

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目： 若手研究(B)  
 研究期間： 2008 ～ 2009  
 課題番号： 20760457  
 研究課題名（和文） 高信頼性電子材料としてのシリカ／エポキシナノコンポジットの調製と熱的・機械的特性  
 研究課題名（英文） Fabrication and Thermomechanical Properties of Silica/Epoxy Nanocomposite as a Reliable Electronic Material  
 研究代表者  
 棚橋 満 (TANAHASHI MITSURU)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・講師  
 研究者番号： 70314036

研究成果の概要（和文）：分散シリカナノ粒子の表面改質を要しない簡便なトップダウン型アプローチによるシリカ／エポキシ系ナノコンポジットの創製ならびに調製したコンポジットの電子基板実装材料への適用の可能性を検討することを旨とした基礎研究を実施した。ナノサイズのシリカゾルを用いて孔構造や強度を制御したシリカナノ粒子凝集体を予め作製し、エポキシ成分を含む有機溶媒と混合攪拌してナノレベルまで凝集体を解砕しナノ分散させる手法を用いて、シリカ／エポキシ系ナノコンポジットを簡便に調製することに成功した。この方法により調製したコンポジットの熱特性として、分散ナノシリカにより熱線膨張率（CTE）が効果的に低下すること、ならびに耐熱性が向上することを確認した。

研究成果の概要（英文）：A simple method for the fabrication of silica/epoxy nanocomposites was investigated, whereby silica nanoparticles without any surface modification were dispersed uniformly through mechanical breakdown of loosely packed agglomerates of silica nanoparticles with low fracture strength in an organic solution to form the matrix phase. When loosely packed silica agglomerates with numerous large pores were mixed in the solution containing the epoxy polymers with relatively lower viscosity, a uniform dispersion of isolated primary silica nanoparticles of 190 nm in diameter could be achieved in the epoxy matrix even for 50 wt% of silica filling fraction. Thermal omechanical analyses of the fabricated silica/epoxy nanocomposites revealed that the reduction of the coefficient of thermal expansion (CTE) and the improvement in thermostability for the nanocomposite is mainly controlled by the volume fraction of the silica nanospheres in the epoxy matrix.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：コロイダルシリカ、エポキシ樹脂、ナノコンポジット、多孔質凝集体、分散、攪拌、熱線膨張率、ガラス転移温度

## 1. 研究開始当初の背景

現在の電子・情報産業の発展は電子機器の小型化によるところが非常に大きく、電子基板の小型化・高集積化技術の開発が不可欠となる。電子基板実装材料としてのエポキシ樹脂もサイズダウン化の傾向にあり、熱線膨張率 (CTE) の抑制の観点からもナノサイズのシリカフィラーのエポキシ樹脂中への微細分散技術の確立は重要である。通常、顕著な凝集特性を有するナノ粒子の樹脂中への分散には、ゾルゲル法や粒子の疎水化処理といった化学反応を駆使した化学的アプローチが用いられるが、実用化の面からも簡便かつ低環境負荷型のシリカ/エポキシ系ナノコンポジットの調製技術の確立が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では、シリカ/エポキシ系ナノコンポジット簡易調製技術として、可能な限り多孔質な粒子配列構造としたシリカナノ粒子凝集体 (疎なシリカ凝集体) の予備調製工程を付設した混合攪拌法を提案し、この方法による本系ナノコンポジット調製の可能性を検討することを目的とした。さらに、調製したコンポジットを電子基板実装材料として適用することを想定し、CTE や耐熱性といったコンポジットの熱特性評価も実施して、高信頼性電子材料としてのシリカ/エポキシ系ナノコンポジットの簡易調製法の確立を目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) シリカ/エポキシ系ナノコンポジット調製法

本系ナノコンポジット調製法は、大きく分けてシリカ凝集体の予備調製工程 (第 1 工程) およびこの凝集体とエポキシ樹脂のコンポジット化工程 (第 2 工程) の 2 つの工程からなっている。

第 1 工程の出発原料として、アルカリ性水溶液に一次粒径 12 ~ 450 nm のシリカコロイド粒子が安定に分散した市販の各種シリカゾル (日産化学工業㈱製) を用いた。このシリカナノ粒子水分散系の不安定化によるシリカ粒子の疎な 3 次元ネットワークの形成を目的とし、KBr、NaBr、NaCl 等の無機塩を所定濃度となるようシリカゾルに添加し、硝酸や水酸化ナトリウムを用いて種々の pH に調整する操作を施した。この混合溶液を加熱・乾燥した後、温水浸出により析出した無機塩成分のみを溶出除去することで、多孔構造を有するシリカ凝集体を調製した。得られ

た凝集体については、孔分布測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察を行って粒子配列構造 (孔構造) を評価した。また、微小圧縮試験により凝集体の圧壊強度も測定した。

第 1 工程で得られたシリカ凝集体とエポキシ樹脂のコンポジット化を行う第 2 工程では、市販の固形熱硬化性エポキシ樹脂を所定濃度となるようアセトン溶媒に溶解し、硬化剤を所定量加えて混合し、液状エポキシ系有機溶媒 (ワニス) とした。各ワニスと 100~200  $\mu\text{m}$  程度の大きさに分級したシリカ凝集体を、シリカ配合率が硬化後のマトリックス樹脂成分に対して 10~50 wt% となるよう添加し、自・公転式遊星攪拌装置にて所定時間混合攪拌して凝集体を解砕・分散させることを試みた。また、この攪拌とは異なる手法として、攪拌羽根 (スターラー) ならびに機械式ホモジナイザーを用いた攪拌も試みた。各種混合攪拌操作にて得られたシリカとワニスの混合物については、減圧下加熱してワニス中のアセトン成分を十分に揮発させた。その後、100  $^{\circ}\text{C}$  と 150  $^{\circ}\text{C}$  の温度条件で一次・二次硬化処理を施し、シリカ/エポキシ系ナノコンポジット試料とした。

### (2) コンポジットのシリカ分散性および CTE 等の各種熱特性評価

得られたエポキシ系コンポジットのシリカ分散性については、コンポジット破面の SEM 観察ならびに SEM 像の画像解析により、エポキシ樹脂中に残存している未解砕シリカ凝集体サイズを評価した。

熱特性については、熱機械分析 (TMA) により CTE を、示差走査熱量分析 (DSC) によりガラス転移温度を、熱重量分析 (TG) により熱分解開始温度を、それぞれ評価した。

## 4. 研究成果

### (1) シリカ凝集体の孔構造および強度

第 1 工程にて出発原料であるシリカゾルの pH や添加無機塩の種類・濃度を変化させた各条件で、シリカ凝集体の予備調製を行ったところ、原料シリカゾルに pH 調整および無機塩添加操作を施すことにより、ゾル水溶液中のナノサイズを有するコロイダルシリカの粒子間に作用する静電斥力ならびに水和斥力が変化し、結果として凝集・分散挙動に大きく影響を及ぼすことが分かった。無機塩については、KBr、NaBr、NaCl のいずれを用いても、おおむね同等のシリカ凝集体に対する孔形成効果をもたらした。調製したシリカ凝集体の中で代表的な試料として、一次粒径

190 nmのシリカゾルを用い3種類の条件で調製した各凝集体の孔分布を図1に示す。凝集体Aは、無機塩を添加せずpHも変化させないままの安定な分散状態を維持した原料シリカゾルを乾燥させて調製したものであり、凝集体BとCは、シリカゾルにKBrをゾル溶液に対して2.6 Mとなるよう同量添加し、それぞれ、pHを2と4に調整して得られたものである。この図から明らかなように、原料シリカゾルのpHを低値に調整してKBrを添加することにより、シリカ一次粒子間に大きな空隙を有するランダムな配列で多孔質な孔構造となっている。この多孔質凝集体の形成機構について、本研究結果と研究代表者らの過去の研究成果から総合的に判断すると、ゾル水溶液中のコロイダルシリカ表面の負の帯電サイトと、溶解している添加無機塩由来のカチオンの量的関係が孔構造決定因子となっていると考えられる。すなわち、水分散媒中でコロイダルシリカ表面に吸着するカチオン(無機塩としてKBrを添加した場合には、主としてK<sup>+</sup>イオン)がシリカ同士を弱い結合で結びつけることによりシリカ粒子の3次元ネットワークが形成すると考えられる。

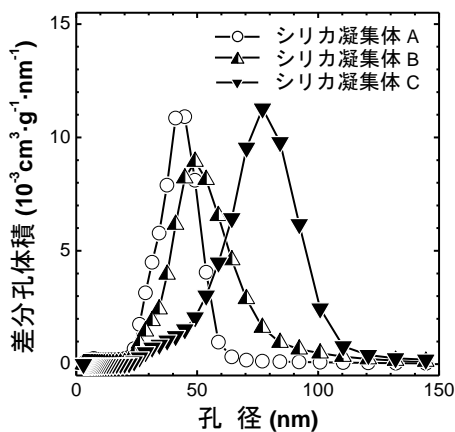


図1 一次粒径190 nmのシリカゾルを原料として調製したシリカナノ粒子凝集体の孔分布

また、凝集体の圧壊強度について、例えば、密な粒子配列構造を有する凝集体Aの強度(引張り強度換算)は、3.3 MPaであったのに対し、疎な凝集体Cの強度は0.15 MPaであり、1オーダー以上低強度な凝集体を調製することに成功した。なお、以降のコンポジット化実験では、エポキシとのコンポジット化において最も優れた解砕・分散性を示した疎なシリカ凝集体C(シリカ一次粒径: 190 nm)のみを添加シリカ凝集体として用いることとした。

(2) シリカ/エポキシ系コンポジット中のシリカ凝集体の解砕・分散性

① 攪拌手法の違いがシリカ凝集体の分散性に及ぼす影響

3-(1)の第2工程の実験手順にて述べた3種類の攪拌手法の中で、プロペラレス自・公転式遊星攪拌を用いた場合が最も解砕が進行しており、優れた分散性を示すことが分かった。本系での凝集体の解砕機構として、外力として強力な遠心力が作用しワニス中で凝集体同士の衝突が生じることで凝集体のサイズダウンが起こるものと推察された。

このシリカ凝集体解砕機構をより深耕するために、ワニス中のエポキシ成分を適宜変化させて粘性を制御し、最終的に得られるコンポジット中のシリカ凝集体の解砕・分散性を検討したところ、ワニスの粘性がシリカ分散性に多大な影響を与えることが分かり、低粘性のワニスの方が混合攪拌過程でのシリカ凝集体同士の衝突が激しくなるために、シリカ分散性が向上することを明らかにした。この知見は、本研究で比較実験として行った、熔融混練法を用いた熱可塑性樹脂の一つであるポリカーボネート(PC)融体とシリカ凝集体のコンポジット化に関する知見と相反するものであった。混練過程でのPC融体は粘性が高くなるにしたがって、融体内部に発生するせん断応力が高くなるため添加したシリカ凝集体の解砕がより進行する結果が得られた。本研究で対象とした遊星攪拌によるシリカ/エポキシ系ナノコンポジット調製法と比較コンポジット系である熔融混練法により調製したシリカ/PC系では、混合攪拌過程でのシリカ凝集体の解砕機構が異なっていることが示唆された。

以降の実験では、シリカ/エポキシ系コンポジットは、すべて自・公転式遊星攪拌により調製することとした。

② 孔構造の違いがシリカ凝集体の分散性に及ぼす影響

図1に示した孔構造が異なる3種類のシリカ凝集体A、B、Cを、ワニスと5分間混合攪拌することにより調製したコンポジット中のシリカ凝集体(シリカ配合率: 10 wt%)の解砕・分散状態をSEM像として図2に示す。(a)図は、密な凝集体Aを用いた場合の結果であり、(b)および(c)図は、それぞれ疎な凝集体BおよびCを用いた場合の結果である。また、コンポジット中のシリカ分散サイズを凝集体の孔分布から算出した空孔率との関係として図3に示す。これらの結果から、本研究で提案したシリカ/エポキシ系ナノコンポジット調製法では、第1工程にて予備調製するシリカ凝集体の孔構造が、第2工程にてコンポジット化した際のコンポジット中のシリカ分散状態を大きく左右することが明らかになった。シリカ凝集体Aは、高強度で密な粒子配列構造であるが故に、攪拌過程での凝集体同士の衝突では解砕が進まなか

つたために、添加したミクロンサイズの凝集体の多くが解砕不十分なままエポキシ樹脂中に残存する結果となったと考えられる。一方、凝集体がより多孔構造になるにしたがって衝突による凝集体のサイズダウンも顕著になったことが確認され、完全に解砕されなかったものの、単分散しているシリカ一次粒子も多数観測された。以降では、最も優れた解砕・分散性を示した疎なシリカ凝集体Cのみを用いてコンポジット化実験を行った。

