

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25820342

研究課題名(和文) 界面制御による超低熱膨張ポリイミド/Zr₂WP2012の作製研究課題名(英文) Polyimide/Zr₂WP2012 composites having low thermal expansion Prepared from view point of interface science

研究代表者

磯部 敏宏 (Isobe, Toshihiro)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20518287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：負の熱膨張率を有するセラミック粒子(Zr₂WP2012とZr₂MoP2012)を合成し、ポリイミドと複合化することで熱膨張率が20 ppm/K以下のポリマー/セラミックス複合材を作製した。まず、Zr₂MoP2012の焼結体を作製し、その熱的機械的性質を明らかにした。次に、ポリマー/セラミックス複合材を作製した。ポリマーの前駆体とセラミック粒子の混合プロセス、ポリマーの重合プロセスを最適化することで、ポリマーとセラミック粒子の界面を密着させることに成功した。その結果、ポリマーの熱膨張をセラミックスの熱収縮で効果的に相殺することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Ceramic particles having negative thermal expansion coefficient (Zr₂WP2012 and Zr₂MoP2012) were synthesized, and mixed with polyimide to prepare a polymer/ceramic composite materials having a thermal expansion coefficient of 20 ppm/K or less. First, a sintered body of Zr₂MoP2012 was prepared. And thermal and mechanical properties of Zr₂MoP2012 ceramics were estimated. Next, polymer/ceramic composites were prepared. The interface between the polymer and the ceramic particles was successfully adhered by optimizing the mixing process of the polymer precursor and ceramic particles and the polymerization process of the polymer. As a result, the thermal expansion of the polymer was effectively canceled out by the thermal shrinkage of the ceramics.

研究分野：材料工学

キーワード：負熱膨張材料 複合材料 合成

1. 研究開始当初の背景

ポリイミドは優れた耐熱性、耐薬品性、絶縁特性を有することから、特に電子回路材料の絶縁基材として用いられる。近年、電子機器の超小型化大容量化に伴い、電子回路は100 nm オーダーで精密に設計されていることから、周囲の温度変化によるわずかな熱膨張で故障を引き起こすことが問題となっている。このため、配線に用いる銅と同程度の熱膨張率を有する絶縁基材の開発が望まれている。これまでに、ポリイミドと負の熱膨張率を有する ZrW_2O_8 セラミックスを複合化することで、金属銅と同程度の熱膨張率 (約 18 ppm/K) の複合膜の作製に成功した。一方、 ZrW_2O_8 は準安定相でヒートサイクルに弱いいため、熱安定性に優れた代替材料が求められている。応募者は代替材料として「 $Zr_2WP_2O_{12}$ 」を見出している。また、上記の研究で作製した複合膜の微構造を精査したところ、ポリイミドと ZrW_2O_8 の界面の密着性が不十分で、 ZrW_2O_8 の熱収縮が十分機能せず、理論値ほど熱膨張率が低下しなかった。このため、目的の熱膨張率を得るには、 ZrW_2O_8 を高濃度にする必要があり、成膜性や部材の平滑性を損なう問題を生じた。この問題を解決するためには、セラミックス粒子の合成や、ポリマーの前駆体とセラミックス粒子の混合プロセスからポリマーの重合に至るまで、すべてのプロセスで有機/無機界面を精密に制御し、添加したセラミックス粒子を効果的に作用させる必要があるとわかった。

2. 研究の目的

本研究では、(1)複合材に最適なセラミックス粒子の合成、(2)ポリマーの前駆体とセラミックス粒子の混合、(3)ポリマーの重合の各プロセスを最適化し、添加したセラミックス粒子を効果的に作用させることで、低 $Zr_2WP_2O_{12}$ 濃度で熱膨張率が 20 ppm/K 以下のポリイミド/セラミックス複合材を作製することを目的とする。また、 $Zr_2WP_2O_{12}$ より低熱膨張率を有する $Zr_2MoP_2O_{12}$ の合成とその性質も調査した。

