

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760536

研究課題名(和文) 絶縁高熱伝導性能を備えた放熱ポリマー複合材料のための新規ナノフィラーの開発

研究課題名(英文)

New fillers development for highly thermo-conductive insulating polymeric composites

研究代表者

ZHI ChunYi ( ZHI CHUNYI )

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノエレクトロニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：50469764

研究成果の概要(和文)：

1. 化学的に活性な窒化ホウ素(BN)ナノチューブを作製する汎用的な方法を開発した。化学的に活性化された BN ナノチューブは水酸基グループ化学を基にその利用を拡大出来る。
2. 高熱伝導性を有する絶縁性窒化ホウ素(BN)ナノチューブを基本とし、様々なポリマー複合材料を作製した。マトリックスはエポキシ樹脂、スチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチルなどである。BN ナノチューブを高い割合でポリマーマトリックスに組み込むための新たな方法を開発した。開発した方法により、BN ナノチューブは 30wt.%以上マトリックスに組み込むことができ、マトリックスの熱伝導性は21倍までに改善された。
3. 基本的な研究として、窒化ホウ素(BN)ナノチューブ複合材料の物理的特性を予測するために、最初に BN ナノチューブの密度と比熱容量を求めた。

研究成果の概要(英文)：

1. An general method was developed to chemically activate BN nanotubes. The activated BN nanotubes can be further modified based on hydroxyl group chemistry.
2. Various highly thermo-conductive insulating polymeric composites based on BN nanotubes were fabricated. The matrixes were epoxy, polystyrene, PMMA etc. A method was developed to embed high fraction of BN nanotubes in matrix. By this technique, more than 30 wt.% BN nanotubes can be embedded, and the thermal conductivity of matrixes can be improved up to 21-fold.
3. As fundamental research, for the first time, the density and specific heat capacity of BN nanotubes were measured, which is useful for prediction of properties of BN nanotube composites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：BN ナノ材料・高熱伝導体・複合材料

### 1. 研究開始当初の背景

電子デバイスとパワーモジュールはますますコンパクトでハイパワーになってきており、熱の除去は更なる能力強化のため、しばしば決定的な因子になっている。パワーモジュールのような大容量電子デバイスに対し、**10-30 W/mK** の範囲に熱伝導率を持つ絶縁材料が必要であることが予測されている。現在までの熱放散材料の熱伝導率は**~0.2-3W/mK** 程度である。従い熱抵抗を最小にして、電子デバイスの高性能化を達成するために、高い熱伝導率で絶縁性の材料が強烈に求められている。

### 2. 研究の目的

高い熱伝導率や高い電気抵抗を持ち、しかも低い熱膨張係数を示すポリマー複合材料を作製するため、ナノサイズのフィラー（例えば窒化ホウ素ナノチューブ/ナノシートや AlN ナノワイヤ等）を開発する。

### 3. 研究の方法

高い熱伝導率を有する絶縁材料として、種々の窒化ホウ素(BN)ナノチューブ複合材料を作製し、複合材料の全般的な性能・特性を研究する。熱伝導率の改良を集中して行い、界面でより低い熱抵抗を持つポリマーに対し、高い親和性をもたらすために、BN ナノチューブの表面改質方法を適用する。

### 4. 研究成果

窒化ホウ素(BN)ナノチューブに対し、B-サイトを化学的に活性化させることやナノチューブ表面上に活性な機能グループを高濃度化するような新しい化学反応を検討し、新たに導入した。このアプローチによる進展は BN ナノチューブの化学的機能化のために様々な技術的な道を開くかもしれない。これまでの実験結果として、BN ナノチューブを過酸化処理した後では、水酸基が BN ナノチューブの B サイトに結合し、一方 NH グループは N サイトに集まることを示している。それらに修飾された BN ナノチューブは水酸基に基づくエステル化により十分機能化することを明らかにした。

窒化ホウ素(BN)ナノチューブは高い熱伝導性と絶縁性を併せ持つポリマー複合材料を作製するためのナノフィラーとして期待されている。BN ナノチューブを凡そ **5 wt.%** 含むエポキシ系複合材料の場合、元のエポキシ樹脂の熱伝導値 (**0.49 to 0.83 W/mK**) に対し **2 倍以上** になる。さらにエポキシ樹脂に BN ナノチューブを加えることにより、誘電特性を制御することができる。

