

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：87402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04137

研究課題名(和文)ワン・ストップ超平滑研磨能を有する有機/無機コアシェル型弾性球状投射材の開発

研究課題名(英文)organic/inorganic core-shell elastic spherical blast materials having One-Stop super abrasive properties

研究代表者

永岡 昭二 (Nagaoka, Shoji)

熊本県産業技術センター(ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室)・その他部局等・研究主幹

研究者番号：10227994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：硬い材料の表面にコアシェル粒子を衝突・滑走させながら、研削・研磨を同時に行う弾性投射材料の開発を目指した。コアシェル粒子はコアが親水性材料であれば、表面のCOOHやOH、NH<sub>2</sub>などの反応によって容易に異種材料を固定化できるが、コアが疎水性材料の場合、表面に活性な反応点がないため、ハロゲン化など、煩雑なプロセスが必要となる。コア材料として、二重結合を有する疎水性ポリマー、ポリブタジエンに着目し、弾性を有するコア粒子の調製とその力学特性の制御を検討した。その結果、エラストマーによる柔軟相と無機粒子による剛直相を併せもつ二層構造コアシェル粒子をすることができ、球状弾性投射材の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：We examined the core-shell microspheres composed of polybutadiene (PBD, syndiotactic 1,2-polybutadiene (SPBD) and cis and trans 1,4-polybutadiene (CPBD)) and ceramic materials were prepared, with a control of facial and elastic property, in order to develop the elastic blasting materials. The PBD microspheres were obtained using suspension evaporation method. The typical spherical particulates were obtained. On the other hand, the surface-modification on the ceramic materials, i.e. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, was performed using (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPS). Immobilization of MPS-ceramic materials on surface of SPBD/CPBD microsphere were carried out by the ene-thiol reaction between double bonds in SPBD and SH groups in MPS-modified ceramic particles. As a result, the surface of microsphere could be covered with ceramic particles. In addition, we confirmed that the elasticity of microspheres could be controlled by the addition of CPBD to SPBD.

研究分野：高分子材料

キーワード：表面・界面物性 複合粒子 研磨材 有機/無機複合粒子 精密研磨

### 1. 研究開始当初の背景

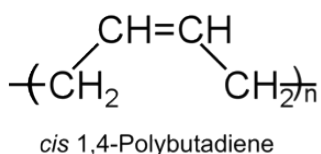
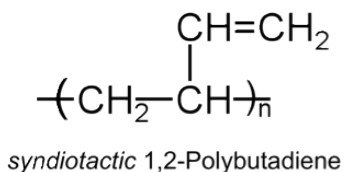
ブラスト加工技術には、剥離、バリ取りへの活用例はあるものの、研磨加工に活用された例はない。これは加工表面に研磨材を衝突させると、硬質であるため、平滑にならず、梨地状の凹凸が表面に形成されることに起因している。先に申請者らは、硬質無機材を担持したセルロース微粒子をラッピング・ポリッシング用遊離砥粒として用いると、セルロースの緩和作用により、シリコンウエハの表面にうねりなく、スクラッチフリーの平滑性を与えることを見いだした。しかしながら、セルロースは、投射材としては、弾性がないため、利用できないと考えた。そこで、我々は、ゴム材料に着目した。

元来、コアシェル粒子は、コアとシェルが異種高分子同士で構成される場合や金属と酸化物の組み合わせである場合など、多種、多様な構造体を得られ、それぞれの機能を有する複合材料となる。シリカゲルなどの無機化合物から、コアシェル粒子を調製する際には、表面に水酸基が存在するため、これを反応点として、他の材料を容易に固定化することができる。しかしながら、無機化合物は、硬く、弾性を必要とする用途には、対応できない。弾性を検討することを考慮した場合に、コアを親水性ポリマーとした場合では、表面に官能基が存在するため、これを反応点として、さまざまな材料の固定化ができる。それに対して、疎水ポリマーとして、ポリスチレンやポリア(メタ)クリル酸エステルなどをコアとした場合、異種材料を固定化するためには、活性な反応点を導入するプロセスが必要となる。

### 2. 研究の目的

シリコンウエハなどの硬質基板の表面研磨加工は、スライス後、固定砥粒や遊離砥粒によるラッピング・ポリッシングプロセスにより、ナノ以下まで平滑化するが、ブラスト技術を用いてウエハを平滑化した報告例はない。