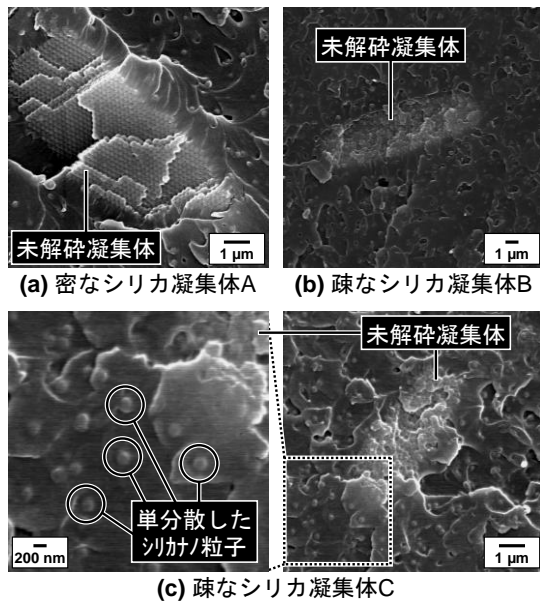


図2 シリカ凝集体 A~C のエポキシ樹脂中での解砕・分散性 (SEM 像)

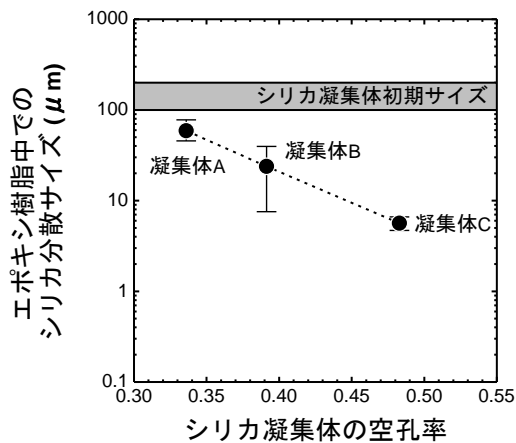


図3 エポキシ樹脂中でのシリカ分散サイズと凝集体の空孔率の関係

③ 攪拌時間がシリカ凝集体の分散性に及ぼす影響

短時間 (5 分) での攪拌で凝集体のサイズダウンが認められた疎な凝集体Cの一次粒子レベルでの分散 (完全解砕) を目的として、攪拌時間の延長を試み、シリカ分散性と攪拌

時間の関係について検討した。シリカ配合率を 10 wt% とした場合の結果を図 4 に示す。攪拌時間の延長に伴い凝集体のサイズダウンが進行しており、50 分の攪拌で凝集体は完全に解砕され、一次粒子レベルでの分散を達成することができた。この条件で得られたコンポジット中のシリカ分散性を SEM 像として図 5 (a) に示す。また、同図 (b), (c) で示されるように、シリカ配合率を 30 wt%、50 wt% とした高充填攪拌においても、4-(2)-① で検討したワニス中での凝集体の解砕機構を考慮して、ワニスの粘度や攪拌時間を適当に選定することにより、シリカナノ粒子が単分散したナノコンポジットの調製に成功した。

