

整理番号	2023-J-087	報告者氏名	齊藤 丈靖
------	------------	-------	-------

研究課題名

樹脂・溶媒とナノ粒子間の相互作用解析にもとづくペースト形成過程の最適化と物性制御

<代表研究者> 機関名：大阪公立大学大学院  
工学研究科  
物質化学生命系専攻  
化学工学分野  
職名：教授  
氏名：齊藤 丈靖

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

高い屈折率と透明性を有する高分子材料は、Light Emitting Diode(LED)の封止剤や Augmented Reality(AR)ガラス、光学デバイス用の接着剤等への応用がなれされており、その中でもエポキシ樹脂は、透明性や耐熱性に優れ、様々な用途へと展開されている。エポキシ樹脂中にチタニアやジルコニアといった高い屈折率を有する遷移金属ナノ粒子を高濃度で分散させるハイブリッド材料の開発<sup>1)</sup>が精力的に行われ、ゾルゲル反応を利用してZrO<sub>2</sub>ナノ粒子 (ZrO<sub>2</sub> nanoparticles(NPs)) の調整を行った系<sup>2)</sup>、熱とultraviolet (UV)を併用してエポキシの硬化を行った系<sup>3)</sup>など、無機ナノ粒子と樹脂双方の観点から研究が進められている。

既報では、無機ナノ粒子の表面処理などの調整、分散させる溶媒の選択、樹脂の硬化温度や時間などの複雑な製膜プロセスの調整により無機ナノ粒子の高充填化と透明・高屈折率なハイブリッド材料の作製を可能にしている。本研究では、エポキシ樹脂中にZrO<sub>2</sub> NPsを分散させ、ペースト状の材料を作成した後、真空乾燥機を用いてエポキシ樹脂の熱重合を進行させ、その過程に伴う透過度の変化について検討した。動的光散乱法 (DLS) を用いたZrO<sub>2</sub> NPsの粒度分布測定、MEK揮発の経時変化から、ナノ粒子の分散状態が材料の透明性に与える影響を調査した。また、分散状態の理解のために、パルスNMRを測定した。樹脂が入った複数成分からなるペーストのパルスNMR測定結果の妥当性を検討した。これらにより、ZrO<sub>2</sub> NPsの分散状況とエポキシ樹脂の透明性の変化との関係を明らかにし、ナノ粒子を効果的に利用するための新たな知見、測定手法を得ることを目的とした。

本研究では熱硬化プロセスの検討により、ZrO<sub>2</sub>濃度が高い40wt% pasteにおいて、仮硬化時にMEKを残存させることで、透明性を有した膜が作製できた。DLS測定ではZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を5, 40wt%含有するペーストについて数百nm以上の凝集粒子は無いと考えられるが、ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子の分散状態の考察は困難であった。ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を充填することにより、屈折率の増加が見込めた。弾性率測定からZrO<sub>2</sub>ナノ粒子の濃度増加によりエポキシ樹脂の架橋密度の低下が示唆された。パルスNMRを用いたエポキシ樹脂とMEK混合溶媒の粒子表面への拘束を評価したが、今後、両者を整合して進めていく。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

・Mate2025, 第31回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム  
2025年1月29日@パシフィコ横浜

“高屈折率ペースト作製過程における酸化ジルコニウムナノ粒子の分散状態評価”

\*齊藤丈靖, 右田堅翔, 岡本尚樹

大阪公立大学大学院 工学研究科 物質化学生命系専攻 化学工学分野

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

## 1. 研究の目的

近年、光学デバイス用接着剤やフラットパネルの反射防止剤、LED向けの封止剤、スマートフォンに続く次世代デバイスとして期待されるAR（Augmented Reality：拡張現実）/MR（Mixed Reality：複合現実）ガラスといった幅広い分野において、高屈折透明材料の開発・産業応用が進められている。屈折率は上記の光学材料の研究開発を行う上で最も重要な物性値であり、高い屈折率を実現することで、小さな曲率でも光の進路をより大きく曲げることが容易となるため、レンズの薄肉化や高解像度の達成、さらには視野角を拡大することが可能となる。一方、反射防止剤、封止材、AR/MRガラスとして応用するには、明るさの確保や画像を鮮明にするために高透過率であることが要求される。

従来の光学材料において、セラミックスやガラスなど、屈折率を高範囲で制御可能な無機材料が用いられてきたが、デバイスの軽量化や良い成形加工性、低価格等の要求の高まりに対して、無機材料から有機（樹脂）材料への転換が進んでいる。しかし、樹脂は一般に無機材料と比べて屈折率が低く、また、制御できる領域が狭いという問題を抱えている。屈折率を上げる手法として、密度や分極率を高める必要があるが、樹脂は無機材料と比較すると高密度化するのが非常に難しい。また、分極率はハロゲンや硫黄、芳香環などの官能基を樹脂構造に導入することで一般に可能となるが、これらの導入により樹脂の吸収波長が長波長側にシフトするため、透明性や対候性、耐吸湿性等の観点から不適であると考えられる。

本申請では、ジルコニアやチタニアなど、高屈折率を有する遷移金属ナノ粒子を樹脂中にナノレベルかつ均一に分散することで、それぞれ単独では成しえない複合的な機能を持つ高屈折率・透明有機無機ハイブリッド材料を検討する。ペーストを構成する、有機溶媒に含まれる樹脂、金属・酸化物ナノ粒子や有機系ナノ粒子の混合状態を物理化学的に評価し、膜化プロセスにおける物理化学的な変化を解明することで、膜化した後の物性予測を実現することを目的とする。さらに、前述の理解をもとにして、高平坦性や表面の平滑性などの透明性と高屈折率を実現する膜化プロセスを構築する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 高屈折率ペーストの作製

メチルエチルケトン（MEK）に分散されたZrO<sub>2</sub>ナノ粒子分散液（関東電化工業、ZrO<sub>2</sub>濃度30.5wt%・粒径10nm）、脂環式シリコン変性エポキシ樹脂（信越化学工業、KR-470）、硬化剤として熱カチオン重合開始剤（三新化学工業、SI-100）、および希釈剤としてMEK（関東化学）を遊星式攪拌脱泡装置によって混合し、ペーストを得た。ペースト中の各成分のエポキシ樹脂に対する重量比は、MEK（100wt%）と硬化剤（1wt%）が一定であり、ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子は0~40wt%となるよう変化させ、MEKは100wt%、硬化剤は1wt%で固定した。（表1）各溶液はウペローデ粘度計を用いて動粘度を測定、ゲーリュサック型比重瓶にて密度の測定を行い、粘度を算出した。

表1 ペーストの組成

ZrO <sub>2</sub> /Epoxy	0 wt% ~ 40 wt%
KR-470 [g]	2
MEK [g]	2
ZrO <sub>2</sub> [g]	0 ~ 0.8
硬化剤 [g]	0.02

### 2. 2 ペーストの製膜と硬化

ガラス基板上に高屈折率ペーストを滴下し、最初は500rpm 10s、次に2000rpm 15s 最終回転速度5000rpm 50sで塗布した後、真空乾燥機内仮硬化（45℃ 24h）と本硬化（120℃ 1h）することで、透明性を有する硬化膜を得た。また、仮硬化の有無による影響を調べた。

## 2. 3 ペーストの評価

動的光散乱(DLS)を用いて  $ZrO_2$  ナノ粒子分散液(GU01)及び、エポキシ樹脂中に  $ZrO_2$  ナノ粒子分散液を混合したペーストを評価した。アッペ屈折計(D線、 $20^\circ C$ )を用いて、バイアル瓶の中で硬化した後、 $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  の薄片に成形した試料の屈折率を測定した。UV-vis 分光光度計(波長範囲  $300 \sim 800\text{ nm}$ )を用いて、ガラス基板上でスピコートし硬化した膜(厚さ  $5\mu\text{m}$ )の透過度を評価した。剛体振り子型物性試験器を用いてガラス基板上でポッティングにて塗布させた膜の硬化挙動を評価した。温度プロファイルは  $30^\circ C$  から  $10^\circ C/min$  で  $120^\circ C$  まで昇温させ、 $1\text{ h}$  保持を行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 粒度分布測定

動的散乱法による分散液とペースト材料の粒度分布を図1に示す。GU01の粒度分布は、MEK中に分散された  $ZrO_2$  ナノ粒子を反映していると考えられる。また、0wt% Pasteの粒度分布は、 $ZrO_2$  ナノ粒子を含まず、MEK中に分散されたエポキシ樹脂単体の粒度分布を反映していると考えられる。

5, 40wt% Pasteの粒度分布は、 $ZrO_2$  ナノ粒子とエポキシ樹脂の両者を反映していると考えられるが、数百 nm 以上の巨大凝集粒子は見られず、大きな凝集体が存在しないことが示唆された。0, 5, 40wt% Pasteの粒度分布ではすべて  $30\text{ nm}$  近傍にピークが見られたため、これはエポキシ樹脂由来のピークと推測できる。平均粒径は5wt%、40wt% pasteでそれぞれ  $56\text{ nm}$ 、 $57\text{ nm}$  とほぼ同じであった。5, 40wt% Pasteにおいて、GU01と重なる位置にピークは得られず、明確な  $ZrO_2$  ナノ粒子のピークを確認することは出来なかった。一方で、40wt% Pasteの粒径小側に裾を引くピーク、5wt% Pasteの  $8\text{ nm}$  近傍のピークは、 $ZrO_2$  ナノ粒子含有の影響だと推測できる。今回の系では、 $ZrO_2$  ナノ粒子とエポキシ樹脂の完全なピーク分離は困難であった。

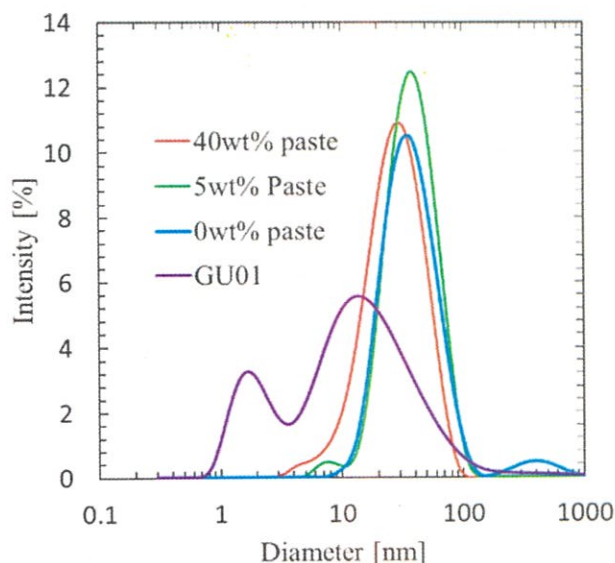


図1 分散液とペースト材料の粒度分布

### 3. 2 仮硬化過程における MEK の揮発量

図2に各ペーストにおける仮焼成の有無による本焼成後の外観を示す。 $ZrO_2$  量が少ない40wt% pasteの方が高い透明度が得られた。また、真空乾燥機( $45^\circ C$ ,  $130\text{ Torr}$ )中で仮硬化した際のペースト重量の時間変化を図3に示す。エポキシ樹脂のみを同条件で乾燥させても殆ど重量変化が無く、エポキシ樹脂の揮発はほぼ無視できる。そのため、重量変化はほぼMEKの揮発に起因しており、エポキシ樹脂の重合反応も並列で進行していると考えられる。エポキシ樹脂に対する5wt% paste、40wt%のpasteのMEKの揮発量はそれぞれ約95%と約82%であり、 $ZrO_2$  量が多いほど、揮発が抑制されていた。 $ZrO_2$  の存在はMEKの揮発に影響すると考えられる。

また、 $ZrO_2$  濃度が高く、MEKの揮発が少ない40wt% pasteの方が仮硬化後に、高い透明性を有

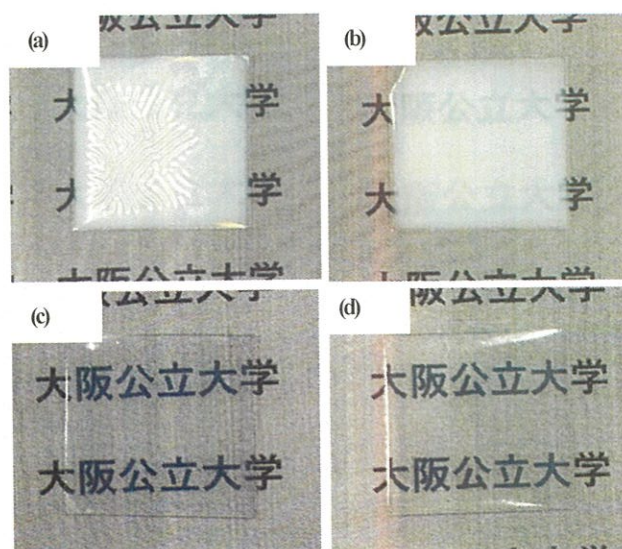


図3 塗膜の外観

(a) 本硬化のみ5wt%ペースト, (b) 仮硬化あり5wt%ペースト, (c) 本硬化のみ40wt%ペースト, (d) 仮硬化あり40wt%ペースト



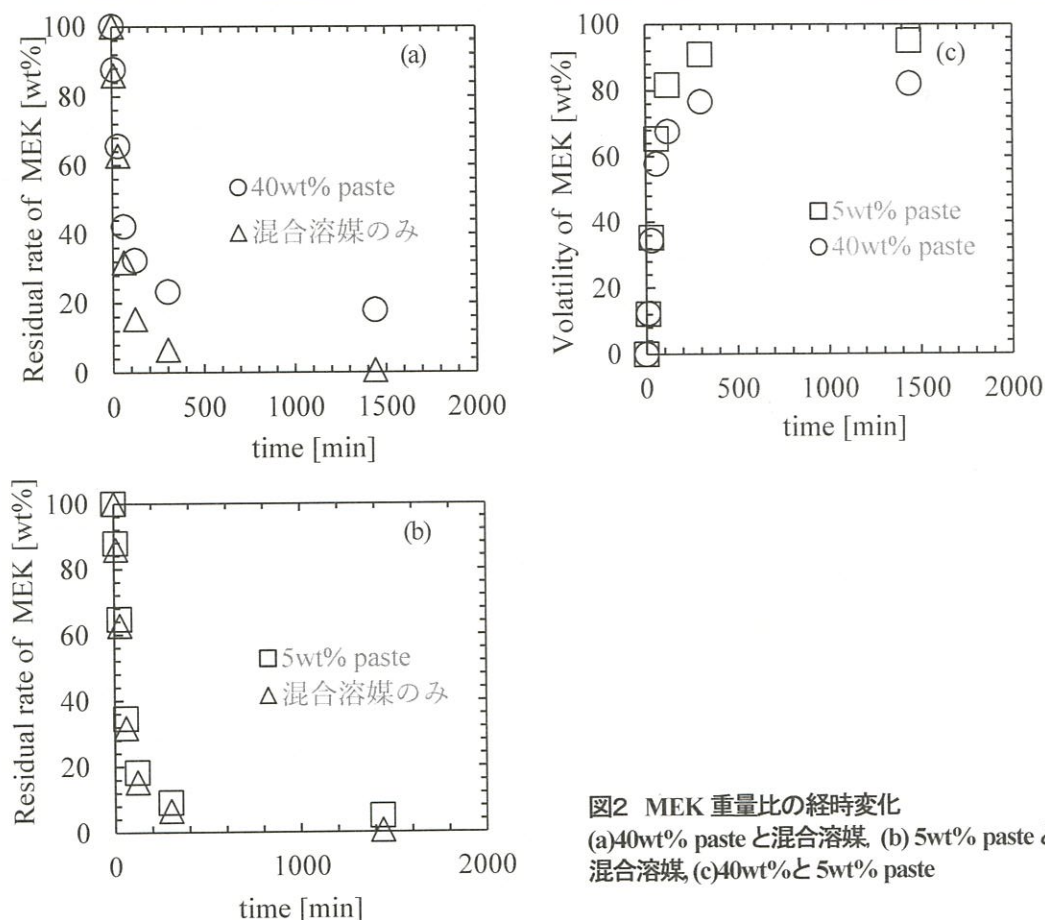


図2 MEK 重量比の経時変化  
 (a)40wt% pasteと混合溶媒, (b)5wt% pasteと混合溶媒, (c)40wt%と5wt% paste

していた。5wt% paste ではMEK がほぼ全量揮発したため、乾燥凝集したと推測されるのに対し、40wt% paste ではMEK が一定量残存することで、凝集が抑制されたと考えられる。さらに、40wt% paste では、仮硬化前後でのエポキシの熱重合にともない、透明性が向上したと考えられる。<sup>4)</sup>

### 3. 3 硬化材料の屈折率

ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子含有の有無による硬化後の屈折率の比較を表2に示す。5wt% Paste は白濁が生じた(図 2)ため、屈折率の測定はできなかつた。40wt% Paste では、ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の含有による膜の屈折率の上昇が確認された。

### 3. 4 硬化膜の透過度

ガラス基板の上にスピコートした硬化塗膜の透過度を図4に示す。紫外可視光全域で、5, 10, 20wt% Paste よりも 40wt% Paste の透過度の方が高かつた。透過度が悪化する変曲点が存在することが分かつた。図5に500nmでの透過度の濃度依存性を示すが、透過度の極小が存在することが容易に分かる。

表2 エポキシ樹脂硬化後の屈折率

Refractive Index ( $n_D$ ; 20°C)	
0wt% Paste	1.489
40wt% Paste	1.542

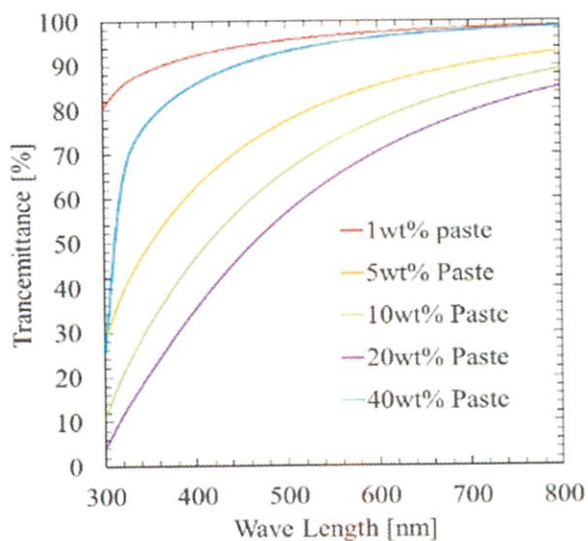


図4 ガラス基板の上に形成した硬化膜の透過度

### 3. 5 パルスNMRでの評価

表3にパルスNMRの結果を示す。エポキシ、溶媒の比を変えたすべての系において、 $ZrO_2$ の添加によって緩和時間は減少している。エポキシ樹脂、MEKの粒子表面での拘束があると推測できる。

エポキシの添加量増に伴い、両成分共に緩和時間は短くなる傾向がある。これは、エポキシ樹脂など高分子材料の緩和時間測定は非常に複雑で、一つの高分子から複数の緩和時間が観測されてしまうことから、両成分の緩和時間に影響を与えてしまっていると推察できる。

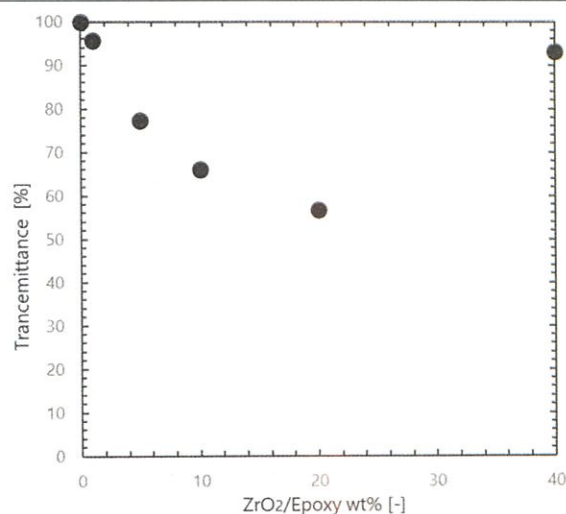


図5 500 nm における透過度の  $ZrO_2$  濃度依存性

表3 パルスNMRの2成分解析結果

ZrO <sub>2</sub> 無						ZrO <sub>2</sub> 有						
エポキシ	溶媒	緩和時間	存在比率	存在比率		準	ZrO <sub>2</sub> /エポキシ wt%	緩和時間	存在比率	存在比率		
1	50	50	2138.7	370.18	55.64	44.36	1-Zr	44.3	665.1	189.1	48.3	51.7
2	60	40	1827.2	279.4	46.26	53.74	2-Zr	29.1	525.3	144.5	43.3	56.7
3	70	30	1398.84	174.14	35.82	64.18	3-Zr	18.8	450.78	106.5	35.2	64.8
4	80	20	931.42	105.44	27.7	72.3	4-Zr	10.9	184.21	51.25	30.5	69.5

### 3. 6 硬化挙動

剛体振り子型物性試験器で0, 1, 5, 10, 20, 40wt% Pasteの硬化挙動を評価した。5, 40wt% Pasteでの結果を図6に示す。120°Cでの温度保持開始後、ともに対数減衰率の上昇と周期の低下が見られ、それぞれゲル化と三次元架橋反応が進行していることが示唆された。5, 40wt% Paste いずれも、2400 s以降での対数減衰率と周期はほぼ一定の値に収束した。5wt% Pasteよりも40wt% Pasteの方が、収束した対数減衰率は高く、周期は長い値を示した。対数減衰率と損失弾性率は比例関係にあり、周期は貯蔵弾性率と反比例の関係にある<sup>6)</sup>ため、40wt% Pasteはより高い損失弾性率かつより低い貯蔵弾性率を持つことが示された。したがって、 $ZrO_2$  ナノ粒子の濃度増加に伴う、架橋密度の低下が示唆されたと考えている。

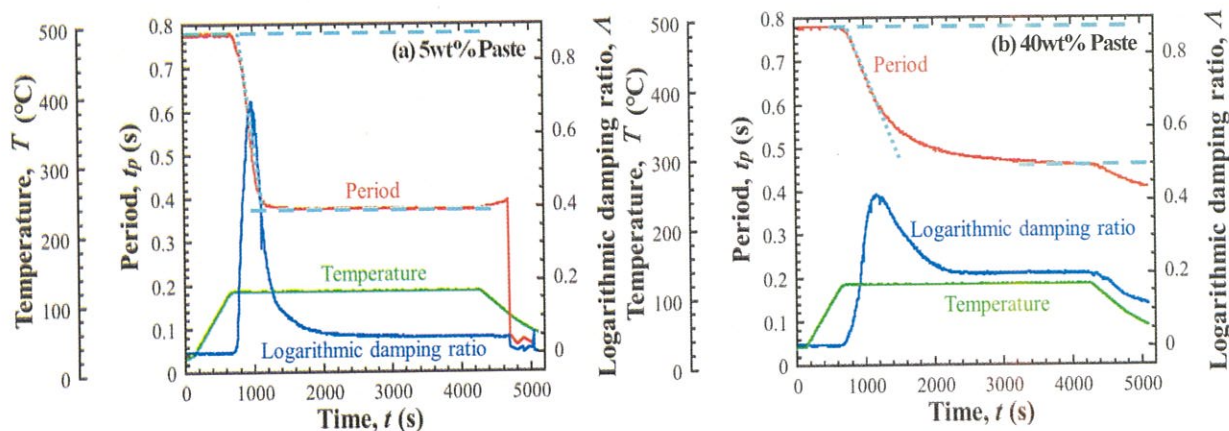


図6 剛体振り子型試験器による弾性率評価結果 (a) 5wt% Paste, (b) 40wt% Paste

#### 4. まとめ

本研究では熱硬化プロセスの検討により、 $ZrO_2$ 濃度が高い40wt% pasteにおいて、仮硬化時にMEKを残存させることで、透明性を有した膜が作製できた。パルス NMR を用いたエポキシ樹脂と MEK 混合溶媒の粒子表面への拘束を評価したが、今後、両者を整合して進めていく。

#### 参考文献

- 1) J. Chau, C. Tung, Y. Lin, A. Li, "Preparation and optical properties of titania/epoxy nanocomposite coatings", *Materials Letters*, 62 (2008), pp. 3416–3418.
- 2) M. Ochi, D. Nii, M. Harada, "Preparation of epoxy/zirconia hybrid materials via in situ polymerization using zirconium alkoxide coordinated with acid anhydride", *Material Chemistry and Physics*, 129 (2011), pp.424–432.
- 3) M. Copuroglu, S. O'Brien, G.M. Crean, "Effect of preparation conditions on the optical and physical properties of an epoxy-functional inorganic-organic hybrid material system", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 40 (2006), pp.75-82.
- 4) 榎本航之, 菊池守也, 鳴海 敦, 川口正剛, "エポキシ/ $ZrO_2$ ハイブリッド透明/シルク材料の設計", *高分子論文集(KOBUNSHI RONBUNSHU)*, 72 (2015), pp 82-89.