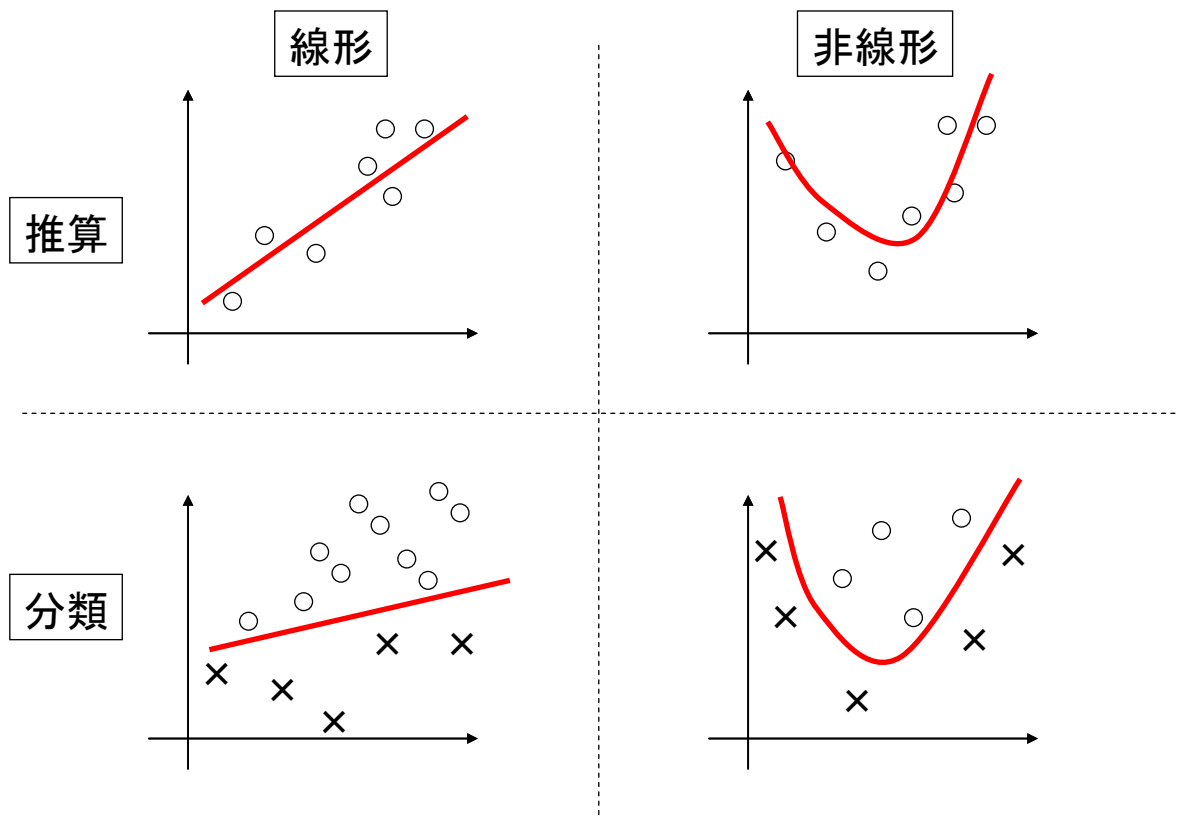


図 3.4.3.1-2

一般的に自然現象は変化の範囲を限定すれば、ほぼ線形関係で説明できる場合が多く、また、非線形関係にある場合でも、比較的単純な単一の理論式や経験式で表現できる場合が多い。しかし、広い範囲に亘って適用するには、本質的に非線形な推算・分類を行う必要があり、今回の事例についても、範囲によって変化すると考えられる熱伝導機構やそのパラメータの差異を総合的に評価できる ANN による推算式構築が適切であると思われる。このように柔軟な関係性を記述可能な ANN であるが、柔軟性ゆえの大きな欠点が二つ存在する。一つは、機械学習の結果得られる係数行列が学習初期の初期値やネットワーク構成、学習順などの影響を受け、一般的には数値からだけでは意味のある解析が行えないことである。つまり、非常に柔軟なフィッティング性能を持つため、多数の係数行列の組み合わせで、ほぼ同じ推算値を与えることができるため、機械学習の収束点が多数存在することである。このため、関係解析を行うには、機械学習後、改めて、感度解析を行うなど追加解析を必要とすることが多い。もう一つの欠点は、ネットワークパラメータや学習パラメータの選択によっては、「過学習」といわれる現象が起こりやすいことである。これは、学習データに追従しすぎると、フィッティング性能は向上するにもかかわらず、未知

のデータに対する予測性能が低下する現象である。今回の解析では、以上に述べた二つの欠点を軽減すべく、「再構築学習法」を用いることとした。

再構築学習法とは、通常のバックプロパゲーションによる学習サイクルの途中に、消去過程と呼ばれる係数行列に含まれる情報を一部消去するサイクルを挿入する手法である。

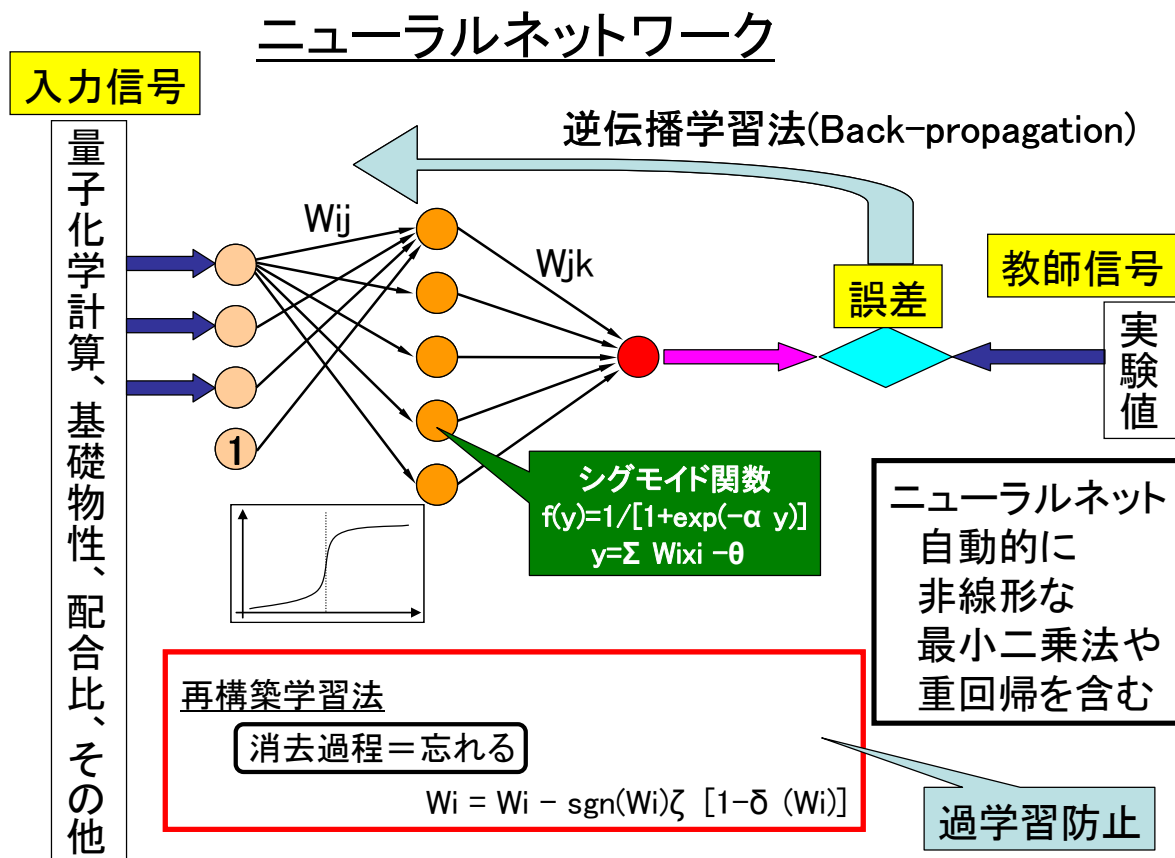
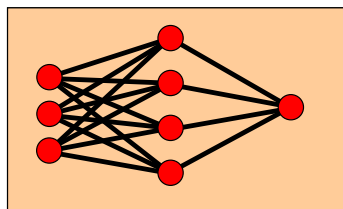


図 3.4.3.1-3

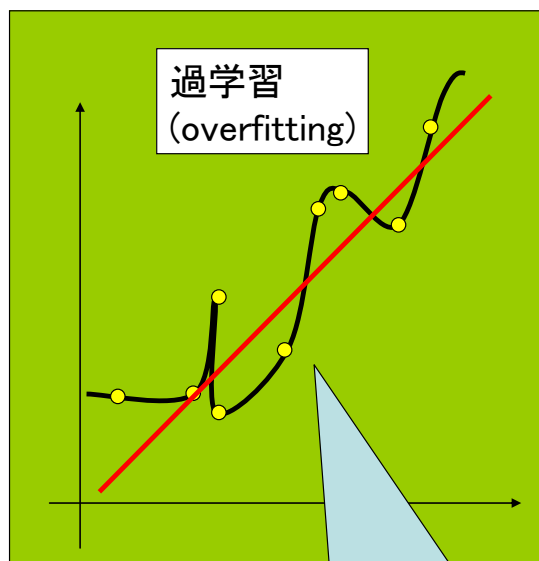
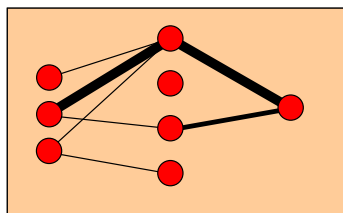
この再構築学習法に拠れば、過学習を防止することができる可能性が大きく、また、最終的に得られるネットワークが簡略化されることも多く、新たな関係式が見つかる可能性を持っているものである。ただし、消去過程における消去パラメータや学習サイクルに対する消去過程の挿入方法・回数など、実際の学習データに応じて、調節すべきパラメータが多数あり、経験的には、その決定に多数の試行錯誤が必要である。

