

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360142

研究課題名(和文) 高分子・無機ナノコンポジットを用いた高性能絶縁材料の開発

研究課題名(英文) Development of High Performance Insulating Materials Using Polymer Nanocomposites with Inorganic Fillers

研究代表者

大木 義路 (Ohki, Yoshimichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70103611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：エポキシ樹脂にシリカナノフィラーを少量分散させることにより、プリント基板の耐エレクトロケミカルマイグレーション性が向上することを見出し、3件の特許を申請した。次に、Feをナノ粒子化し、エポキシ樹脂に複合させ、低渦電流損、高誘電率、高透磁率を実現する新しい絶縁材料の開発への目処を得た。複素誘電率の逆数としての電気的モジュラスの周波数への依存性を解析することにより、低周波域での高分子内での電荷輸送に起因する緩和現象を明確化することに成功した。さまざまな高分子についてこの解析を行い、論文を投稿した。また、多くの高分子についてテラヘルツ時間領域分光測定を行い、結果を量子化学計算により検証した。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that the resistance against electrochemical migration of epoxy resin used as a printed wiring board can be improved by adding a small amount of silica nanofillers. Three patents were submitted based on this result. Next, iron nanoparticles were filled into epoxy resin, which resulted in the development of insulating materials with low eddy-current loss, high permittivity, and high permeability. Complex electric modulus is the inverse of complex permittivity. Relaxation phenomena due to charge transport in polymer, which are dominant in a low frequency range, become evident by showing frequency-dependent electric modulus spectra. We have done this analysis for various polymers, and the results were summarized in papers, which are now under review. Time-domain spectroscopic measurements at THz frequencies were also done for several polymers, and the results were analyzed by quantum chemical calculations.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：誘電体 エポキシ樹脂 ポリマーナノコンポジット テラヘルツ時間領域分光 複素誘電率 誘電損率 熱伝導性

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機高分子をホストとし、それに少量のナノサイズの無機物フィラーを可能な限り均一に分散させた複合体であるポリマー系ナノコンポジット(以下NCと略す)は、マイクロサイズのフィラーを充填させた従来のマイクロコンポジット(MC)やフィラー無添加ポリマーに比べ、機械的特性、熱的特性等に優れる。しかし、NC化によって誘電率や導電率が下がるとする報告もあれば上がるとする報告もあり、たとえば、フィラーの種類がNC化による誘電・絶縁特性に与える影響が解明されているとは言えなかった。

(2) たとえば、各種デジタル機器へのテレビ受信機能の搭載が進んでいる。地上デジタル放送の最低周波数は470 MHzであるので、最長波長(λ)は約640 mmとなる。よって $\lambda/4$ 型アンテナの長さは、一般的な携帯電話よりも長い160 mmとなる。 λ は誘電率(ϵ)と透磁率(μ)に $\lambda \propto (\epsilon\mu)^{-1/2}$ の形で依存することから、アンテナの小型化のために ϵ を高くする努力がなされてきた。

(3) 電気・電子機器に使用される絶縁材料において、高電界化と発生熱の増加が問題となっている。このため、高絶縁性と高熱伝導率を併せ持った絶縁材料が必要となる。しかし、高温域では、とくに低周波数域で複素誘電率の値が著しく大きくなるため、誘電特性の解析が困難である。

2. 研究の目的

(1) 半導体の封止材料から電力機器の絶縁にまで多用されているエポキシ樹脂をホストとして、ペーマイトアルミナ、チタニア、シリカの3種類のナノフィラーを添加したNCを作成し、誘電特性を比較、検討する

(2) フェライトは、低い導電率(σ)を有し渦電流損は小さいが、GHz帯における μ は低い。一方でバルクFeは、大きな磁気モーメントを有するが、絶縁性基板とはなり得ない。そこで、Feナノ粒子とポリマーの複合体により、低い α 、高い μ 、高い ϵ の3者を同時に実現させることを目指す。

(3) 複素誘電率の逆数で定義される電気的モジュラスの周波数スペクトルを得ることにより、緩和ピークなどを極めて明瞭に示すことができるが、絶縁材料の特性解析には全く用いられてこなかった。本研究では、電気的モジュラスを用いて緩和現象を解析するとともに、この解析手法の優位性を示す。