我々は、①シェルが硬質無機材料で、コアがポリマー材料で構成されたコアシェル粒子の調製を検討し、②粒子物性のキャラクターゼーション、表面硬度の制御および弾力性の制御・最適化を行う。③シリコンウエハなどの硬い材料の表面にコアシェル粒子を衝突→滑



Scheme 1 Polybutadiene isomers

走させながら、研削→研磨を同時(One-Stop)に行う新規投射材料の開発を目指す。

### 3. 研究の方法

我々は、弾性を有するコア材料として、二重結合を有し、しかも結晶性も有する、熱可塑性エラストマー、*syndiotactic* 1,2-ポリブタジエン(SPBD)に着目した(Scheme 1)。コア材料の弾性を制御するために、*cis*-1,4-ポリブタジエン(CPBD)を配合することも検討した。さらに、シェルとして、メルカプト基が導入された無機系粒子の Thiol-ene 反応による固定化により、表面硬度も制御されたコアシェル型の粒子の調製を検討した。

### 4. 研究成果

#### 4-1. SPBD 球状粒子の調製

SPBD 粒子の調製は懸濁蒸発造粒法を用いて行った。SPBD 48 g を塩化メチレン 352 g に溶解させて濃度 12 wt.% の溶液とし、これを 1.0 wt.% ポリビニルアルコール水溶液に投与して 40°C で 24 時間攪拌した (攪拌速度 150 rpm)。その後、ろ過および水で洗浄を行い、SPBD 粒子を得た。Fig. 1 に調製した SPBD 粒子の SEM 画像を示す。表面が滑らかで真球状の粒子が確認できる。

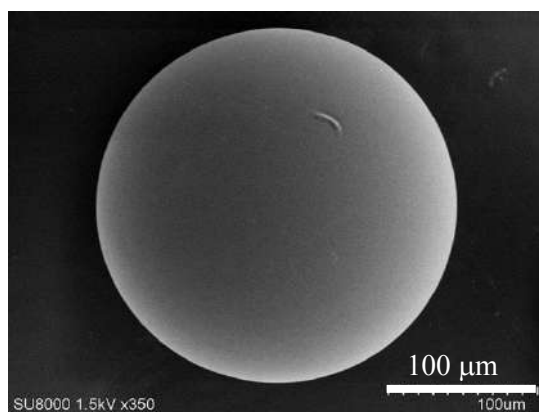


Fig. 1 SEM image of SPBD spherical microbeads.

#### 4-2. SPBD/PBD コンポジット粒子の調製

コンポジット粒子の調製は上記の懸濁蒸発造粒法を用いて、Table 1 の条件により実施した。

Table 1 Preparation of SPBD/CPBD composite microspheres

Sphere	SPBD (wt.%)	CPBD (wt.%)
SPBD/CPBD-100	100	0
SPBD/CPBD-80	80	20
SPBD/CPBD-60	60	40
SPBD/CPBD-50	50	50

SPBD および CPBD の所定の仕込み比を変えて、所定の濃度で、塩化メチレンに 8 時間、混合溶解させた。これを 1.0 wt.% のポリビニルアルコール水溶液に投与し、40°C、8 時間、かき混ぜた。ろ過および水で洗浄を行い、Table 1 に示す組成の SPBD/CPBD コンポジット

ト粒子を得た。Fig. 2 に得られた微粒子の SEM 画像を示した。SPBD 単独粒子(SPBD/CPBD-100)では、真円性が高い粒子が得られた。表面は、滑らかな、モルフォロジーを有しており、非多孔質であることが確認された。一方、Fig. 2 に示すように、CPBD の配合量が大きくなるに従い、粒子の凝集が確認された。これは CPBD が非結晶性であることから、粒子間の