再構築学習法のメリット

- 過学習を防ぐことができる
- ネットを簡略化できれば
新たな関係式を発見



再構築学習後



学習データに追従しすぎると
予測性能が悪化する

ANN学習の一例

この例では、忘却効果が大きすぎるため、
学習誤差が大きいまま、収束。調節が必要

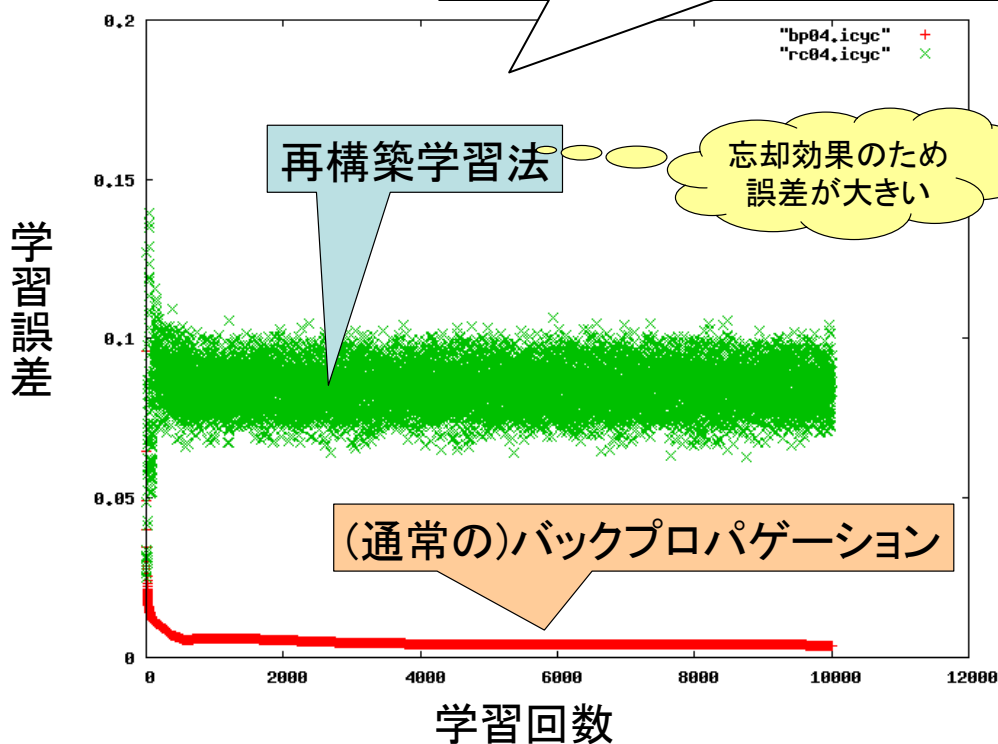


図 3.4.3.1-4

今回の解析では、この再構築学習法に、Leave_One_Out 検定(LOO 検定)を組み合わせ、より信頼の置ける学習集合の確保と予測性能の向上を図った。LOO 検定とは、全学習集合がうまく学習されるパラメータを決めた後、学習集合から一つだけ学習対象から外し、それ以外のデータについて、同じパラメータで学習を行い作成した ANN で、今度は今除外したデータを予測させる検定法である。

ニューラルネットワーク(ANN)の作成

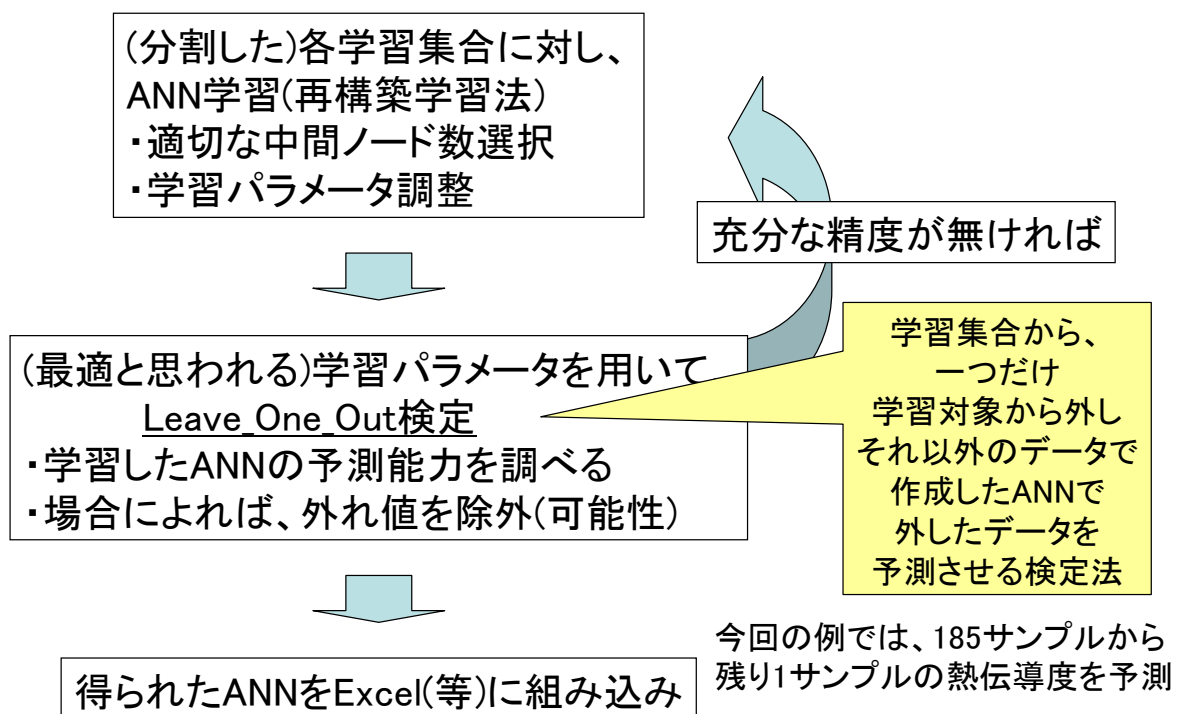


図 3.4.3.1-5

これにより、学習した ANN の予測能力を調べることができる。また、他のデータからは予測しがたい外れ値を発見できる可能性がある。外れ値の要因としては、調整や測定ミスによる物以外に、発現機構が著しく違う物や単に同類の測定が無い物が含まれる可能性があり、また、他の外れ値に足を引っ張られる形で外れてしまう物もあるので、その選定には、試行錯誤と注意深い調整(パラメータ、閾値など)が必要である。

3.4.4 実データでの学習結果

本プロジェクトでこれまでに作成された DB には、2406 サンプルのデータが登録されている。その中の配合比や測定値の分布を調べると、熱伝導度測定値が記載されている物が 1438 サンプル含まれ、さらに有る程度のサンプル数が見込めるバイндаを使用している物が 963 サンプル含まれていることが分かった。これらのうち、数値化できる配合比が同じ物(ロット違いや試料調整操作上の違いは存在)について、熱伝導率の平均を学習対象として採用することとした。配合比に当たる入力パラメータは 55 パラメータ、組み合わせは 186 サンプルとなった。

いくつかの予備的検討から、飛びぬけて高熱伝導度を持つ 2 サンプルを除外し、低熱伝導度側の 184 データを抽出して、ニューラルネットワーク解析の母集団とすることとした。これは、多数の測定点が得られること、また、飛び離れた独立点に引きずられることをさけるよう、考慮した。熱伝導度の値としては、0.17 から 56.4 の間に分布している。

上記の母集団に再構築学習法によるニューラルネットワーク学習を適用した。学習パラメータ(学習回数、隠れノード数、学習係数、忘却係数など)は、十数回の試行により決定した。

さらに、Leave_One_Out(LOO)検定により、外れ値を発見する検討を行った。ここでの外れ値は、必ずしも測定誤差などに基づく物でなく、他の多数の測定点から ANN 推定することが困難な集合のことである。但し、特定の外れ値に引きずられて、予測可能な測定点も外れ値と判定されてしまう可能性もあるため、判定条件や選択法を変えて、外れ値と判定した物を学習集合から外してしまう ANN 学習を繰り返し行った。学習条件や除外集合の変更を多数組み合わせで検討した結果、図 3.4.4-1 のような LOO 検定結果を与える 156 測定の集合を得た。図 3.4.4-1 は、外れ値除外を行った ANN 学習での LOO 検定結果である。図中、赤字+記号は、最終的に学習集合として採用した、156 の測定点である。また、青字×記号は、外れ値として、学習除外を行った測定点を学習後の ANN で予測した物を表している(値は最小値最大値に対応して、0.1 から 0.9 の間にスケールしている)。これによると、156 の学習集合の間では、比較的良好な精度で、予測できていることが分かる(三本の直線は、誤差ゼロ、 ± 0.1 に対応する)。学習除外としたのは、28 点であるが、左上の外れ値は、誤差は大きいものの多少過大に伝導度が予測される傾向が見られるのに対し、右下の外れ値は、実測値に抛らず、低位に予測される傾向を持っている。この傾向は、熱伝導機構との関係も考えられ、詳細な検討を要する。