3. 研究の方法

(1) 本項目に用いたフィラー無添加エポキシ樹脂試料(Zと呼ぶ)は、主剤であるエポキシ樹脂(816B)に硬化剤(113)を重量比10:3で添加し、約70℃において1次硬化

を3時間、200℃において2次硬化を3時間行って得た。NCの作製においては、主剤に硬化剤を添加する前に、ナノフィラーを主剤に湿式微粒化装置を用いて140 MPaの圧力を掛けて可能な限り均一に分散させた。用いたフィラーは、ペーマイトアルミナ、アナターゼ型チタニア、ヒュームドシリカである。これら3種類のフィラーを添加したNC(厚さ約30~500 μ mのシート)を順にA、T、Sと呼ぶ。フィラー充填量は、wt%で表した数字をそれぞれの試料名に添えて示す。

4つの試料の両面に電極を金蒸着し、50 kV/mmの直流電界を印加し室温真空中で伝導電流を測定した。また、80℃、相対湿度50%で50 kV/mmの直流電界を印加しパルス静電応力(PEA)法により空間電荷分布を測定した。

(2) 本項目では、(1)と同一のビスフェノールA型エポキシ樹脂(816B+113)をホストとし、直径約70 nmの α -Feナノ粒子をゲストとした高分子金属ナノコンポジットを用いた。Feナノ粒子には、事前に、Feナノ粒子、表面処理剤としてのオレイルアミン、攪拌のためのジルコニアビーズを入れた容器を、ボールミルにより自転・公転運動させ、Feナノ粒子の凝集を解きながらオレイルアミンを表面に塗膜した。硬化前のエポキシ樹脂に体積充填率(p)が0~40 vol%となるようにFeナノ粒子を添加し、超音波ホモジナイザーにより室温で攪拌し、ナノ粒子を分散させた。その後、70℃で3時間、ついで120℃で3時間樹脂を硬化させ、所望のコンポジットを得た。

5 kV/mmの直流電界を印加し、導電率を求めた。さらに、インピーダンスアナライザにより複素誘電率を $10^{-1} \sim 10^5$ Hzの範囲で測定した。また、半径1.5 mm高さ5 mmの円柱型試料を用意し、Sパラメータ法により0.2~6 GHzで複素透磁率を測定した。

(3) (1)、(2)項と同一のビスフェノールA型エポキシ樹脂に、ナノフィラーとして直径約14 nmのシリカを4 phr添加したNC、直径約0.7 μ mのアルミナを10 vol%添加したMC(マイクロコンポジット)これら2種のフィラーを共添加したNMC(ナノマイクロコンポジット)を用いた。ここで、フィラー無添加エポキシ樹脂をEP、シリカNCをEPN、アルミナMCをEPM、アルミナ・シリカNMCをEPNMと呼ぶ。

上記4試料に、実効値3 V、周波数 $10^{-2} \sim 10^5$ Hzの交流電圧を真空中で印加し、20℃から200℃まで20℃刻みの各温度において、インピーダンスアナライザにより複素比誘電率(ϵ_r' , ϵ_r'')を測定した。また、複素誘電率 ϵ_r^* の逆数として定義される複素電気的モジュラス M^* のスペクトルを以下の式から得た。

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon_r^*} = \frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} + \frac{i\epsilon_r''}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \quad (1)$$

4. 研究成果

(1) 図1に厚さ約30~140 μmの各試料の導電率σを示す。厚さによらずZよりS3とS5の導電率は低く、A3は高い。ここで、A3の100 μm程度の薄い試料とA5は電界印加後、測定時間の20分間を達する前に絶縁破壊した。図示した、100 μm程度のA3の導電率は、絶縁破壊が起こる直前の伝導電流の値から算出しており、図中の数値は絶縁破壊が起こるまでの電圧印加時間(秒)を示す。

図2に温度80 °C 相対湿度50%において、各試料に直流電界50 kV/mmを印加したときの、印加開始直後から2時間経過時までに観測された空間電荷分布を示す。図2(a)、(c)、(d)に示すように、Z、T5、S5において電圧印加開始後、陰極近傍に正のヘテロ空間電荷が蓄積していく。この陰極近傍の蓄積電荷量は、電圧印加2時間後で、Zに比べT5では約1.5倍で、S5では約半分である。一方でA5では、陰極近傍の正のヘテロ空間電荷蓄積は観測されないが、電界印加45分間で絶縁破壊した。

これらの結果は、導電率および空間電荷の蓄積量はS5において小さく、S5においてイオン性キャリアの伝導が抑制されていることを示唆する。これはSiO₂ナノフィラー添加により、双極子の配向が抑制されることが考えられる。ナノコンポジットにおいて、ナノフィラーとエポキシ樹脂との相互作用が強い場合、分子運動も制限される。一方で、相互作用が弱かった場合は反対のことが生じる。本研究で用いたSiO₂ナノフィラーは球状で、その直径は他のフィラーの中で最も小さい。この最も大きな比表面積により、SiO₂ナノフィラーとエポキシ樹脂との相互作用が強くなったと考えられ、他の2つのナノフィラーに比べ、SiO₂ナノフィラーの添加が最も優れた特性を示したと推測される。

(2) 本項目における導電率σの粒子充填率(p)依存性を図3に示す。領域Iではσは殆ど増加しない。IIではpの増加にともなってσは桁違いに増加し、IIIではσは緩やかに増加する。また、最大充填のp=40 vol%でのσは1.2×10⁻⁵ S/mであり、磁性材料として一般的に用いられているニッケル亜鉛フェライトの値(10⁻⁴ S/m台)よりも低い。

複素比誘電率(ε_r['], ε_r^{''})の周波数(f)依存性を図4に示す。p=35, 40 vol%の試料では低周波領域でε_r[']もε_r^{''}も急激な上昇を示している。ε_r[']は、ε_r^{''} ∝ f⁻¹をほぼ満たす。pの上昇に伴いμ_r[']とμ_r^{''}も単調に上昇する。

以上の結果から、

オレイルアミンによる表面処理を施し、凝集を防ぎつつ粒子を均一に分散させることによって、導電率の増加を抑えながら、誘電率を上昇させることに成功した。

導電率の増加を抑えることによって、試料の渦電流損を抑え、透磁率と強磁性共鳴周波数を高くすることができた。

より、Feナノ粒子充填率40 vol%において、導電率1.2×10⁻⁵ S/m、比誘電率9.8、比透磁率2.0、強磁性共鳴周波数2.25 GHzを達成することができた。

(3) 本項目の成果として、図5に示す各試料の複素比誘電率において、高温域では、とくに低周波数域でε_r[']、ε_r^{''}の値が著しく大きくなるため、誘電特性の解析が困難である。しかし、図6に示す各試料の電気的モジュラススペクトルでは、図5には見られなかった2種類の緩和ピークが明確に現れる。

1つは、T_g(≈110 °C)以上のM^{''}に見られる緩和である。このピーク周波数におけるε_r^{''}は、周波数に対してほぼ-1の傾きで上昇している。絶縁体中の伝導電流により生じるジュール熱が、ε_r^{''}を増大させるとき、試料の導電率をσとすればε_r^{''}は

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \quad (2)$$

と表せる。ここで、fは印加電圧の周波数、ε₀は真空の誘電率である。ε_r^{''}に占めるσの寄与が大となれば、式(2)より、ε_r^{''} ∝ f⁻¹となり、図5中の直線で近似できるようになる。T_gを超える温度でのエポキシ樹脂の電気伝導は、Na⁺などの不純物イオンの動きに因るものであり、このイオン伝導がM^{''}にピークをもたらしていると考えられる。もう1つの緩和ピークは、T_g以下のM^{''}に見られる緩和であり、これは双極子配向を可能とするような分子運動に因るものと考えられる。

各試料におけるT_g以下のM^{''}のピーク周波数(f_D)と、T_g以上のM^{''}のピーク周波数(f_I)に注目すれば、f_Dの大きさは、全ての温度で、EP > EPM > EPN > EPNMである。これは、ナノフィラーとマイクロフィラーの添加によって、双極子の配向は抑制され、これら2種類のフィラーを共添加したときに、その効果が一番大きいことを示唆している。マイクロフィラーの添加によって誘導されるポイドは、双極子の緩和が起こる空間となることがある。EPNMがEPMに比べて双極子の緩和が起こりにくい理由は、ナノフィラーがこのポイドを埋めるためであると考えられる。

またf_Iの大きさは、全ての温度で、EP > EPM ≈ EPNM > EPNである。特に高温でのEPNのピーク周波数の大きさは、EPのピーク周波数に比べて非常に小さい。f_Iはイオンのホッピング速度に関係するため、EPNではイオンのホッピング速度が著しく減少していることが分かる。

各試料のf_D、f_I、さらにε_r^{''}を式(2)に代入して得たσの活性化エネルギーE_Aに注目すると、f_DのE_Aは、EP ≈ EPM < EPN ≈ EPNMである。つまり、フィラーの添加により双極子配向に必要なエネルギーが増加しており、特にナノフィラーの効果が大きいことが分かる。さらに、f_IのE_Aと、σのE_Aは、各試料でかなり近い値を示している。これは両活性化工

エネルギーが同一の電荷輸送過程を反映していることに他ならない。

以上の結果と考察から、シリカナノフィラーとアルミナマイクロフィラーの共添加により、 T_g 以上ではイオン伝導が阻害され、 T_g 以下では双極子配向を可能にするような分子運動が抑制されることが分かった。

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 10 件)

1. Fuqiang Tian and Yoshimichi Ohki, Charge transport and electrode polarization in epoxy resin at high temperatures, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, pp. 045311 (1)-045311 (9), 10.1088/0022-3727/47/4/045311, 2013.12 (査読あり)
2. 廣瀬雄一, 長谷川大二, 大木義路, エポキシ樹脂と鉄ナノ粒子のコンポジットによる低損失磁性誘電材料の開発, *電気学会論文誌 A*, 133(12), pp. 668-673, 10.1541/ieejfms.133.668, 2013.12 (査読あり)
3. J. Katayama, Y. Ohki, N. Fuse, M. Kozako, and T. Tanaka, Effects of Nanofiller Materials on the Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, pp. 157-165, 20(1), 2013, DOI: 10.1109/TDEI.2013.6451354 (査読あり)
4. Mayumi Hyuga, Toshikatsu Tanaka, Yoshimichi Ohki, Takahiro Imai, Miyuki Harada, and Mitsukazu Ochi, Correlation Between Mechanical and Dielectric Relaxation Processes in Epoxy Resin Composites with Nano- and Micro-Fillers, *Electronics and Communications in Japan*, pp. 1-9, 95(9), 2012, DOI:10.1002/ecj.11420 (査読あり)
5. Norikazu Fuse, Tsuguhiro Takahashi, Yoshimichi Ohki, Ryo Sato, Maya Mizuno, and Kaori Fukunaga, Terahertz Spectroscopy as a New Tool for Insulating Material Analysis and Condition Monitoring, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, Vol. 27, No. 3, pp. 26-35, 2011. 6. Digital Object Identifier : 10.1109/MEI.2011.5871366 (査読あり)
6. 日向真由美, 田中祀捷, 大木義路, 今井隆浩, 原田美由紀, 越智光一 ナノおよびマイクロフィラーが添加されたエポキシ樹脂コンポジットにおける力学緩和と誘電緩和の相関, *電気学会論文誌 A, IEE Japan Trans. Fundam. Mater.*, 131(12), 2011. 12, DOI: 10.1541/ieejfms.131.1041 (査読あり)

[学会発表](計 34 件)

国際会議発表論文

1. Fuqiang Tian and Yoshimichi Ohki, Charge Transport Characteristics in Epoxy Resin at High Temperatures Based on Electrode

Polarization Analysis, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2013 Annual Report, pp. 1318-1321, Shenzhen, China, 2013.10.23

2. 招待講演 Yoshimichi Ohki, Polymer Nanocomposite as an Emerging Dielectric Material, The Second International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE), Yokohama, 2013.8.8

3. Y. Ohki, Y. Hirose, G. Wada, H. Asakawa, T. Tanaka, T. Maeno, K. Okamoto, Two Methods for Improving Electrochemical Migration Resistance of Printed Wiring Boards, 2012 International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE 2012), pp. 687-691, Shanghai, 2012.9.18