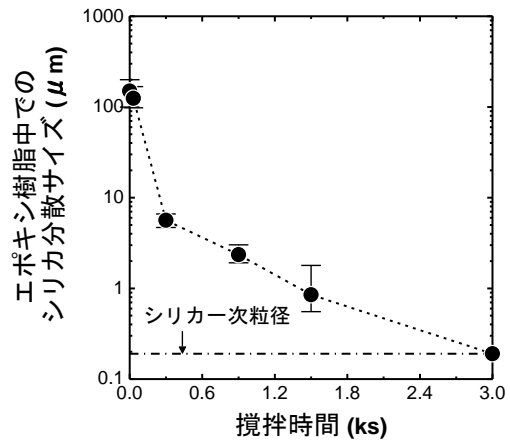


図4 エポキシ樹脂中でのシリカ分散サイズと攪拌時間の関係

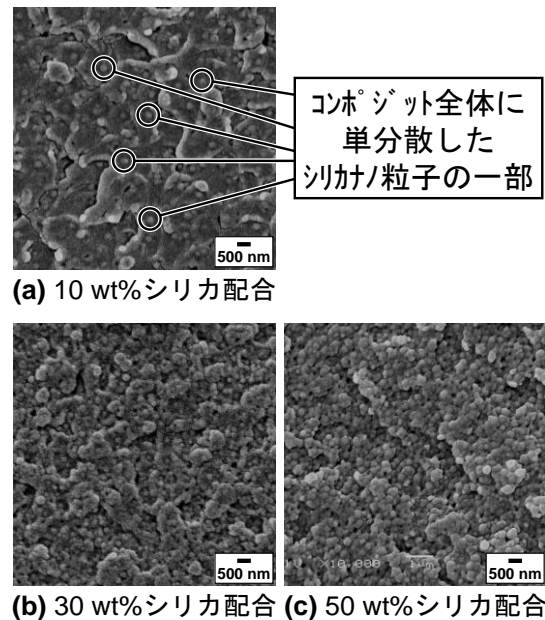


図5 配合率を変化させた場合のエポキシ中でのシリカ凝集体Cの解砕・分散性 (SEM 像)

また、一次粒径 57 nm のシリカゾルを用い

て予備調製した疎なシリカナノ粒子凝集体についてもエポキシ樹脂とのコンポジット化実験を行った。その結果、190 nm のシリカ一次粒径の場合と同様に、配合率を最大 50 wt% とした高充填条件においても一次粒子レベルのナノ分散が達成可能であることを実証した。

## (2) 調製したシリカ/エポキシ系ナノコンポジットの熱特性

本研究で提案した技術を用いて調製した一次粒径 190 nm のシリカナノ粒子を単分散させたナノコンポジットに関して、CTE をはじめとした各種熱特性を評価し、シリカ配合率との関係を検討した。

### ① 本系ナノコンポジットの CTE

配合率が異なる各ナノコンポジットの TMA 曲線から 50 °C ~ 70 °C での CTE 値を評価したところ、図 6 の黒丸プロットで示される結果が得られた。ただし、横軸の体積配合率は、TG 分析でのエポキシ成分を完全に熱分解させた後のシリカ残渣の重量から求めた。また、同図中の破線と一点鎖線は、CTE に対するフィラーの体積効果のみを考慮した複合則と、体積効果に加えてフィラー近傍のマトリックス高分子鎖の熱運動の拘束（高分子鎖周辺の自由体積増加の抑制）効果も考慮した Fahmy-Ragai 理論式の関係それぞれプロットしたものである。この図より、調製したシリカ/エポキシ系ナノコンポジットの CTE はシリカ配合率の増加に伴い低下しており、複合則はもとより Fahmy-Ragai 理論式よりも効果的にフィラー添加による CTE の抑制が達成されている。この CTE 低下は、本研究で比較実験として行った、シリカ/エポキシ系と同様のナノ分散状態が得られたシリカ/ポリスチレン系ナノコンポジットの CTE 低減よりも顕著なものであり、Fahmy-Ragai 理論式で考慮されていないシリカの濡れ性がナノコンポジットの CTE 抑制に影響を及ぼすことが示唆された。高分子の中でもシリカとの濡れ性が良いエポキシをマトリックスとした本研究で対象としたナノコンポジットはフィラー添加による CTE の抑制が非常に効果的に達成されるコンポジット系であることが実証された。

### ② 本系ナノコンポジットの耐熱性

調製したシリカ/エポキシ系ナノコンポジットの耐熱性を評価するため、TG および DSC 分析により熱分解開始温度とガラス転移温度を測定したところ、両温度ともに、シリカ配合率の増加に伴って、より高温側へシフトする傾向が観測された。この結果は、エポキシ樹脂の耐熱性がナノシリカの添加により向上したことを意味しており、本系ナノコンポジットが高信頼性電子基板実装材料としてのポテンシャルを有するものと期待