上記の 156 点からなる集合を用いて、ANN を構築し、それを EXCEL 表に組み込むことで、配合比から伝導度予測を行うユーティリティを作成した。図 3.4.4-2 に、その ANN での予測値をプロットした。通常の ANN では、学習終了後、学習集合に関しては、教師信号を高精度で再現するが、今回の手法では、過学習を避け、ネットワークを簡素化する再構築学習法を採用しているため、多少のずれが残る。今回の母集団では、図 3.4.4-2 に見られるように広い範囲で良好な精度で実測値を再現できていることが分かる。(赤字+が 154 点の学習集合)

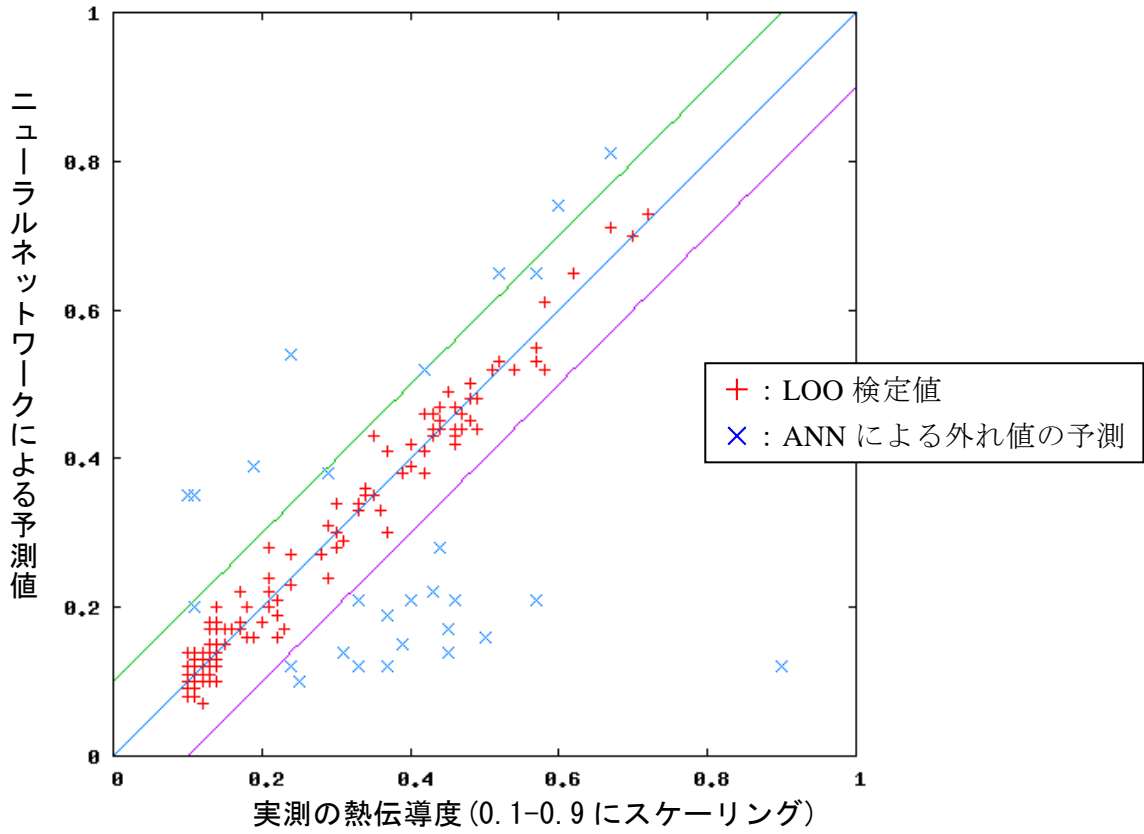


図 3.4.4-1 得られた集合を用いた ANN での LOO 検定

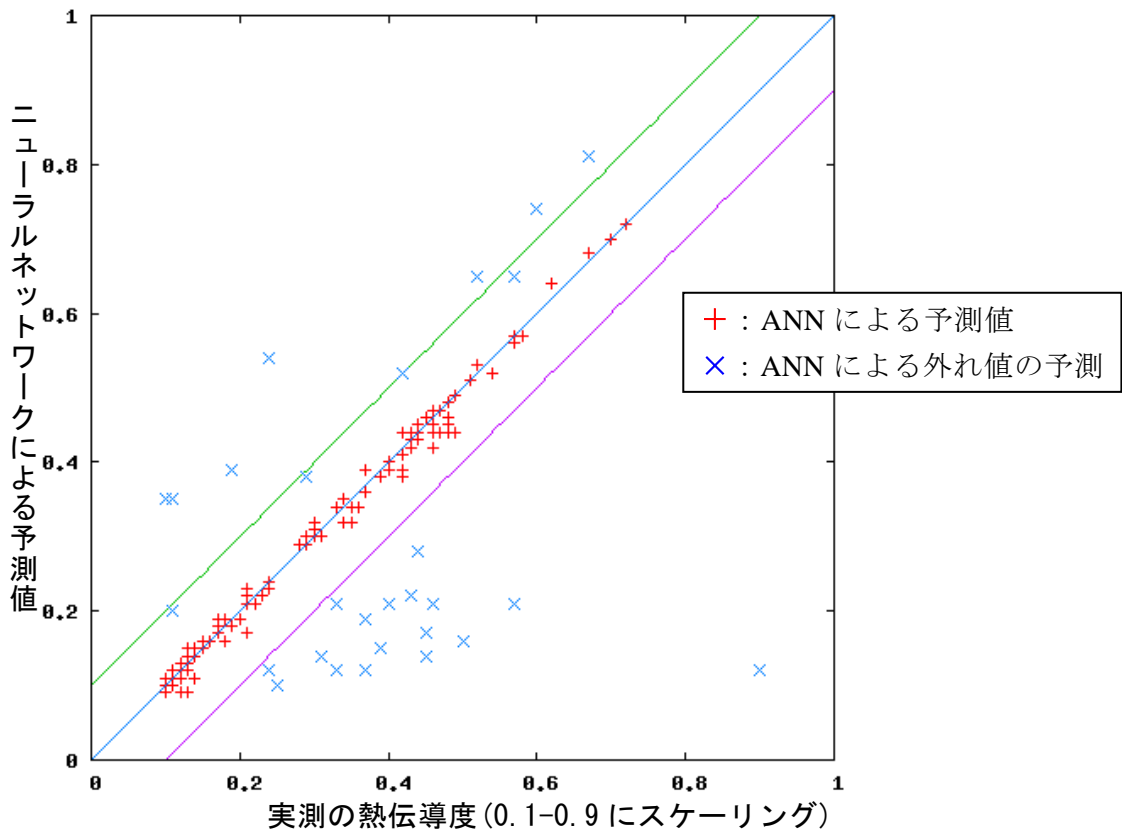


図 3.4.4-2 得られた集合を用いた ANN での予測

3.4.5 成果のまとめ

これまで蓄積された膨大な測定データの中から、配合比からの熱伝導予測を行うことのできるニューラルネットワーク構築を行った。それに拠れば、配合比を与えると、かなりの高精度で熱伝導度を予測することができると期待できる。

3.5 ①超ハイブリッド材料創製技術開発

達成状況

超ハイブリッド材料創製技術開発では、提案された新コンセプトに基づき、最終目標を満足する複合材料を得るとともに、開発された要素技術を用いて実用化の推進を進めた。家電メーカー、自動車メーカー、半導体メーカーをはじめとするユーザー候補企業からの情報収集を行い、工業製品、熱伝導シート、接着剤などに関する大きなニーズを発掘し、熱伝導部材は必ずしも厚み方向のみの高熱伝導率が要求されるわけではないこともわかった。また、40W/mK以上の熱伝導性を有する超ハイブリッド材料の創製を最終目標としたが、現実的には、10W/mk未満の性能で高いニーズがあることもわかった。

プロジェクト後半には、要素技術開発の中で見出した高熱伝導化のためのフィラー分散状態、樹脂構造中への高熱伝導ユニットの導入とドメイン形成に着目し、その分散状態を種々の制約条件の中で達成可能な熱伝導フィラーの設計と合成、樹脂の配合、フィラー複合化および得られた複合材料の熱伝導性評価等を通して、実材料の開発を進めた。現時点では開発進行中であるが、従来にはないフィラー合成に成功し、より少ない充填量で目標とする熱伝導性を達成可能な知見を得た。さらに、フィラーの改良を樹脂設計と併せて進めている。

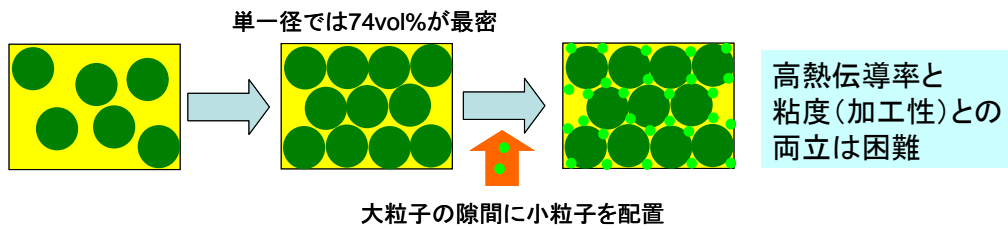
3.5.1 最終目標達成のための新コンセプトについて

既に述べたとおり、各研究開発項目で検討した結果を踏まえて、最終目標レベルの相反機能を達成するためには、構成成分である高熱伝導フィラー自身や樹脂マトリックスを高熱伝導化することのみによっては困難であり、目標の高熱伝導率を達成するには成形性を確保しつつ高充填化しやすいという特性を有する粒子を用いることが最重要であると判断した。これは、フィラーやマトリックス樹脂自体を高熱伝導化する技術が重要ではないということを意味しない。それらの技術は新しいコンセプトの延長において、より低充填量（コストや加工性のメリットが大きくなる）で同レベルの物性を達成するために重要な技術だからである。