4. 招待講演 (Invited) Y. Ohki, R. Sato, M. Komatsu, N. Fuse, M. Mizuno and K. Fukunaga, THz Dielectric Spectroscopy as a Tool for Polymer Analyses, TeraNano 2011, Osaka, pp. 94-97, 2011.11.25

5. J. Katayama, N. Fuse, M. Kozako, T. Tanaka, and Y. Ohki, Comparison of the Effects of Nanofiller Materials on the Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites, 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 3B-5J. pp. 318-321, Cancun, 2011.10.17

6. Yuichi Hirose, Daiji Hasegawa, and Yoshimichi Ohki, Development of Composite of Epoxy Resin and Iron Nanoparticles as a Low Eddy-current Loss Magnetic Material, 2011 International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 337-340, Kyoto, 2011. 9. 8

7. Marina Komatsu, Ryo Sato, Yoshimichi Ohki, Maya Mizuno, Kaori Fukunaga, and Shingo Saito, Experimental and Numerical Analyses of Molecular Vibrations in Poly-caprolactone at Terahertz Frequencies, 2011 International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 253-256, Kyoto, 2011. 9. 7

国内発表

1. 増崎裕季, 大木義路, 電氣的モジュラスにより解析したエポキシ樹脂の誘電特性に与えるシリカ添加の効果, 平成 26 年電気学会全国大会, 2-066, 松山, 2014. 3. 20
2. 川野翔平, 高津康也, 三宅弘晃, 田中康寛, 増崎裕季, 大木義路, 渡邊優太郎, 遠山和之, 小迫雅裕, パワー半導体モジュール封止用途を視野に入れたポリマーナノコンポジットの空間電荷挙動, 電気学会誘電, 絶縁材料研究会 (DEI-13-084), 東京, 2013.12.11
3. Fuqiang Tian, Yoshimichi Ohki, Electric Modulus Revisited -Dielectric Behavior and Charge Transport Characteristics of Epoxy Resin

and Its Composites-, 電気学会誘電, 絶縁材料研究会, 東京, 2013.12.11

4. 大木義路, 田付強, 強力な誘電特性解析手段としての電気的モジュラススペクトル, 第44回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, F-1, 豊橋, 2013.11.27

5. Peng Yang, Yoshimichi Ohki, Fuqiang Tian, Electric Modulus Spectra of Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Naphthalate, 第44回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, MVP-23, 豊橋, 2013.11.26

6. Xiuting Li, Yoshimichi Ohki, Fuqiang Tian, Space Charge Formation and Charge Transport in Epoxy Resin at Varied Temperatures, 第44回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, E-1 豊橋, 2013.11.26

7. Fuqiang Tian and Yoshimichi Ohki, Dielectric Behavior Analysis of Epoxy Resin Using Complex Electric Modulus, 平成25年電気学会全国大会, Nagoya, 2013. 3

8. 増崎裕季, 廣瀬雄一, 田付強, 大木義路, 窒化ホウ素フィラーの剥離処理とコンポジットの熱伝導率, 平成25年電気学会全国大会, 名古屋, 2013. 3

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

1. 金属ベースプリント配線板, 大木義路・廣瀬雄一・和田玄太・田中祀捷・岡本健次, 学校法人早稲田大学・富士電機, 平成24年8月2日, 整理番号: 12P00279, 特願: 2012-171890, 国際特許出願番号: PCT/JP2013/070897, 国際公開 No.: WO 2014/021427

(計1件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大木 義路 (OHKI, Yoshimichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 70103611

(2)研究分担者

武田 京三郎 (TAKEDA, Kyozaaburo)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 40277851

平井 直志 (HIRAI, Naoshi)

早稲田大学・理工学術院・講師

研究者番号: 30329122

(3)連携研究者

福永 香 (FUKUNAGA, Kaori)

独立行政法人情報通信研究機構・電磁波計測

研究センター・研究マネージャー

研究者番号: 20358956

水野 麻弥 (MIZUNO, Maya)

独立行政法人情報通信研究機構・電磁波計測

研究センター・研究員

研究者番号: 90360643