される。

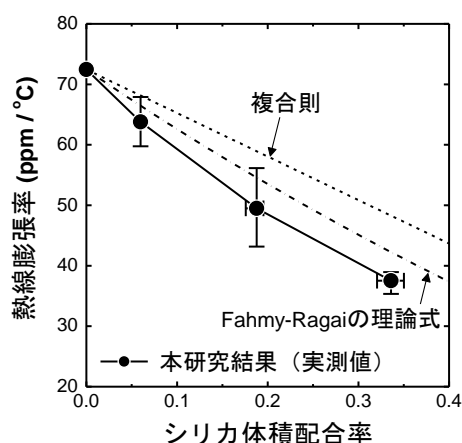


図 6 本研究にて調製したシリカ/エポキシ系ナノコンポジットの 50 °C ~ 70 °C の温度範囲における CTE とシリカ体積配合率の関係

### (3) まとめ

4 - (1) の結果から、本研究の目的の一つである、シリカ粒子表面の疎水化処理を用いない高充填シリカナノ分散エポキシ系コンポジット（シリカ/エポキシ系ナノコンポジット）の簡易調製技術の確立に成功した。また、4 - (2) の結果から、シリカナノ粒子の単分散は、エポキシ樹脂の効率的な CTE 低減はもとより、耐熱性の向上にも寄与することを明らかにして、本研究の第 2 の目標である高い信頼性と材料寸法の大幅な低下が求められている電子基板の実装材料として、本研究で簡易的な調製に成功したシリカ/エポキシ系ナノコンポジットを適用できる可能性があることを見出した。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 棚橋満 (1 番目), 藤澤敏治, (他 1 名), 溶融混練法により調製したシリカ/ポリスチレン系コンポジットの親水性シリカフィラー分散性と熱膨張特性, 高分子論文集, Vol. 67, (2010), 掲載決定, (査読有)
- ② M. Tanahashi and T. Fujisawa, Silica/Thermoplastic Nanocomposites Fabricated by Direct Melt-Compounding: A Novel and Simple Method without Surface Modification on Nano-Silica, Proceedings of the 11th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition "Advanced Material Technology for Sustainable Development" (JISSE-11), (2010), 6 Pages on USB, (査読無)

〔学会発表〕（計 8 件）

- ① 棚橋満, 高分子中への無機ナノ粒子の均一分散技術 ～粒子表面の親油化処理を用いない高分子中への無機ナノ粒子の均一分散技術および本技術により調製した高分子系ナノコンポジットの特性～, サイエンス&テクノロジー(株)技術セミナー「高分子中への無機ナノ粒子の均一分散技術」, 2010年3月29日, きゅりあん(品川区立総合区民会館), (招待講演)
- ② 大島義人, 棚橋満 (3 番目), (他 2 名), 粒子表面の疎水化処理を要しないトップダウン法によるエポキシ系有機溶媒中へのシリカ微粒子のナノ分散, 第 1 回 日本複合材料合同会議 (JCCM-1), 2010年3月10日, キャンパスプラザ京都
- ③ M. Tanahashi and T. Fujisawa, Silica/Thermoplastic Nanocomposites Fabricated by Direct Melt-Compounding: A Novel and Simple Method without Surface Modification on Nano-Silica, The 11th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition “Advanced Material Technology for Sustainable Development” (JISSE-11), Nov. 26, 2009, Tokyo Big Sight
- ④ 久田浩士, 棚橋満 (3 番目), (他 2 名), 簡便なトップダウン型アプローチによるエポキシ樹脂中へのシリカ微粒子のナノ分散, 第 55 回高分子研究発表会 (神戸), 2009年7月17日, 兵庫県民会館
- ⑤ 安藤正樹, 棚橋満 (3 番目), (他 2 名), 粒子表面の疎水化処理を伴わない直接溶融混練法によるシリカ/ポリカーボネートナノコンポジットの調製, 第 55 回高分子研究発表会 (神戸), 2009年7月17日, 兵庫県民会館

- ⑥ 棚橋満, 表面改質処理を用いない高分子材料中への簡易かつ汎用的シリカ均一微細分散技術, (株)技術情報協会セミナー「シリカの分散制御および表面特性 ～表面処理と非表面処理による分散技術～」, 2009年5月20日, 東京都北区, 北とぴあ, (招待講演)
- ⑦ 安藤正樹, 棚橋満 (3 番目), (他 2 名), シリカナノ粒子表面の疎水化処理を用いないトップダウン法によるシリカ/ポリカーボネートナノコンポジットの調製, JCOM-38 –材料・構造の複合化と機能化に関するシンポジウム-, 2009年3月11日, 同志社大学
- ⑧ 安藤正樹, 棚橋満 (2 番目), (他 1 名), 簡便なシリカ/ポリカーボネートナノコンポジット調製法の開発, 第 18 回学生による材料フォーラム, 2008年12月4日, 名古屋工業大学

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

棚橋 満 (TANAHASHI MITSURU)  
名古屋大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号：70314036