従来の高充填化の考えは、粒径が均一な単一粒子を充填するときの充填率の限界（74vol%；最密充填構造）を超えて充填させたい場合、その隙間を埋める粒径を有する粒子をさらに配置していくことにより、高充填化を図ろうとするものである。この場合は流動性（成形性）が著しく増大し、例えば高熱伝導率が達成されても、粘度との相反機能を達成することはできない。これに対し、新しいコンセプトは次のようなものである。複合化する粒子は凝集構造をとっており、分散混合プロセス中に崩壊する。その崩壊の仕方（凝集力）あるいはプロセス中の応力場などを適切に制御することにより、粒子自身が最密（最適）な配置に移行してゆき、少なくともその過程では集合体としての粒子群の変形により易加工性を有することを特徴とするものである（図 3.5-1）。

高熱伝導率達成のためにはフィラー高充填化が最重要

従来の高充填化



新概念による高充填化

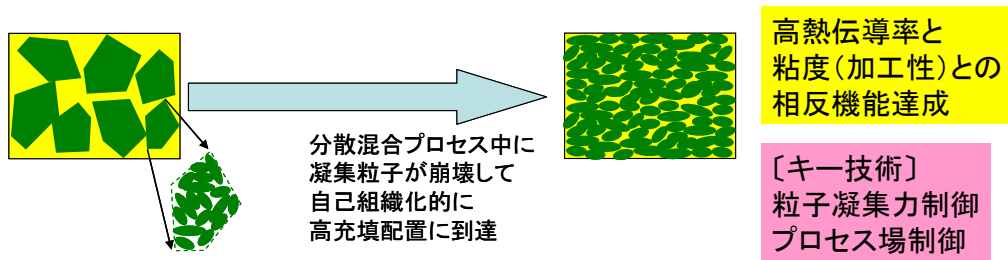


図 3.5-1 高充填化の新概念

3.5.2 新概念に基づく検討

検討結果の代表例を以下に示す。

材料

検討したフィラー（窒化ホウ素、BN）の代表例とマトリックスとして用いたエポキシ樹脂を以下に記す。

- フィラー1：平均粒径 180～190 μm
- フィラー2：平均粒径 300～350 μm
- エポキシ樹脂：828（ジャパンエポキシレジン）
- 硬化剤：YH300（同上）
- 硬化促進剤：EMI24（同上）

検討した組成を表 3.5-1 に示す。

表 3.5-1 検討組成

No.	フィラー	フィラー (vol%)	エポキシ樹脂 組成物 (vol%)
1-40	フィラー1	40	60
1-50		50	50
1-60		60	40
2-50	フィラー2	50	50
2-60		60	40
2-70		70	30
2-80		80	20

混合・成形方法

エポキシ樹脂（JER828）と硬化剤 YH300、硬化促進剤 EMI24 を 100:80:1 の重量比で配合し、シンキー製あわとり練太郎にて、 $6.7 \times 10^2 \text{Pa}$ （5Torr）の減圧下、1000rpm で 2 分間混合する。得られた樹脂混合物とフィラーを所定の割合で配合し、日陶精機製自動乳鉢で 4 分間混合して硬化前組成物を得た。熱伝導率測定用サンプルについては、この硬化前組成物を東洋精機製ミニホットプレスを用いて、 $40 \times 40 \times 10 \text{mm}$ の金型にてプレス温度 150°C 、プレス圧力 15MPa、保持時間 40 分の条件で成形し、成形体を得た。得られた成形体をダイヤモンドカッターで約 $12 \times 12 \times 2 \text{mm}$ に切断し、#120 のサンドペーパーを用いて、直径 $10 \text{mm} \times$ 厚さ 1mm のディスク状の試験片とした。一方、粘度測定用サンプルとしては、前述の硬化促進剤を含まない組成で、同様の混合を行い、硬化前組成物を用いた。

熱伝導率測定方法

作成したディスク状試験片の両面にグラファイトスプレーにて黒鉛化処理を施した後、アルバック製 TC-7000 にて熱拡散率を測定した。この熱拡散率と組成物の密度及び比熱の積から熱伝導率を算出した。

粘度測定方法

キャピラリー粘度計（東洋精機 キャピログラフ 1B）により、測定温度 50°C で、 $L/D=10.5/0.5(\text{mm}/\text{mm})$ のオリフィスを用いて、せん断速度を変えて見かけ粘度を測定した。なお、代表的な粘度としてはせん断速度 $=9.7 \times 10^3 \text{s}^{-1}$ における見かけ粘度を用いた。

耐衝撃強度測定方法

耐衝撃試験（アイゾット衝撃試験）は、ISO 180 を基に作成された JIS K 7110 に従って、ノッチなし試験片（JIS K 7110-ISO 180/1U）を用い、JIS K 7110 付属書 1A の規定を基に作製したデジタル衝撃試験機（東洋精機株製 DG-UB）を用い、恒温恒湿室（JIS K 7100（ISO 291）： $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $50\% \pm 5\%$ ）で行った。なお、ひょう量は 2.75J であった。測定した破壊エネルギー値を試験片厚みで割ることで耐衝撃強度（J/m）を求めた。

電気抵抗測定方法

電気抵抗値は（体積抵抗率）は、JIS K 6911 に準じて、電気高抵抗測定器（Hewlett Packard 社製 4339A）に繋いだ電極部（Hewlett Packard 社製 16008B）に試験片を取り付け、二端子法（定電圧： 500VDC ）で行い、体積抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を得た。なお、測定は恒温恒湿室（JIS K 7100（ISO 291）： $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $50\% \pm 5\%$ ）で行った。

結果

ここでは、熱伝導率と見かけの粘度の結果を、表 3.5-2 に示す。

ここで、フィラー1 とフィラー2 とはその複合材料としての特性が大きく異なり、フィラー1 では高充填化が困難であり、粘度が大きく、また熱伝導率の充填量依存性が小さい。一方、フィラー2 は高充填化が可能であり、粘度が小さく、熱伝導率の充填量依存性が大きく、高熱伝導率となる。

図 3.5-2 に熱伝導率と粘度の関係を示す。同図中に、現状-1、現状-2 を例として指し示すが、これにより、フィラー-2 がフィラー-1 では到達し得ない熱伝導率と粘度の最終目標域に到達していることが明確にわかる。

表 3.5-2 物性評価結果

No.	厚み方向の熱伝導率 (W/m・K)	面方向の熱伝導率 (W/m・K)	見かけの粘度 (Pa・s)
1-40	13.3	12.9	45.7
1-50	22.5	28.8	127
1-60	23.5	32.1	195
2-50	10.1	9.9	—
2-60	23.5	30.7	38.4
2-70	29.9	43.2	81.8
2-80	34.1	55.5	198

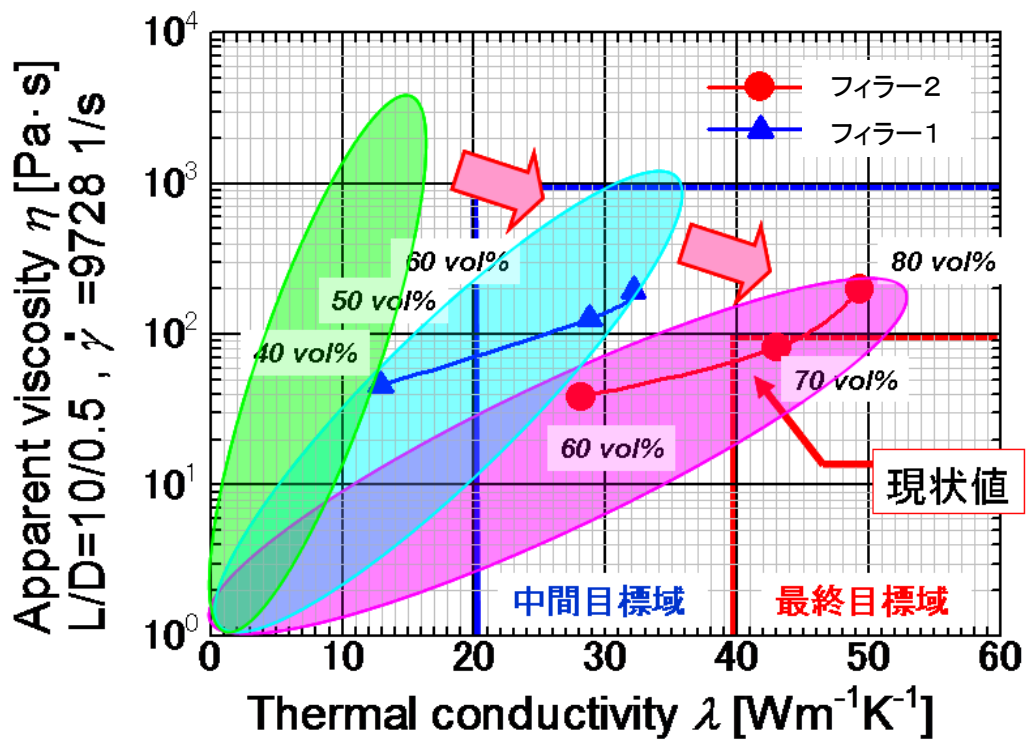


図 3.5-2 熱伝導率と見かけ粘度の関係

考察

最終目標値を達成したフィラー2の高充填系複合材料について、その分散構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、高熱伝導性が発現する要因について考察をした。図 3.5-3 にフィラー2を高充填したエポキシ複合材料のSEM観察結果を示した。