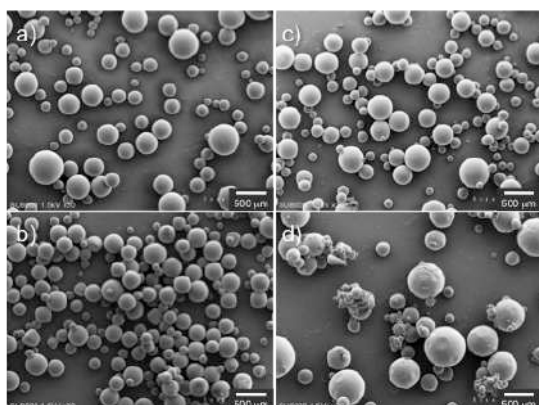


Fig. 2 SEM images of SPBD/CPBD composite microspheres.

a) SPBD/CPBD-100, b) SPBD/CPBD-80, c) SPBD/CPBD-60, d) SPBD/CPBD-50

融着が起ったと考えられる。

さらに X 線回折を調査した。Fig. 3 に示すように、CPBD の配合量の増大に伴い、ピークがブロードに変化し、非晶質に変化していることが確認された。

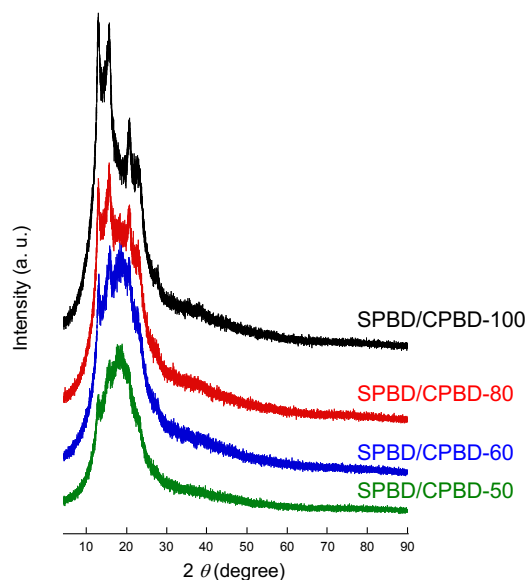


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of SPBD/CPBD composite microspheres.

粒子圧壊力測定装置を用いて、得られた粒子の強度を調査した。非晶質である CPBD を 20wt.% 配合した粒子は粒子径の中間位までプローブを注入した位置までは CPBD の特性である弾性が確認できるが、中間位を超えたところから、S 強度が高くなり、PBD の特性が発現することが確認できる。これはコンポジット粒子中において、CPBD と SPBD の相分離が生じている可能性が

示唆される。

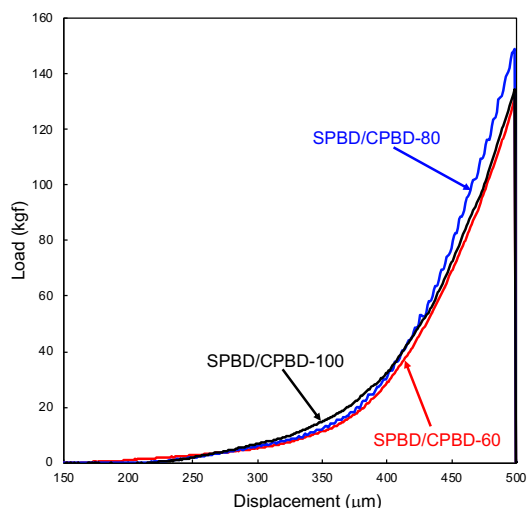


Fig. 4 Strength of SPBD/CPBD composite spherical microsphere.

#### 4-3 ダイヤモンドへの MPS の固定化

チオール-エン反応により SPBD 粒子にシェルを固定化するために、シェル材の表面に 3-メルカプトプロピルトリメチルシリラン(MPS)を導入した。ダイヤモンドを例に、以下に手順を示す。ダイヤモンド 5 g をメタノール 50 mL に分散させ、MPS を 15 mL 添加し、64°C で 4 時間攪拌した(攪拌速度 400 rpm)。その後、アセトンで洗浄して未反応の MPS を除去して、ダイヤモンド-MPS を得た。MPS の導入量は 4,4'-ジチオピリジン発色法で求めた(5. シェル表面の MPS 濃度の定量を参照)。

#### 4-4 SPBD 粒子へのダイヤモンド-MPS の固定化

ダイヤモンド-MPS の固定化は SPBD 5 g に対し、ダイヤモンド-MPS を 0.5 g 仕込んで行った。ラジカル発生剤として AIBN を 0.05 g 添加し、メタノール中 64°C で 24 時間反応させた。Fig. 2 にダイヤモンド-MPS を固定化した SPBD 粒子の SEM 画像を示す。ダイヤモンドが SPBD 粒子全面に固定化されたことが確認できる。

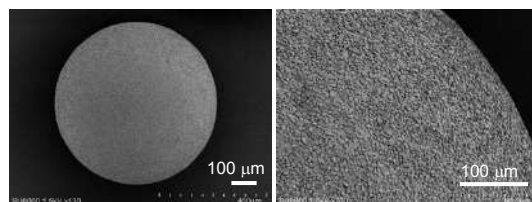


Fig. 5 SEM image of SPBD/Dia composite spherical microsphere.

#### 4-5 シェル材の前処理とコアへの固定化に対する効果

同様の手順で、アルミナおよび炭化ケイ素の固定化を試みた結果を Fig. 4 に示す。SEM の観察結果からアルミナ、炭化ケイ素ともに SPBD 粒子への固定化が不十分、もしくはほとんど固定化されていないことがわかった。

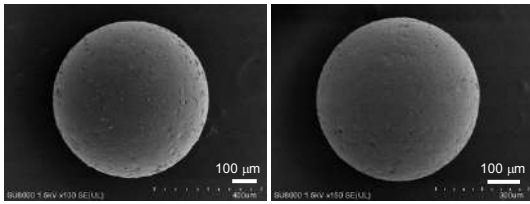


Fig. 6 SEM image of SPBD spherical microsphere modified using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and SiC (b) without pre-treating.

原因の一つとしてシェル材表面の汚染が考えられる。そこで、MPS 固定化の前に、シェル材を 80°C の硝酸（濃度 30%）で 4 時間、続いて 60°C の過酸化水素水（濃度 30%）で 4 時間処理を行った。また MPS の固定化も 80°C のトルエン中で実施した。得られたアルミナ-MPS および炭化ケイ素-MPS を SPBD 粒子に固定化した結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。シェル材の前処理により、アルミナおよび炭化ケイ素の SPBD 微粒子への固定化が大幅に改善されたことが明らかとなった。

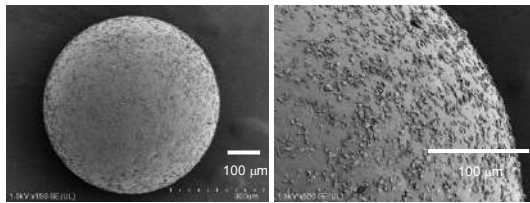


Fig. 7 SEM image of SPBD modified using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with pre-treating.

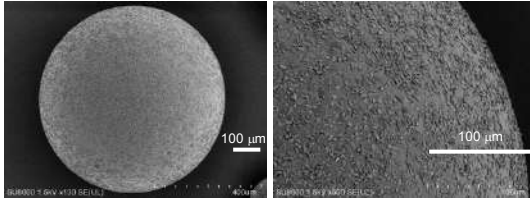
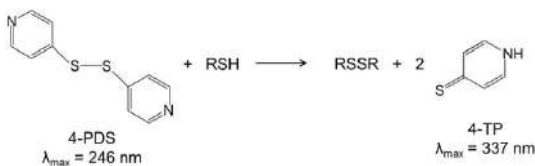


Fig. 8 SEM image of SPBD modified using SiC with pre-treating.

#### 4-6 シェル表面の MPS 濃度の定量

シェルへの MPS の導入量は 4,4'-ジチオピリジン発色法で求めた。チオール基を持つ化合物は 4,4'-ジチオピリジン(4-PDS)との間で交換反応を行い、4-チオピリドン(4-TP)を生じる。4-TP の生成により吸収波長の変化が現れるため、4-PDS は SH 基の定量に用いることができる(Scheme 2)。



Scheme 2 Thiol-disulfide exchange reaction.