3. 研究の方法

(1) セラミックスの合成

目的の化学組成となるように、 ZrO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 WO_3 を混合し、1473 K で 8 時間加熱することで、 $Zr_2WP_2O_{12}$ セラミックス粉末を得た。また、新規の負の熱膨張率を有する物質として、 ZrO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 MoO_3 を混合し、973 K で 4 時間、1173 K で 2 時間、1323 K で 30 分間と段階的に加熱して、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ セラミックス粉末を得た。得られた粉末を、乳鉢で粉砕した。

(2) $Zr_2MoP_2O_{12}$ セラミックスの焼結

$Zr_2MoP_2O_{12}$ の熱的・機械的性質を調べるために焼結体を作製した。 $Zr_2MoP_2O_{12}$ 粉末に 2 mass% ZnO を添加し、900℃で 2 時間焼成し

た。得られた焼結体を研磨し、ビッカース硬さ、ヤング率、破壊靱性を測定した。また、レーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定した。

(3) ポリイミド/セラミックス複合材

ポリイミド/ $Zr_2WP_2O_{12}$ およびポリイミド/ $Zr_2MoP_2O_{12}$ 複合材を作製した。まず、 $Zr_2WP_2O_{12}$ 、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ 粉末をピロメリット酸二無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル溶液に分散し、所定の粘度になるように冷却した。あらかじめオゾン処理したシリコン基板に膜厚が約 30 μm になるようにスピコートした。343 K で 1 時間乾燥した後、窒素雰囲気中で 623 K で 1 時間 30 分加熱した。得られた複合材を長さ約 13.5 mm に切り出し、熱機械分析装置で熱膨張率を測定した。

4. 研究成果

(1) セラミックスの合成

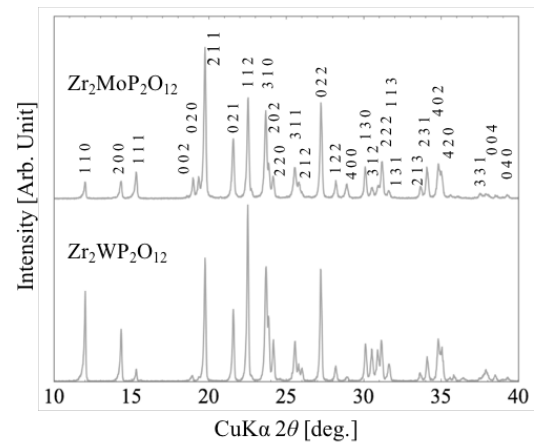
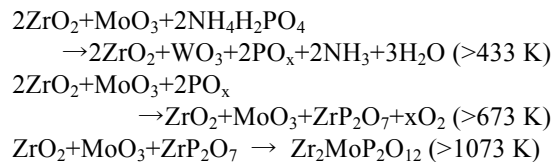


図 1. $Zr_2WP_2O_{12}$ と $Zr_2MoP_2O_{12}$ の X 線回折図。

図 1 に、合成した $Zr_2WP_2O_{12}$ と $Zr_2MoP_2O_{12}$ の X 線回折図を示す。いずれも、単相のセラミックスを得ることができた。 $Zr_2WP_2O_{12}$ は、1473 K で 8 時間加熱することで単相が得られた。一方、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ は XRD と DTA-TG の結果に基づき、



と、反応することを明らかにした。このとき、 MoO_3 の蒸気圧が高いため、急速に加熱すると MoO_3 が反応する前に昇華してしまい、 $Zr_2P_2O_7$ が生成することがわかった。次に、高温 X 線回折装置を用いて、各温度で測定した XRD パターンからリートベルト法で算出した格子定数を図 2 に示す。まず、 $Zr_2WP_2O_{12}$ と $Zr_2MoP_2O_{12}$ は類似の結晶構造ではあるが、格子定数と各軸の膨張率がやや異なった。a 軸の格子定数は、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ の方が $Zr_2WP_2O_{12}$ よりやや大きかった。a 軸は温度上昇に伴い熱膨