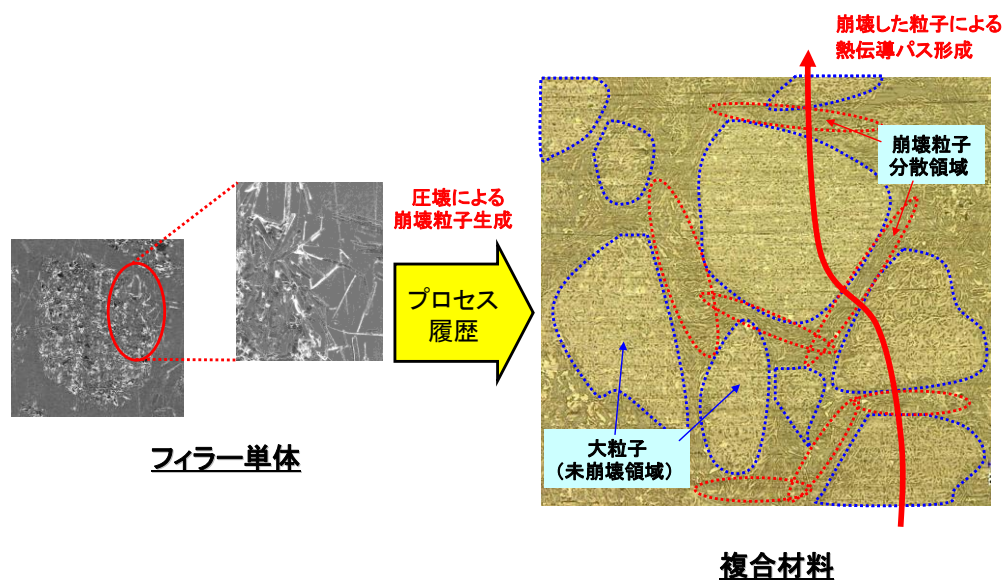


図 3.5-3 フィラー2を高充填したエポキシ複合材料の分散形態

図 3.5-3 によれば、大粒子フィラーの緻密なネットワーク構造とその周りにある分散粒子による不均一な構造が出来上がっていることがわかる。もともと大粒子の BN フィラーを充填しているため、成形プロセス中に大粒子 BN フィラーの表面近傍から零れ落ちたフィラー表面の BN が樹脂中に分散し、大粒子の緻密なネットワーク構造をつなぐような分散構造になったと考えている。また、このようにして作製された複合材料は、熱伝導性に異方性を有する BN フィラーを用いているにもかかわらず、凝集による緻密なネットワーク構造に由来して、比較的熱伝導の異方性が小さく、等方的な熱伝導性を示すこともわかった。これらの結果から、最終目標達成の推定原理としては、自明のものも含めて、表 3.5-3 を考えている。まずフィラー自体が高熱伝導率であること、また複合材としてそれを達成できるだけの高充填率であること、次にフィラー凝集体として高充填可能な崩壊性、自己潤滑性を有していること、さらにそれらが加工性においても有効であること、さらに樹脂マトリックスの粘度を低下させて、加工性を改善したこと、があげられる。加えて、加工時に壁面との間に低粘度相を排出してすべりを起こす可能性や成形時にフィラーが配向し、有効に接触したりすることで高熱伝導化することも考えられる。

表 3.5-3 最終目標達成の推定原理

領域	要因	相反機能への寄与		
		高熱伝導率	低粘度 (易成形性)	メカニズム(推定)
フィラー	高熱伝導率	○		(自明)
	高充填率	○	×	(自明)
フィラー凝集体	フィラー内部または凝集粒子間の固体潤滑性制御	○	○	フォノン伝導性維持・低摩擦力による変形抵抗低下
	凝集崩壊力制御	○	○	フィラー連続性維持と変形抵抗のバランス
樹脂	低粘度化		○	(自明)
界面または相互作用	フィラー/樹脂の親和性制御		○	流動時の低粘度相排出によるスリップ
混合・成形	工程内での配向	○		(自明)

フィラー1 が検討した充填領域で熱伝導率があまり変わらないのに対し、フィラー2 がその低充填領域（領域 A）ではフィラー1 より熱伝導率が小さく、高充填領域（領域 B）でフィラー1 より熱伝導率が大いのは、次のような理由であると考える。

フィラー1 は比較的大粒子であり熱伝導パスは低濃度でも形成されやすいが、崩壊しにくいため最密充填化が困難で充填量を増やしても熱伝導パスの発達が少ない。一方、フィラー2 は崩壊しやすいため、領域 A では崩壊したフィラー同士の熱伝導パスが形成されにくく低熱伝導率であるのに対し、領域 B では、分散混合プロセス中で自己組織化的に高充填状態に到達し、有効な熱伝導パスが形成され、高熱伝導率となる（図 3.5-4）。

以上のような、新しいコンセプトに基づく最終目標の達成状況を表 3.5-4 に示した。

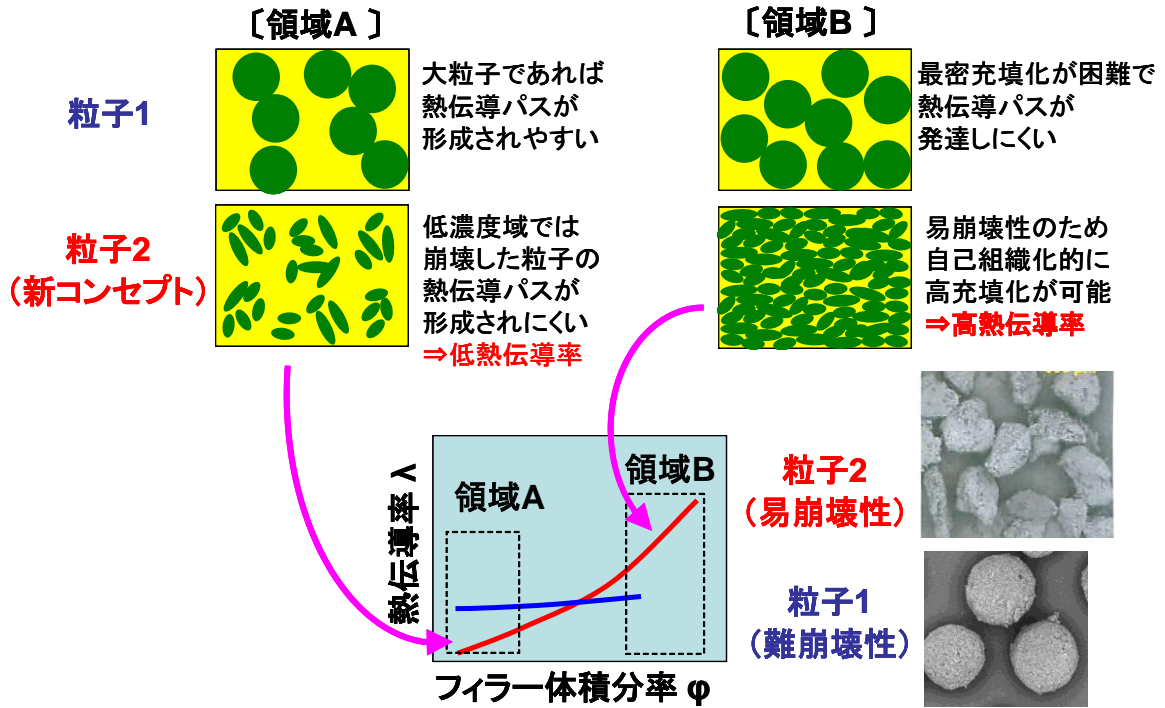


図 3.5-4 新概念の熱伝導モデル (推定)

表 3.5-4 新しいコンセプトに基づく最終目標の達成状況

	最終目標	成果	達成度
熱伝導率 W/m·K	≥ 40	43	○
粘度 Pa·s	≤ 100	82	○
比重	≤ 2.5	1.9	○
耐衝撃強度 J/m	≥ 24	26	○
電気抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 10^{12}$	10^{14}	○

3.5.3 想定ユーザーとのコンタクト状況

放熱性、熱伝導性が要求される既存分野および新規分野のニーズとそのターゲット商品に求められる要求特性について調査した。

3.5.4 実用化検討

実用化の可能性が高いと判断されるユーザーに対し、サンプル供試等を行っている。

3.5.5 成果のまとめ

凝集力が制御されたフィラーを分散混合させることにより、圧壊による高充填化と粒子群の変形等による易加工性を両立させるというコンセプトを検討した結果、最終目標を満足する複合材料を得た。

ユーザーニーズの調査からターゲットの絞り込みを行い、個別の要求特性にマッチするよう、得られた知見をベースに実用化に向けた改良を進めている。

4. 研究開発項目毎の成果

(東レ・ダウコーニング㈱)

4.1 概要

高温高压水技術を利用し、機能性ナノ粒子とポリシロキサンからなるハイブリッド材料を合成する技術開発を行った。ポリシロキサン前駆体の構造および反応条件を制御することにより、表面に含ケイ素有機層を有し、粒子径が100nm以下の微粒子を含む、多方面に応用可能なハイブリッド微粒子を合成する技術を開発した。