#### 4-7 検量線の作成

SH 基定量のための検量線は以下の手順で作成した。1.5×10<sup>-5</sup>、7.5×10<sup>-6</sup>、3.75×10<sup>-6</sup>、

1.875×10<sup>-6</sup>、9.375×10<sup>-7</sup> M の 5 つの濃度の 4-PDS メタノール溶液を調製した。これら 5 つの 4-PDS 溶液 2 mL に 3×10<sup>-4</sup> M 1-ドデカンチオール溶液を 1 mL ずつ加えて 8 時間攪拌し、濃度 2×10<sup>-5</sup>、1×10<sup>-5</sup>、5×10<sup>-6</sup>、2.5×10<sup>-6</sup>、1.25×10<sup>-6</sup> M の 4-TP 溶液を得た。各 4-TP 溶液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計によって測定し、4-TP の最大吸収波長(337 nm)での測定値から検量線を作成した(Fig. 7)

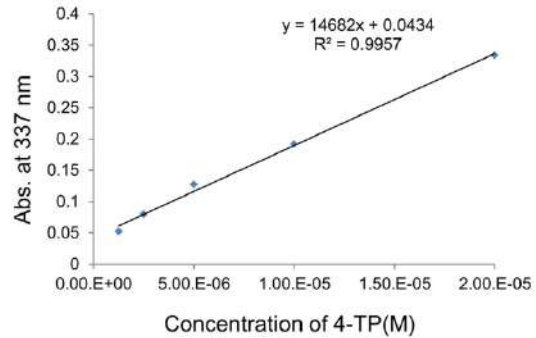


Fig. 9 Concentration dependence of absorbance with 4-TP in MeOH at 337 nm.

#### 4-8 シェルに導入された MPS 濃度の定量

MPS-Dia、MPS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MPS-SiC（シェル材の前処理あり）の MPS 濃度を、以下の手順で求めた。MPS を固定化したシェル材 15 mg をサンプル管にとり、1.5×10<sup>-5</sup> M 4-PDS 溶液 2 mL とメタノール 1 mL 加えた。8 時間攪拌した後、0.45 μm セルロースアセテートフィルターを用いてろ過し、取り出したろ液の吸収スペクトルを測定した。

各サンプルの吸光度の測定値と、それより算出した 4-TP 濃度ならびにシェル材に固定化された MPS の濃度を Table 2 に示す。

Table 2 Content of SH groups estimated by thiol-disulfide exchange reaction

Sample	Abs at 337 nm	Conc. of 4-TP (10 <sup>-5</sup> M)	Content of MPS (10 <sup>-6</sup> mol/g)
Diamond-MPS	0.1378	0.64	1.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MPS	0.2586	1.47	3.02
SiC-MPS	0.3206	1.89	3.71

固定化された MPS 量に材料依存性が見られ、MPS-Dia が最も少ない結果となった (1.27×10<sup>-6</sup> mol/g)。しかしながら、MPS 固定化条件（メタノール中 64°C、攪拌速度 400 rpm）が他の材料と異なっているため、炭化ケイ素の場合と同条件（トルエン中 80°C、攪拌速度 600 rpm）でダイヤモンドへの MPS 固定化を行った。その結果、MPS 濃度は 3.90×10<sup>-6</sup> mol/g となり、MPS 固定化に反応温度（ならびに攪拌速度）が大きく影響していることが明らかとなった。

#### 4-9 SPBD/無機複合粒子のシェル担持量

調製した複合粒子におけるシェルの担持量は、熱重量分析(TG)によって見積もった(Table 2)。SEM 観察の結果が示すように、平均粒径の小さい(3~6 μm)シェル材が単層で固定化



されていることから、3つの複合粒子で担持量は1.2%以下となった。

Table 3 Shell content of composite spherical microbeads

Composite spherical microspheres	Content of inorganic materials (wt.%)
SPBD/Dia	0.7
SPBD/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2
SPBD/SiC	0.6

#### 4-10 SPBD/無機複合粒子の硬度特性

次に粒子硬度測定装置を用いて、調製した3つの複合粒子の硬度を測定した。測定した粒子の硬度曲線を Fig. 9 に、粒径と硬度のデータを Table 3 に示す。まず SPBD/Dia コアシェル粒子において、粒子圧縮の初期に固定化されたダイヤモンドの硬度が現れ、その後 SPBD の硬度が現れることが確認された(Fig. 9 (a))。SPBD/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においても、アルミナによる硬度の上昇が確認された。その増幅度はダ

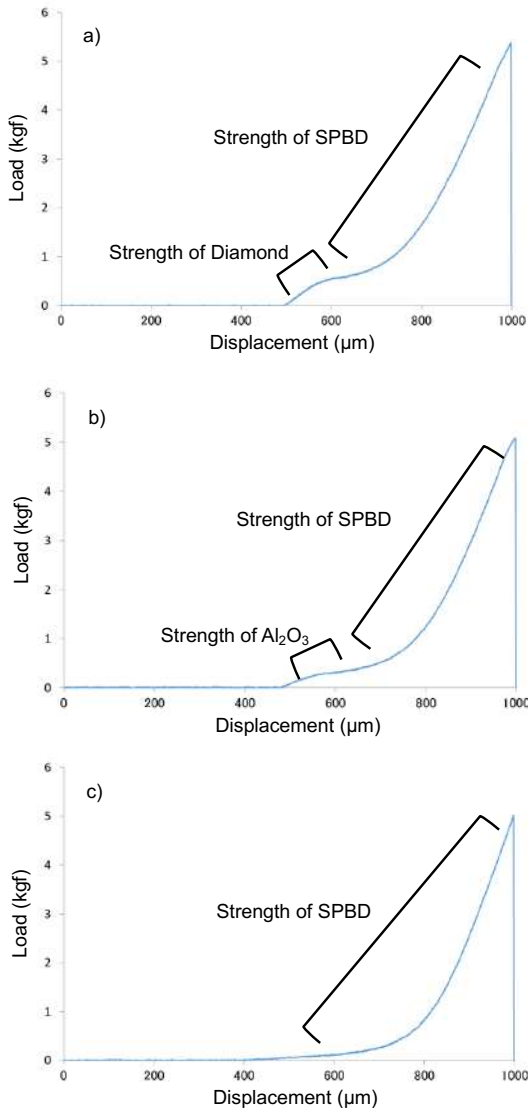


Fig. 10 Strength curves of SPBD/Dia (a), SPBD/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) and SPBD/SiC microspheres (c).

イヤモンドに比べると小さかった(Fig. 10 (b))。一方 SPBD/SiC では、炭化ケイ素による硬度の上昇は見られなかった(Fig. 10 (c))。硬度曲線のこれらの特徴は、複合粒子の強度の傾向とも一致している(Table 4)。

Table 4 Strength of composite spherical microsphere

Composite spherical microspheres	Particle size (μm)	Strength (gf/mm <sup>2</sup> )
SPBD/Dia	492	19809
SPBD/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	502	17967
SPBD/SiC	502	17719

#### 4-11 SPBD/CPBD コンポジット粒子への無機材料の固定化

次に SPBD と CPBD コンポジット粒子への無機材料の固定化を行った。無機材料として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を採用し、4-3 の手法で得られた MPS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、SPBD/CPBD コンポジット粒子への固定化を行なった。

Fig. 11 に示すように、SPBD/CPBD-100 の表面には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が密に被覆している。それに対して、SPBD/CPBD-80 および-60 においては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は疎にしか、固定化されないことが確認された。これは CPBD が二重結合が主鎖に存在するため、立体障害による脆弱な反応性によると考えられる。4-2 の強度曲線の挙動から CPBD は表面に分布していることが考えられ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が固定化できないことが考えられる。

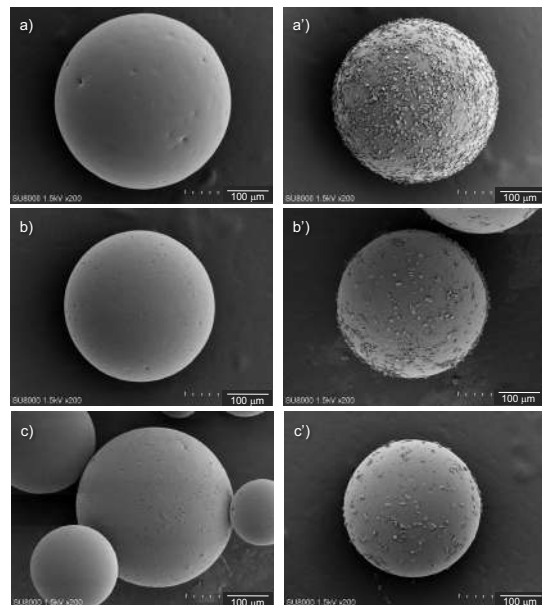


Fig. 11 SEM images of SPBD/CPBD and SPBD/CPBD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) SPBD/CPBD-100 and a') SPBD/CPBD-100-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) SPBD/CPBD-80 and b') SPBD/CPBD-80-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) SPBD/CPBD-60 and c') SPBD/CPBD-60-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 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1件)

1) Cellulose/boron nitride core-shell microbeads providing high thermal conductivity for thermally conductive composite sheets.

Shoji Nagaoka, Takuma Jodai, Yoshihiro Kameyama, Maki Horikawa, Tomohiro Shirosaki, Naoya Ryu, Makoto Takafuji, Hideo Sakurai and Hirotaka Ihara

*RSC Advances*, 2016, Vol. 86, pp. 33036 - 33042  
〔学会発表〕(計5件)

1) Development of Soft-Rigid Layer Core-Shell Microsphere using Polybutadiene and Inorganic Materials

S. Nagaoka, Y. Kang, T. Shirosaki, M. Horikawa, N. Ryu, M. Takafuji, H. Ihara

The 6th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres (国際学会), Fukui, 2018. 3.6

2) 機能性ゲル、機能性微粒子を用いた光マネジメント材料、サーマルマネジメント材料、機能性フィルム

伊原博隆、高藤誠、桑原穰、永岡昭二、城崎智洋、堀川真希、龍直哉, *nanotech* 2018, 2018. 2. 15

3) エラストマーと無機材複合化による柔軟・剛直二層コアシェル粒子の開発とその力学特性

Kang Yangwon, 城崎智洋, 堀川真希, 龍直哉, 高藤誠, 永岡昭二, 伊原博隆

第54回化学関連支部合同九州大会, H.29. 7. 1

4) 懸濁蒸発法によるエラストマー球状粒子の調製と無機微粒子複合化

永岡昭二, Kang Yangwon, 城崎智洋, 堀川真希, 龍直哉, 高藤誠, 伊原博隆

第19回高分子ミクロスフェア討論会  
H.28. 11.1

5) Preparation of polybutadiene/inorganic particles core-shell microspheres and their characterization

Y. Kang, S. Nagaoka, T. Shirosaki, M. Horikawa, N. Ryu, M. Takafuji, H. Ihara

The 11<sup>th</sup> International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST 2016) (国際学会), 2016. 12.8

6) 超機能を産み出す未来材料～ナノからマイクロまで

Matching HUB Kanazawa 2016, 金沢, 2016. 11

伊原博隆、高藤誠、桑原穰、永岡昭二

7) Facial control for polybutadiene/inorganic materials particles composite microsphere based on ene-thiol reaction

S. Nagaoka, Y. Kang, T. Shirosaki, M. Horikawa, N. Ryu, M. Takafuji, H. Ihara

The 11<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (国際学会), Fukuoka, 2016. 12.13

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

1) 名称: 複合粒子およびその製造方法  
発明者: 永岡昭二、三好明子、堀川真希、城崎

智洋、龍直哉、高藤誠、伊原博隆

権利者: 熊本県、熊本大学

種類: 特許

番号: 2015-91179

出願年月日: 平成25年4月28日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永岡昭二 (NAGAOKA, Shoji)

熊本県産業技術センター

・材料・地域資源室・研究主幹

研究者番号: 10227994

(2) 研究分担者

伊原博隆 (IHARA, Hirotaka)

熊本大学・大学院先端科学研究部・教授

研究者番号: 10151648

研究分担者

堀川真希 (HORIKAWA, Maki)

熊本県産業技術センター

・材料・地域資源室・研究主任

研究者番号: 50588465

研究分担者

城崎智洋 (SHIROSAKI, Tomohiro)

熊本県産業技術センター

・材料・地域資源室・研究主任

研究者番号: 70554054

研究分担者

龍直哉 (NAOYA, RYU)

熊本県産業技術センター

・材料・地域資源室・研究員

研究者番号: 90743641

(3) 連携研究者

佐川尚 (SAGAWA, Takashi)

京都大学・大学院

・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号: 20225832

(4) 研究協力者

( )