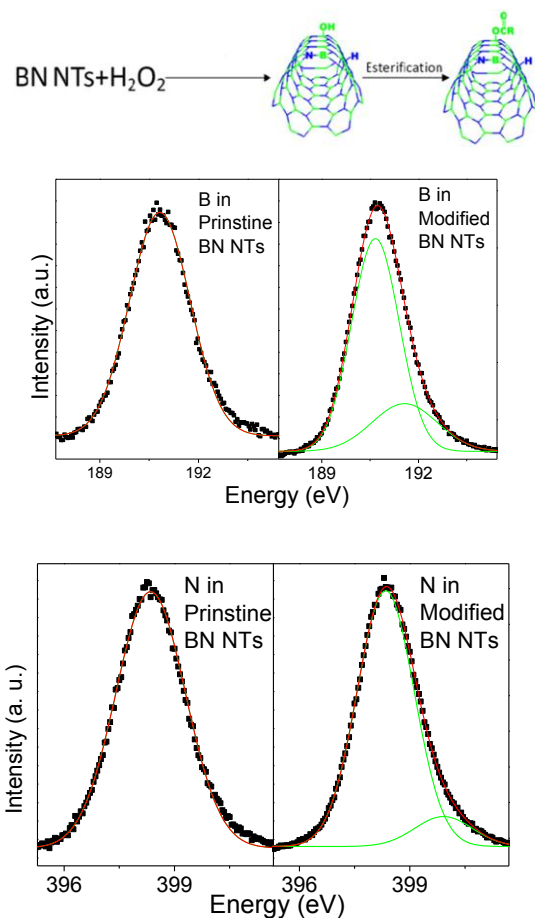
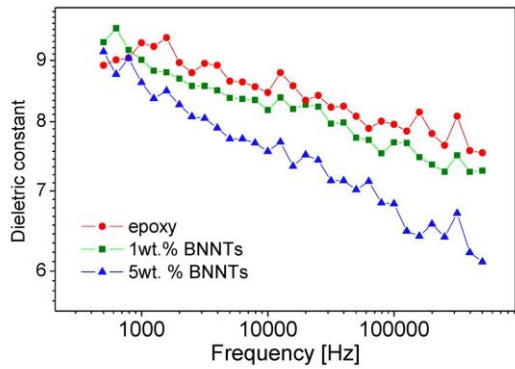


図 1. (上) 化学的に活性な窒化ホウ素ナノチューブを作製するために適用した化学反応の模式図。XPS スペクトルは窒化ホウ素ナノチューブのホウ素サイトが -OH グループに結合し(中)、窒素サイトが -H グループに結合していることを示している(下)。

フィラーとして BN ナノチューブを利用することで、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリスチレン (PS)、ポリビニル・ブチラール (PVB)、およびポリエチレンビニル・アルコール (PEVA) との複合材料が作られ、それらの熱的、電氣的、機械的な特性が評価された。その結果 BN ナノチューブを含むポリマー複合材料の熱伝導率が **20 倍** 程改良された。同時に電気絶縁性も高く保たれた。

また BN ナノチューブとそれらのポリマーとの複合材料の熱膨張係数がポリマー鎖とナノチューブの間の相互作用により劇的



Sample	Specific heat (MJ/m <sup>3</sup> K)	Thermal diffusivity (mm <sup>2</sup> /S)	Thermal conductivity (W/mK)
Epoxy	0.0023	202.9	0.49
Epoxy + 1 wt % BNNTs	0.0027	207.6	0.55
Epoxy + 5 wt % BNNTs	0.0028	299.8	0.83

図 2. エポキシ・窒化ホウ素ナノチューブ複合材料の誘電率(上)及び熱特性(下)。

に減少していることを明らかにした。さらに、マイクロビッカース硬度試験によって複合材料は高い機械特性を保っていることも明らかにした。これらの研究から、新規で有用な熱放散材料に要請される特性、即ち高熱伝導性、低熱膨張係数と高電気抵抗性を併せ持つポリマー複合材料の実現には、BN ナノチューブが非常に有望なナノフィラーであることを示した。

基本的な研究として、よく考えられた測定手法により、BN ナノチューブの密度と比熱容量を求めた。BN ナノチューブの密度と比熱容量のデータは BN ナノチューブ複合材料の物理的特性をを予測するために有用である。