本技術を応用し、耐熱性微粒子の粒子径、ポリシロキサン前駆体の構造、および反応条件を制御することにより、低熱膨張率と良加工性の相反機能を満足させるポリシロキサン系ハイブリッド材料の高効率合成手法の開発に成功した。この材料は、次世代電子デバイス用耐熱性封止材料として有望であり、潜在顧客による評価を進めている。一方、熱伝導性微粒子を使用し、成形時の温度・圧力を制御することにより、放熱性と加工性に優れた次世代放熱性ポリシロキサン材料を開発した。この材料についても、顧客評価のための実用特性評価が進行中である。

4.2 ③相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

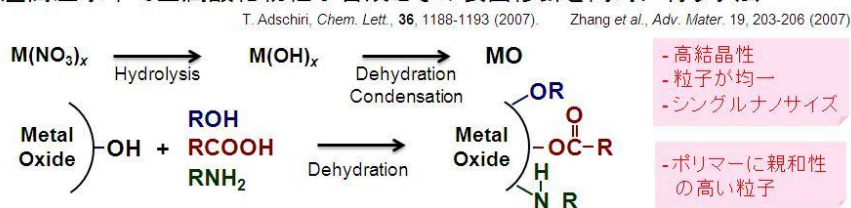
(国立大学法人 東京大学)

4.2.1 研究開発の背景

本研究開発では、環境負荷低減化技術として注目され、近年材料製造への応用も盛んに検討されている高温高压水(超臨界水)の技術を応用し、プロセス基盤技術開発を行った。具体的には、結晶性の高いナノ粒子が短時間で生成し、かつその表面修飾も同時に達成可能と報告されている水熱合成*in situ*表面修飾による有機-無機ハイブリッドナノ粒子合成法¹⁾を検討した。その概念図、および高温高压水によるポリシロキサン合成²⁾の特徴を図4.2.1-1に示す。これら高温高压水を利用した2つの類似技術を組み合わせることは、ポリシロキサンとナノ粒子から成るポリシロキサン系超ハイブリッド材料創製に有用であると考えられる。

◆ 水熱合成*in-situ*表面修飾による有機-無機ハイブリッドナノ粒子の合成

高温高压水中で金属氧化物粒子合成とその表面修飾を同時に行う手法



◆ 高温高压水によるポリシロキサンの合成

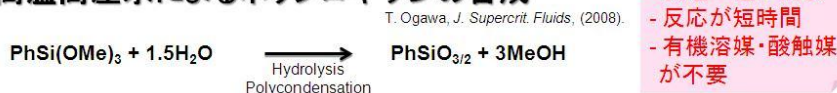


図4.2.1-1 超ハイブリッド材料創製のための高温高压水を利用する要素技術

4.2.2 基盤技術開発の目標と達成状況

本基盤技術開発の目標と達成状況を表4.2.2-3にまとめた。いずれも後述する①「ポリシロキサン系超ハイブリッド材料創製技術開発」に有効な基盤技術に関する。二段階反応に

よる表面修飾熱伝導性微粒子の粒子径制御（図4.2.2-1）、多段階反応用流通式装置の試作（図4.2.2-2）など、二種の材料に対する基盤技術開発は予定通り進行し、目標はほぼ達成した。

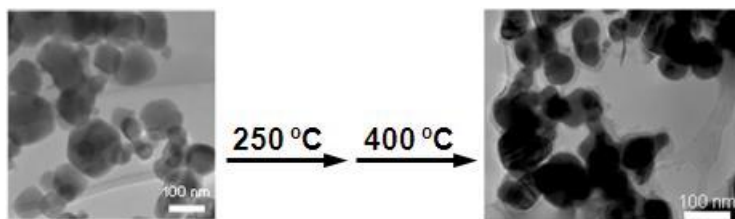


図4.2.2-1 二段階反応による表面修飾熱伝導性微粒子の粒子径変化

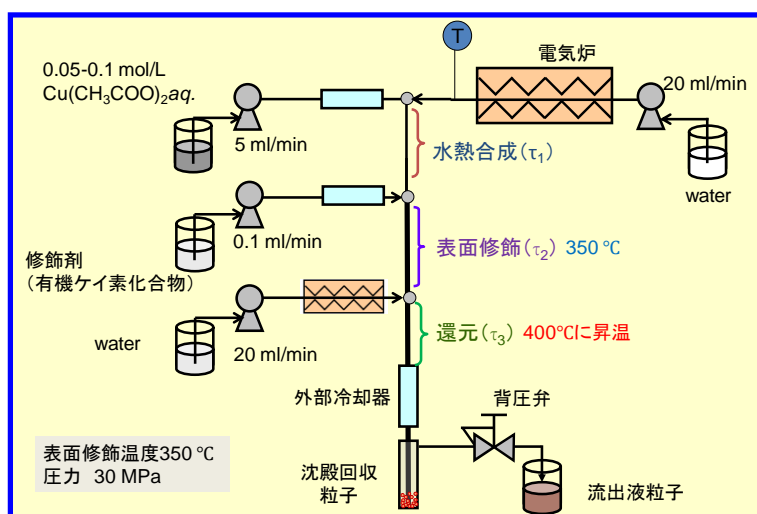


図4.2.2-2 多段階反応用流通式装置

表4.2.2-1 本基盤技術開発の目標および達成状況

目標:

高温高圧水を利用したハイブリッド微粒子合成に関する基礎的検討を行い、相反機能を発現する材料を合成するプロセス技術を提供する。

検討項目	検討結果	達成状況
耐熱性材料(シリカ系ハイブリッド) ❖ ハイブリッド微粒子構造に対する合成条件依存性 ❖ 粒子構造が材料物性に与える影響	❖ 表面修飾率が制御されたポリシロキサン修飾ナノ粒子の合成に成功 ❖ シリカナノ粒子を硬質ポリシロキサンに良分散させる技術提案	○ ○
放熱性材料(金属系ハイブリッド) ❖ 表面修飾剤、金属種の影響 ❖ 合成手法が表面修飾、粒子径、金属酸化状態に及ぼす影響 ❖ 流通式装置によるプロセス提案	❖ エポキシシロキサンの高い表面修飾効果を確認 ❖ 二段階加熱反応による表面修飾、酸化状態の制御を確認 ❖ 流通式装置による製造のための要素技術を確立	○ ○ ○

4.3 ①ポリシロキサン系超ハイブリッド材料創製技術開発（東レ・ダウコーニング㈱）

4.3.1 研究開発の背景

自動車、コンピューター、ディスプレイ等のエレクトロニクス関連商品の軽薄短小化はとどまるところを知らず、これに伴って各部品が発する熱的ストレスは高集積化によって高まる一方である。この熱的条件から部品を保護し、熱を積極的に逃がす放熱材料が求められている。デバイス隙間充填材等の典型的な用途を図4.3.1-1に示す。流動性に優れ、耐熱性、電気特性も良好であるポリシロキサン（シリコーン）もその候補材料の一つであり、熱伝導性の良好な無機粒子を高度に充填した放熱性ポリシロキサン材料が開発されてきた。次世代エレクトロニクス部材用の放熱性高分子材料としては、放熱性および基材への接着性に優れ、微細かつ正確な塗布による加工性が優れているといった相反機能（いわゆるトレードオフ）を有する材料が要望される。しかしながら、ポリシロキサンを含む現行の放熱性高分子材料では、上記の要望を満足できない可能性が高い。

一方、省エネルギーの観点から、SiCに代表される次世代半導体の実用化がここ数年で視野に入ってきた。一例を図4.3.1-2に示す。これら次世代半導体の能力を有効に活かすためには、その封止技術、材料も非常に重要であり、具体的には高耐熱性、低熱膨張性、良成形加工性を満足する相反機能を有する材料が要望されている。ポリシロキサンもこれら用途の候補材料として活発に検討されているが³⁾、通常の技術で製造した耐熱性無機粒子充填材含有ポリシロキサンでは加工性に劣るため、耐熱性無機粒子の表面修飾技術を含めた技術的ブレークスルーが必要である。

本研究開発では、微粒子を適宜選択することにより、上述した相反機能を満足させるような二種の機能性微粒子含有ポリシロキサン系超ハイブリッド材料の開発を行った。

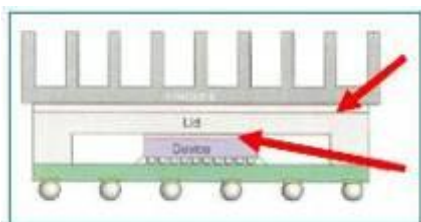


図4.3.1-1 放熱性材料の応用例



図4.3.1-2 次世代半導体SiCの応用例

4.3.2 技術的課題および目標設定

次世代の半導体周辺材料の開発には、上述したようなトレードオフを満足させる技術開発が必要である。開発対象を次世代半導体封止材料とした場合、耐熱性に優れ、加工性（流動性）の良好な材料が求められている。耐熱性の尺度を熱膨張係数（CTEと略）とし、加工性の尺度を粘度とすると、図4.3.2-1に示した相関が得られる。ポリイミドのように耐熱性に優れた材料は、加工性に劣るというトレードオフが存在する。実際シリコーンに耐熱性微粒子を高度に充填した耐熱性シリコーンでは、その耐熱性は満足できる領域にあるものの、加工性が非常に悪く、使い勝手の悪い材料となっている。

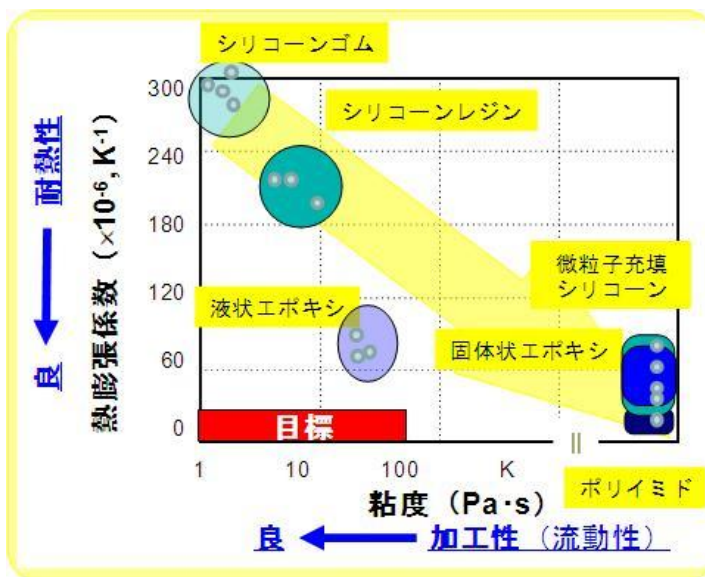


図4.3.2-1 耐熱性高分子材料の耐熱性と加工性の相関図

一方、開発対象を次世代放熱性充填材料とした場合、放熱性に優れ、加工性（流動性）の良好な材料が求められている。放熱性の尺度を熱抵抗値（TRと略）とし、加工性の尺度を粘度とすると、同様に図4.3.2-2に示した相関が得られる。

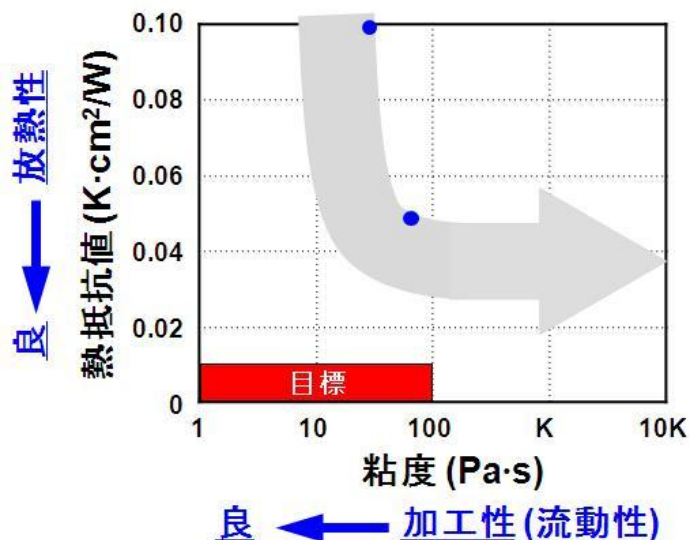


図4.3.2-2 放熱性高分子材料の放熱性と加工性の相関図

本研究開発においては、超ハイブリッド中に導入する微粒子を表面エネルギーの小さいポリシロキサンで適切に表面修飾することにより、微粒子の凝集を抑制し、高度な配合を達成することによりこのトレードオフを解消するという技術手法を採用した。このような有効な表面修飾のためには、その反応条件以外にポリシロキサンのサイズ、付与した官能基、使用する微粒子形状、粒度分布制御技術が重要と考えられる。ケイ素系耐熱性および放熱性高分子の現状および求められる特性を考慮し、プロジェクトの中間および最終目標値を下記のように設定した。

[A] ポリシロキサン系耐熱性超ハイブリッド材料技術開発

	中間目標値	最終目標値
硬化前粘度 (Pa·s)	≤ 200	≤ 100
熱膨張係数 ($\times 10^{-6} \cdot K^{-1}$)	≤ 20	≤ 15
貯蔵弾性率低下率 (%)	≤ 10	≤ 10

[B] ポリシロキサン系放熱性超ハイブリッド材料技術開発

	中間目標値	最終目標値
硬化前粘度 (Pa·s)	≤ 200	≤ 100
熱抵抗値 ($^{\circ}C \cdot cm^2/W$)	≤ 0.03	≤ 0.01

4.3.3 プロジェクト終了時における達成状況

材料開発の達成状況を開発目標値と共に表4.3.3-1にまとめた。いずれの材料系においても、機能性微粒子の表面を有機ケイ素基で適切に表面修飾することによる大幅な粘度低下が見られ、さらにポリシロキサンの構造およびハイブリッド製造時の加工条件を制御することにより、熱膨張係数（または熱抵抗値）の低下を誘導することに成功し、その結果、初期に設定したプロジェクトの最終目標値を達成するに至った。さらに、耐熱性材料に関しては、社外評価も行っている。

表4.3.3-1 ポリシロキサン系超ハイブリッド材料の開発目標と達成状況

耐熱性材料開発	中間目標	最終目標	到達値	達成状況
粘度 (Pa·s)	≤ 200	≤ 100	37	○
熱膨張係数 ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	≤ 20	≤ 15	8	○
貯蔵弾性率低下率 (%)	≤ 10	≤ 10	8	○

放熱性材料開発	中間目標	最終目標	到達値	達成状況
粘度 (Pa·s)	≤ 200	≤ 100	98	○
熱抵抗値 ($K \cdot cm^2/W$)	≤ 0.03	≤ 0.01	0.01	○

社外評価

耐熱性材料の第三次試作品供試。半導体デバイスメーカーにて評価中



4.3.4 材料開発検討内容

4.2.2項で述べたハイブリッド微粒子（表面修飾微粒子）を実材料に応用するためには、図4.3.4-1にまとめたような種々の成分を適正化すると同時に、製造プロセスについても検討する必要がある。以下、影響の大きい因子について順にまとめた。

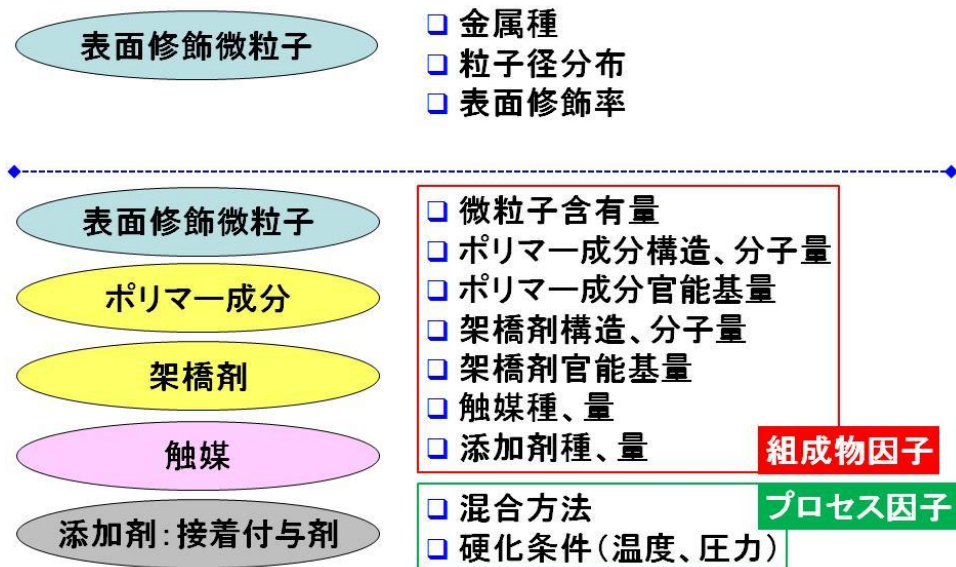


図4.3.4-1 材料特性を左右する因子

4.3.4.1 耐熱性材料開発検討

プロセス基盤技術開発で得られた成果を実行可能な技術へ発展させるためには多くの課題があるが、中でも反応効率向上および廃棄物（表面修飾剤）削減が重要である。最終目標達成のためには、いかに多くの微粒子を配合できるかが鍵となる。上記視点に基づき種々の手法で微粒子表面修飾プロセスを検討した。実現可能なコスト等も加味し、反応基質、条件を最適化することにより、圧力・温度を低下させ、より温和な条件での製造が可能になった。

一方、廃棄物削減の観点から、過剰添加分の除去プロセスが不要である表面修飾技術を検討した。表面修飾反応には複数のバリエーションがあるが、この因子以外に、ポリマー成分の架橋密度、シリカ含有量、シリカの粒子径分布がハイブリッド材料の特性に大きな影響を与える。この検討結果を表4.3.4.1-2にまとめた。

表4.3.4.1-1 表面修飾プロセス、ポリマー成分の架橋密度、シリカ含有量、シリカの粒子径分布がハイブリッド材料の特性に及ぼす効果

- 修飾プロセスが粘度に大きな影響 → 構造変化
- 架橋密度はCTE、および粘度に大きな影響
- 耐熱性微粒子含有量はCTEに最大の影響
- 耐熱性微粒子の粒子径、粒子径分布は粘度に影響

これら複数の因子を理解した上で、現在更なる実用特性向上の検討(下記)を行っている。
耐熱性と接着耐久性の検討結果を図4.3.4.1-3にまとめた。250℃においては、2000時間後でも良好な物性を維持し、優れた材料であることを示している。

- ✓ 耐熱性： $\geq 250^{\circ}\text{C}$ (低熱膨張係数と安定な物性)
- ✓ 加工性(流動性)：粘度 $30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下
- ✓ 接着耐久性

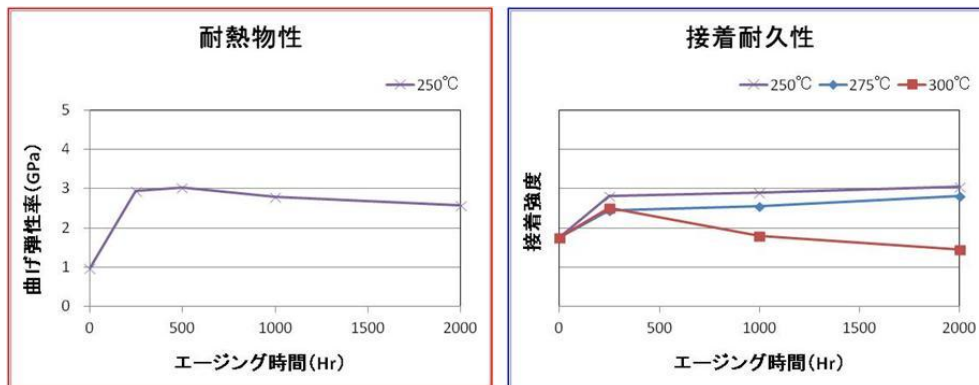


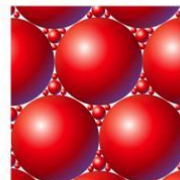
図4.3.4.1-3 力学物性および接着性の熱エージング時間依存性

4.3.4.2 放熱性材料開発検討

ケイ素系放熱性材料の開発指針としては、図4.3.4.2-1の項目が挙げられる。本プロジェクトにおいてはすべての項目を検討したが、ここではモルフォロジー制御技術を中心に説明する。

1) Combination optimization of various size particles (微粒子適正化)

Horsfield Packing Model
J. Soc. Chem. Ind. 53, 107 (1934)



http://www.firstrays.com/particle_packing.htm

2) Conductive silicone (熱伝導シリコーン)

3) Morphology control (モルフォロジー制御)

適切な表面修飾

- 新規表面修飾剤
- 表面修飾手法: 乾式、湿式

熱伝導チャンネル形成

図4.3.4.2-1 ケイ素系放熱性材料開発指針

通常の放熱性シリコーンは模式図で表すと図4.3.4.2-2のようになる。一方、熱伝導性微粒子およびハイブリッド化方法を工夫することにより、制御されたモルフォロジーを有する材料が創製できる可能性がある(図4.3.4.2-3)。

通常の熱伝導性材料

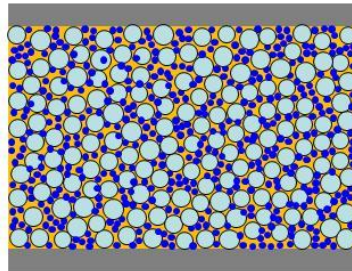


図4.3.4.2-2 通常の放熱性シリコンの模式図

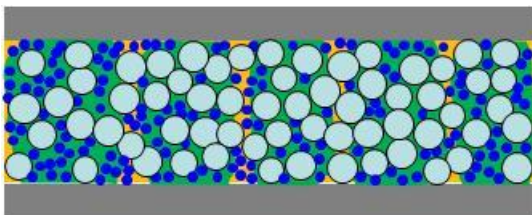


図4.3.4.2-3 制御されたモルフォロジーを有する放熱性シリコンの模式図

新規ハイブリッド材料のモルフォロジーを図4.3.4.2-4に示す。硬化時の条件を制御することにより、基板の上下面をつなぐように微粒子が連続して分布し、熱伝導チャンネルを形成していることがわかる。

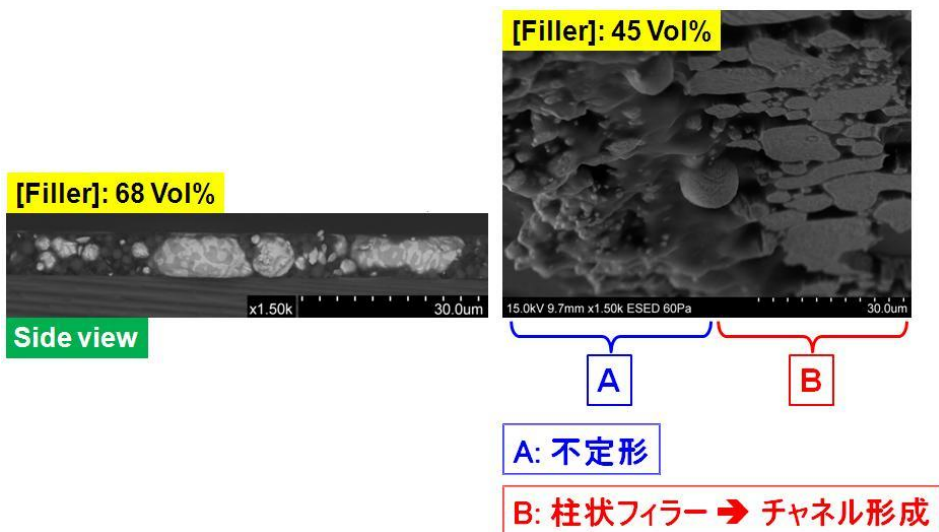


図4.3.4.2-4 新規ハイブリッド材料のモルフォロジー (SEM観察)

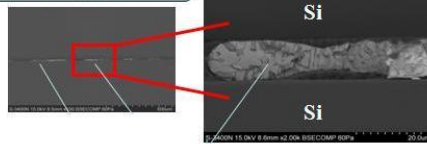
上記のモルフォロジーを示す組成物は、非常に低い熱抵抗値を示す。ポリマー構造の適正化と併せることにより、低粘度-低熱抵抗の相反機能を満足させるハイブリッド材料組成を開発し、初期の目標値を達成した。

より実用化の可能性が高い硬化性材料についても現在開発を進めている。熱抵抗値が最も低い試作品の特性を図4.3.4.2-5にまとめた。熱抵抗値の材料厚み依存性が非常に大きい。熱抵抗値は $0.03^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ と十分低いが、プロセス依存性が強いという特徴を有する。実用化に当たっては、より簡便に低熱抵抗化を達成することが望まれる。これらの点に注力し実材料開発を進めている。

主要な目標特性 ✓ 低熱抵抗率 $\leq 0.03 \text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$
 ✓ 接着/密着性 被着体: セラミックス、金属



粘度; 20 Pa·s
 0.029 K·cm²/W @12 um



0.125 K·cm²/W @ 30um

試料厚みが大きいと熱抵抗は大きい

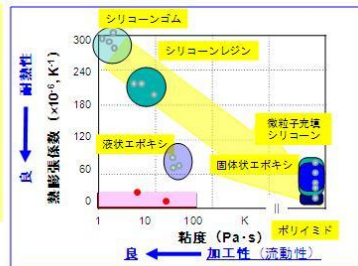
図4.3.4-2-5 新規硬化性放熱性組成物の特性

4.3.5 まとめと今後の課題

本研究開発を図4.3.5-1のようにまとめた。新たな課題も見つかっており、実材料開発を継続している。

耐熱性封止材料開発

- 表面修飾プロセス、ポリマー構造・架橋構造制御により、硬化性材料の良加工性と硬化後の低熱膨張率を両立。開発目標を達成。
- 課題であった基材への接着性向上に取り組み、封止材料としての実用化にほぼ目処。



放熱性材料開発

- 成形条件を工夫することにより、良加工性と低熱抵抗性というトレードオフの特性を満足。開発目標を達成。
- より簡易なプロセスで低熱抵抗性を達成するプロセスを鋭意検討中。

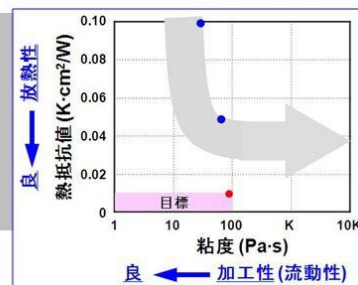


図4.3.5-1 本研究開発のまとめ

4.3.6 知的財産の取得および成果の普及

本技術開発で取得した知的財産および他の成果の一覧を表4.3.6-1にまとめた。

表4.3.6-1 知的財産、対外発表、および他の成果

1. 知的財産		
1) ポリシロキサン組成物およびその製造方法	特願2008-327407	ポリシロキサン//表面修飾金属粒子組成物および高温高压水を利用した製造方法
2) ポリシロキサン組成物およびその製造方法	特願2008-327512	ポリシロキサン//表面修飾金属酸化物粒子組成物および高温高压水を利用した製造方法
3) ポリシロキサン組成物およびその硬化物	特願2010-194013	耐熱性に優れたポリシロキサン//表面修飾金属酸化物粒子組成物
2. 論文発表		
1) Ogawa, Furudate, Oshima, "Supercritical hydrothermal synthesis of silicon-functional metal and metal oxide nanoparticles", <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2009 , 1619-25.		
2) Ogawa, Watanabe, Eguchi, Oshima, "Synthesis of polysiloxane-modified silica hybrid particles by a high temperature water technology", <i>Polymer</i> , 2010 , <i>51</i> , 2836-42.		
3. 学会発表		
1) 国内学会・シンポジウム等発表: 化学工学会、高分子学会など		12件
2) 国際会議発表: 9 th ISSF, 1 st ISSM		2件
4. その他		
市場の評価を仰ぐため、潜在顧客に第三次開発品を供試		

4.3.7 参考文献

- 1) T. Adschiri, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1188-93.
- 2) T. Ogawa, et. al., *J. Supercritical Fluids*, **2008**, *45*, 80.
- 3) 例えば特開2005-325174号公報 (ADEKA) など