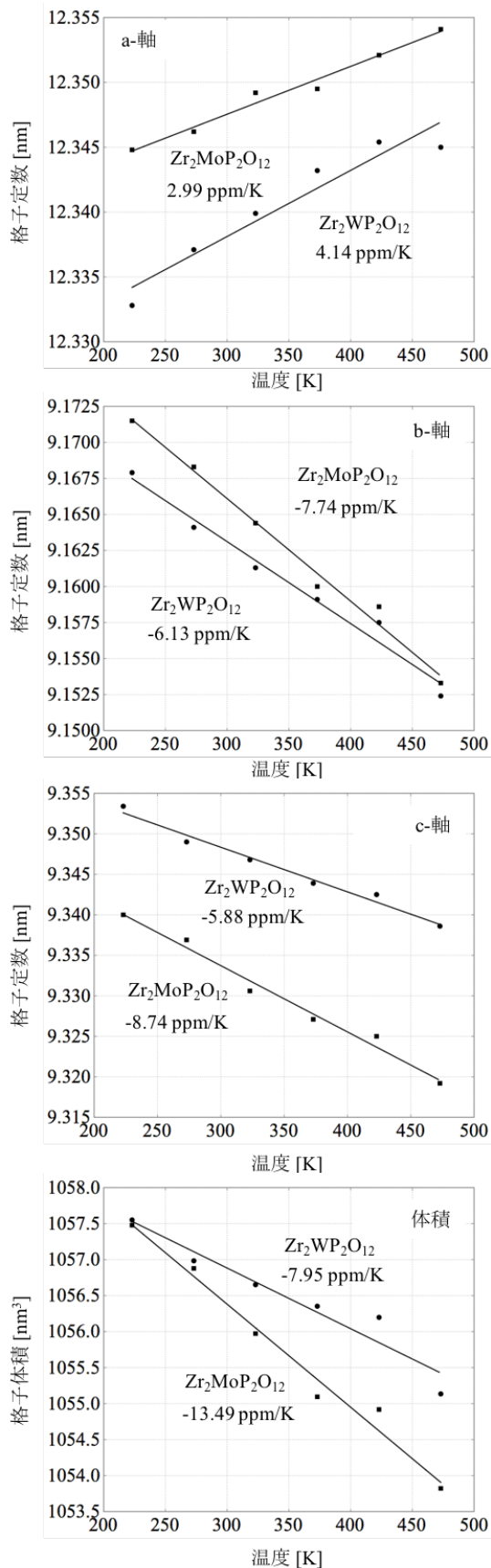


図 2. リートベルト法から算出した格子定数と格子体積。

張するが、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ の線膨張率のほうがやや小さかった。b 軸は、測定した温度域では $Zr_2MoP_2O_{12}$ の方が $Zr_2WP_2O_{12}$ よりもやや大き

かった。また、線熱膨張率が負であり、どちらも温度上昇に伴い収縮したが、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ の方が $Zr_2WP_2O_{12}$ より大きく収縮した。c 軸を比較すると、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ の格子定数は $Zr_2WP_2O_{12}$ のそれより小さく、線膨張率も $Zr_2WP_2O_{12}$ より小さかった。各軸の大小関係の関係から、223 K では、 $Zr_2WP_2O_{12}$ と $Zr_2MoP_2O_{12}$ の格子体積がほぼ同じ値になった。また、各軸が連続的に変化することから、体積熱膨張率も連続的な変化を示し、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ が -13.49 ppm/K、 $Zr_2WP_2O_{12}$ が -7.95 ppm/K と算出された。

(2) $Zr_2MoP_2O_{12}$ セラミックスの焼結

これまでに $Zr_2MoP_2O_{12}$ の焼結体を作製した例はなく、その物性は不明である。一般に、複合材は 2 つの物質の中間の性質を持つことが多いため、単味の性質を明らかにすることは重要である。そこで、相対密度 90% 以上の焼結体を作製し、その性質を調べた。 $Zr_2MoP_2O_{12}$ は難焼結性物質であるため、常圧焼結するには焼結助剤が必要である。焼結助剤の候補として、 Li_2O_3 、 MgO 、 Na_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 Fe_3O_4 、 ZnO を検討したところ、 ZnO を 2 mass% 添加することで、相対密度が 90% 以上の焼結体を得られた。得られた焼結体のビッカース硬さ、ヤング率、ポアソン比、熱伝導率は、それぞれ 3.1 GPa、81 GPa、0.26、1.2 W/m/K だった。

(3) ポリイミド/セラミックス複合材

研究開始当初の背景に則り、界面の密着性の向上を目的として、セラミック粒子の表面改質、混合条件の検討、焼付方法の検討を行った。セラミック粒子の表面改質では、3-アミノプロピトリエトキシシランをセラミック粒子表面に重合した後、ピロメリット酸二無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル溶液に分散させることで、セラミック粒子とポリイミドの界面の密着を試みた。しかし、表面改質だけでは十分な密着が得られなかった。また、本複合材の熱膨張率を測定したところ、表面改質しなかった粒子を用いて作製した複合材より高い場合が見られた。そこで、表面改質を行わず、脱泡混合する方法を検討した。その結果、自転公転型攪拌装置で攪拌した後、真空デシケータ中で脱泡することで、セラミック粒子とポリイミドの界面の密着性を大幅に改善することができた。さらに、窒素雰囲気 623 K で 1 時間 30 分加熱して、脱水重合するときに発生する水も密着性を損なう一因と至り、効果的に水が抜けるよう昇温速度を検討した。その結果、4 K/min が最適とわかった。以上の検討結果から、図 3 に示すように、セラミック粒子とポリイミドの界面が密着した複合材の作製に成功した。また、得られた複合材の表面粗さを接触式粗さ計で評価した。図 4 にポリイミド/ $Zr_2WP_2O_{12}$ 複合材の結果を示す。 $Zr_2WP_2O_{12}$ の添加量によらず約 1.5 μm 程度の平滑性を得ることができた。また、ポリイミド/ $Zr_2MoP_2O_{12}$ 複合材について

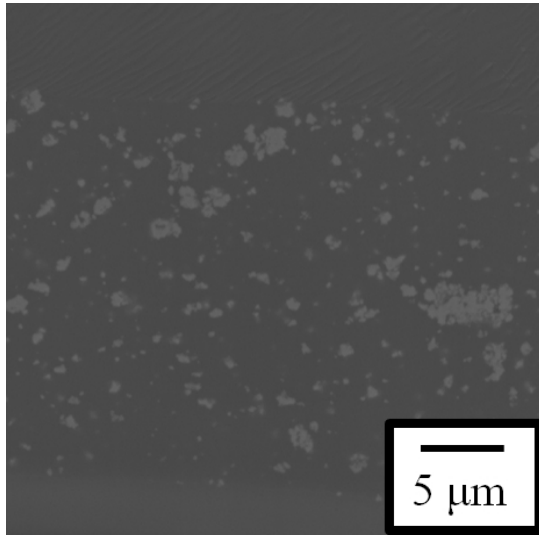


図 3. ポリイミド/ $Zr_2WP_2O_{12}$ 複合材の断面 SEM 写真。白色の $Zr_2WP_2O_{12}$ 粒子の添加量は 15 vol.% である。

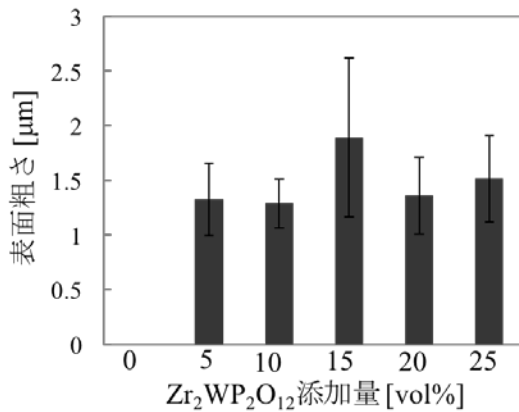


図 4. ポリイミド/ $Zr_2WP_2O_{12}$ 複合材の表面粗さ。

も同様の粗さであることを確認した。最後に、作製した複合材の熱膨張率を、373 - 453 K の間の熱膨張を熱機械分析装置で求め、線熱膨張率を算出した。セラミック粒子添加量と熱膨張率の関係を図 5 に示す。また、次式の複合則で予測される複合材の線熱膨張率を実線で示した。

$$\alpha_c = v_m \alpha_m + v_f \alpha_f \quad (1)$$

ここで、 α と v は、線熱膨張率と体積分率、添え字の c 、 m 、 f はそれぞれ、複合材、マトリックス (ポリイミド)、フィラー (セラミック粉末) である。ポリイミド単味の熱膨張率は約 26.3 ppm/K であったが、フィラー材の添加量の増加に伴い減少した。実験的に求めた複合材の熱膨張率は、式(1)から算出された理論熱膨張率とよく一致した。さらに、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ を配合した複合材の熱膨張率は、 $Zr_2WP_2O_{12}$ を配合したものよりもやや低かった。どちらも、約 25% という低添加量で約 19 ppm/K を実現できた。また、こ

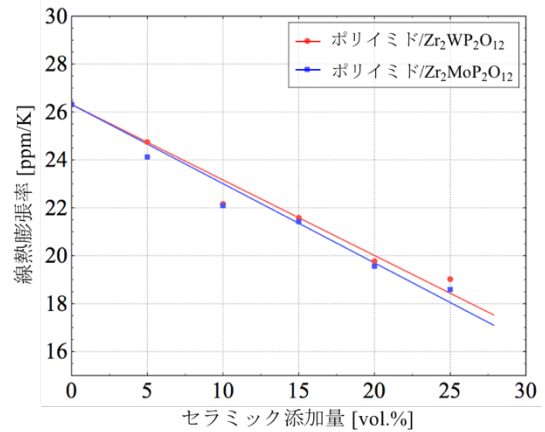


図 5. $Zr_2WP_2O_{12}$ 、 $Zr_2MoP_2O_{12}$ 添加量と複合材の熱膨張の関係。

の添加量で、ポリマーの可撓性を有してい



図 6. ポリイミド/セラミックス複合材の外観。指で曲げても割れることのない柔軟性を維持している。

ることも確認できた (図 6)。これは、研究開始当初の目的であった、セラミックス粒子の合成、ポリマーの前駆体とセラミックス粒子の混合プロセス、ポリマーの重合のプロセスで有機/無機界面を精密に制御し、添加した無機フィラーを効果的に作用させることに成功したことを意味している。

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 2 件)

① Toshihiro Isobe, Naoto Houtsuki, Yuko Hayakawa, Katsumi Yoshida, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima, Preparation and properties of $Zr_2MoP_2O_{12}$ ceramics with negative thermal expansion, *Materials & Design*, 査読有, Vol. 112, pp. 11 - 16 (2016)

② 磯部敏宏, 幅広い温度域で線形に収縮する $Zr_2MP_2O_{12}$ セラミックス, セラミックス, 査読無, Vol.52 [9] (2017)掲載予定

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① 磯部敏宏、宝槻直十、早川裕子、松下祥子、中島章、負の熱膨張率を有する $Zr_2MoP_2O_{12}$ の合成と特性の評価、第 54 回セラミックス基礎科学討論会 2016 年 1 月、アバンセ（佐賀市）
- ② 宝槻直十、磯部敏宏、吉田克己、松下祥子、中島章、負の熱膨張率を有する $Zr_2MoP_2O_{12}$ セラミックスの作製とその特性、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月、岡山大学（岡山市）
- ③ 齊藤潮美、磯部敏宏、松下祥子、村上知也、安藤慎治、中島章、ポリイミド/ $Zr_2WP_2O_{12}$ 複合膜の作製とその特性、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月、名古屋大学（名古屋市）

〔その他〕

<http://www.rmat.ceram.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯部 敏宏 (ISOBE, Toshihiro)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号：20518287