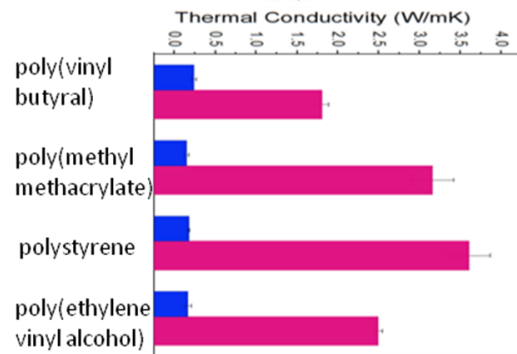
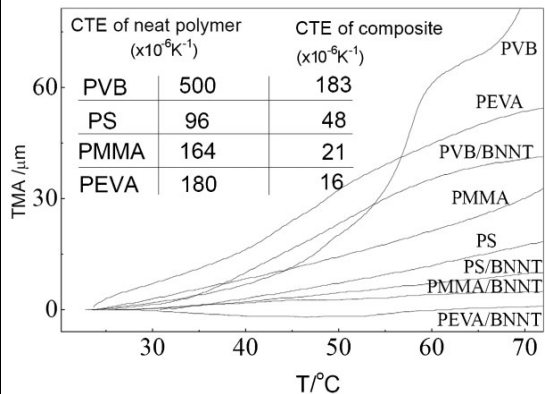
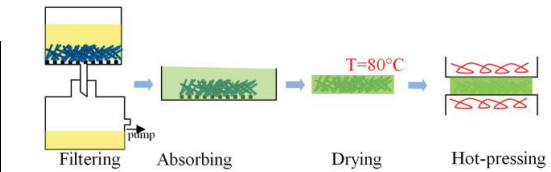


図 3. (上) ポリマー・窒化ホウ素ナノチューブ複合材料の作製プロセスの模式図。またポリマー・窒化ホウ素ナノチューブ複合材料の熱膨張率(中)及び熱伝導率の改良(下)を示す。

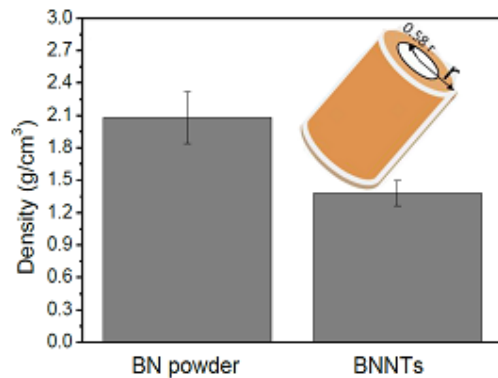


図 4. 窒化ホウ素ナノチューブと窒化ホウ素粉末の密度の比較。図 4 に挿入のオレンジの円柱は窒化ホウ素ナノチューブのモデルを示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, and D. Golberg,  
Specific heat capacity and density of multi-walled boron nitride nanotubes by chemical vapor deposition, *Solid State Communications* 151,183, 2011. (査読有)
- ② C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, and D. Golberg,  
Dielectric and thermal properties of epoxy/boron nitride nanotube composites, *Pure and Applied Chemistry* 82, 2175, 2010. (査読有)
- ③ C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg,  
Towards thermoconductive, electrically insulating polymeric composites with boron nitride nanotubes as fillers, *Adv. Mater.* 19, 1857, 2009. (査読有)
- ④ T. Terao, C. Y. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. C. Tang, and D. Golberg,  
Alignment of boron nitride nanotubes in polymeric composite films for thermal conductivity improvement, *Journal of Physical Chemistry C* 114,4340, 2010. (査読有)
- ⑤ C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg,  
Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Advanced Materials*, 21, 2889, 2009. (査読有)
- ⑥ C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg,  
Chemically activated BN nanotubes *Chem. Asian J.* 4, 1536, 2009. (査読有)

[学会発表] (計 2 件)

- ① C.Y. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, "Novel Boron Nitride nanofillers for polymeric composites"  
,X International Conference on Nanostructured Materials, September 13-17, 2010, Rome, Italy.
- ② C.Y. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, "A

Universal Method for Obtaining Chemically Activated BN Nanotubes though Boron Site Chemistry", Villa Conference on Interactions Among Nanostructures, September 6-11, 2009, Ritz Carlton - St. Thomas, US Virgin Islands.

6. 研究組織

(1)研究代表者

ZHI ChunYi ( ZHI CHUNYI )

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者  
研究者番号：50469764

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし