

整理番号	2024-J-083	報告者氏名	横山 泰範
------	------------	-------	-------

研究課題名 負熱膨張微粒子を活用した熱膨張抑制剤の開発

<代表研究者> 機関名：函館工業高等専門学校 職名：准教授 氏名：横山 泰範

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

「温めると縮む」負熱膨張の性質を示すピロリン酸亜鉛マグネシウム  $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子を活用した熱膨張抑制技術を確立し、様々な機器・システムの熱による不具合という産業界からの強い要望に応える。とりわけ、微細化が極限まで発達しつつある電子デバイスを代表例に、 $\mu\text{m}$  レベルの狭い領域の樹脂部材をも熱膨張制御することが強く求められている。本研究課題では局所領域の樹脂部材の熱膨張制御可能な熱膨張抑制剤の開発を目的とし、主に (1)  $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子粒径の先鋭化、(2) 微粒子形状の真球化の2項目に取り組んだ。この2項目の改善に有効な手法として知られているスプレードライ法による微粒子作製に取り組み、目標を「真球形状で、メジアン径  $D_{50}1\mu\text{m}$  以下、最大径  $3\mu\text{m}$  程度」の微粒子を作製することとした。

#### (1) $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$ 微粒子粒径の先鋭化

まず一般的なスプレードライ法による微粒子作製を試みたが、最終目的微粒子を得る焼成段階での粒成長が問題となり、粒径の更なる先鋭化には至らなかった。これに対し本研究課題において、新たにナノファイバー炉を導入し、焼成時の粒成長が起らないよう焼成条件を再検討することにより従来製法よりも有意に粒径の小さい微粒子の作製に成功した。さらに、(2) の課題を解決するために導入したジェットミル粉碎法が、微粒子径の更なる先鋭化に効果的であることが示された。

#### (2) 微粒子形状の真球化

合成した微粒子に対してジェットミル粉碎を行い、微粒子形状の球状化への効果を検討した。ジェットミル粉碎により、明らかに微粒子の角が丸くなる効果が見られた。

以上の結果から、「ナノファイバー炉で作製した微粒子に対するジェットミル粉碎」が最適な微粒子作製方法であると結論付け、微粒子径について掲げた目標を達成することができた。興味深いことに、ナノファイバー炉で作製した微粒子では、元来  $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子が持っていた凝集性が大幅に低減されていた。このことは、樹脂部材内での微粒子の均一分散、については樹脂複合体の流動性向上に資するものと期待できる。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

- [1] M. Kawakita, F. Ikawa, K. Yagi, M. Kano, T. Kubo, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, D. Hirai, and K. Takenaka, "Composition evolution of crystal structure and negative thermal expansion in pyro-vanadate-phosphate  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ ", *Applied Physics Letters* **126** (9), 091902 (5 pages), 2025.
- [2] K. Takada, J. Shibutani, K. Yagi, F. Ikawa, Y. Yokoyama, D. Hirai, Y. Okamoto, N. Katayama, Y. Umena, L. M. G. H. Chavas, T. Hatano, A. Fujita, and K. Takenaka, "Electric field-induced volume change in pyro-vanadate-phosphates: Toward an alternative actuator architecture", *Applied Physics Letters* **125** (4), 041903 (6 pages), 2024.

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

### 研究の目的

物質・材料が普遍的に示す熱膨張は、高度に発達した現代産業において致命的な悪影響 (材料の熱膨張差による部材の割れ・歪み等) をもたらす。とりわけ微細化が極限まで発達しつつある電子デバイスを中心に、近年では $\mu\text{m}$  レベルの狭い領域の熱膨張制御が強く求められている。そのためには熱膨張抑制剤を  $1 \mu\text{m}$  かそれ以下に微細化する必要がある。これまではシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の微粒子を可能な限り充填することで何とか凌いできたが、シリカの熱膨張は小さいとは言え、あくまで正 (線熱膨張率 $\alpha$ :  $\sim 0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) であり、限界を迎えている。現状は、熱膨張が制御しきれないためわざと出力を落とすなどして性能を犠牲にするか、コストをかけて温度管理するか「苦肉の対応」がなされており、シリカを超える熱膨張抑制剤が切望されている。

シリカに替わる次世代の熱膨張抑制剤として、稀に存在する「温めると縮む」負熱膨張性の微粒子に注目が集まっている。熱膨張の大きい樹脂材料と負熱膨張微粒子を複合化することにより、例えば 3 次元集積回路 (3D-IC) の層間樹脂フィルムなど、電子デバイス内部の数 $\mu\text{m}$  の局所領域の熱膨張制御にも適用できる。優れた熱膨張抑制能力が期待される負熱膨張材料ではあるが、ほとんどの場合、微粒子化により負熱膨張性能が失われてしまい、産業利用にまで至っていない。しかし近年、研究代表者のグループにより、室温を含む温度域 ( $0\sim 100^\circ\text{C}$ ) で大きな負熱膨張 ( $\alpha < -60 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) を示す「ピロリン酸亜鉛マグネシウム,  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$ 」について、負熱膨張特性を維持しつつ  $1 \mu\text{m}$  程度の微粒子化に成功した。「原料元素は安価で環境負荷も低く、合成も混ぜて焼くだけのシンプルさ」が大きな特徴であり、機能・コスト・安全性の全てを満たす稀有な素材と言える。

負熱膨張材料  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$  は、既に  $1 \mu\text{m}$  程度の微粒子化を実現し、さらに電氣的に絶縁性であることから電子デバイス内部部材等の熱膨張制御に好適で、大変有望な熱膨張抑制剤の候補である。しかしながら、本研究課題の開始時点において、数 $\mu\text{m}$  程度の樹脂材料の熱膨張抑制実現のために、さらなる微粒子化、同時に真球に近い形状の微粒子作製の必要があった。そこで本研究課題では、粒径の揃った真球に近い微粒子が得られることを特長とするスプレードライ法による  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$  の更なる微粒子化・真球化に取り組み、その効果を画像解析から検証した。本研究課題では、目標を「真球形状で、体積頻度 50% 粒径  $D_{50}$  (メジアン径)  $1 \mu\text{m}$  以下、最大径  $3 \mu\text{m}$  程度」の微粒子を作製することとした。

### 経過

研究代表者のグループによる予備実験において、スプレードライ法でも固相反応法と同等の性能の  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$  微粒子が得られることが確認できているが、収量・収率ともに低く、産業応用の水準に達していなかった。本研究課題では、スプレードライ法による微粒子作製法の確立を目指し、スプレードライヤーの噴霧ユニット・加熱ユニット等の改良、クエン酸溶液の濃度、スプレー噴霧方法や焼成条件の最適化を行った。また、微粒子形状の真球化については、スプレードライ法に希薄クエン酸水溶液による微粒子表面の溶解やジェットミルによる粉砕を組み合わせることにより、微粒子形状の真球化を試みた。それぞれの粒形改善の効果を走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を通じて検討した。

## 結果

### (1) 更なる微粒子化を目指したスプレードライ条件の最適化

前述の予備実験から、原料のクエン酸溶液のミストの噴霧量が少ないと十分な量の微粒子粉末が得られないことが明らかになっていたため、まずミスト噴霧量の向上を試みた。噴霧ユニットを改良し噴霧するクエン酸水溶液の温度についても検討したが、いずれも微粒子粉末の収量の向上にはつながらなかった。また、この方法で得られたクエン酸塩微粒子を焼成して最終目的物である  $Zn_{1.6}Mg_{0.4}P_2O_7$  微粒子を得るのだが、この焼成段階において粒の成長が起こることも明らかになった。この粒成長は、更なる微粒子化を狙う上での障壁となるので、最終目的物を得るためにクエン酸塩微粒子を経由しない微粒子作製方法を検討した。

スプレードライ法では、一般的には噴霧したミストを蒸発させクエン酸塩微粒子を生成する工程と、クエン酸の熱分解ならびに目的物を焼成する2つの工程を経る。これに対し、今回は最終目的物を得るため、 $Zn_{1.6}Mg_{0.4}P_2O_7$  微粒子を湿式粉碎して得られた微粉末を炉（ナノファイラー炉）に直接導入し、融点近くでの加熱を短時間行う方法を試みた。微粒子表面が一部溶融することで、微粒子形状が球形に近づくことを期待したものである。この方法により、図1に示すとおり体積頻度50%粒径  $D_{50}$  が従来法の  $1.3 \mu m$  から  $1.1 \mu m$  へとより小さくすることに成功した。微粒子の粗大側の上限の目安である体積頻度90%粒径  $D_{90}$  については、従来法の  $3.1 \mu m$  から  $2.6 \mu m$  と有意に減少しており、新方法により微粒子径の分布について著しく改善させることができたと言える。

$Zn_{1.6}Mg_{0.4}P_2O_7$  微粒子形状の製法による違いを検証するために、従来法ならびに今回のナノファイラー炉を用いて作製した微粒子のSEM像を取得し、比較した結果を図2に示す。2枚のSEM像を比較しても、従来法よりもナノファイラー炉を用いた微粒子のSEM像に、細かい粒子が多く見られた。さらに、粒に丸みを帯びるように融点付近まで加熱した効果については、従来法と比較して粒の角が取れて丸まっている様子が確認された。今回新たに導入したナノファイラー炉を用いる作製法は、粒径の先鋭化だけでなく粒形状に丸みを帯びる効果もあることが明らかになった。

### (2) 微粒子形状の真球化

微粒子の真球化を目指し、粒子の角が丸くなるような試みを行った。まず、 $Zn_{1.6}Mg_{0.4}P_2O_7$  微粒子が、若干酸性溶液に溶解する性質を利用し、現状の微粒子を希薄クエン酸水溶液に浸漬させる効果について検討を行った。室温のクエン酸溶液へは微粒子は溶解せず、浸漬の効果はなかったのに対して、 $80\sim 100^\circ C$  のクエン酸溶液に対しては微粒子が溶解し角が丸くなる効果が確認できた。しかしながら、10日以上時間がかかり、製法としては現実的なものではないことがわかった。

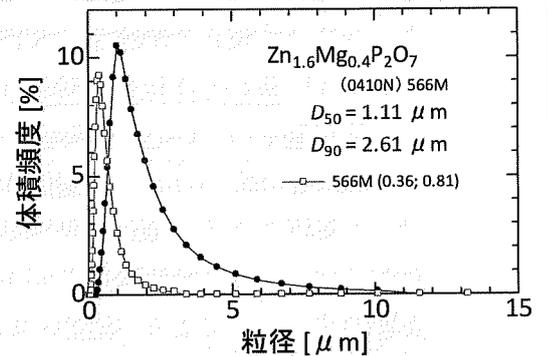


図1. ナノファイラー炉で生成された微粒子の粒径分布。

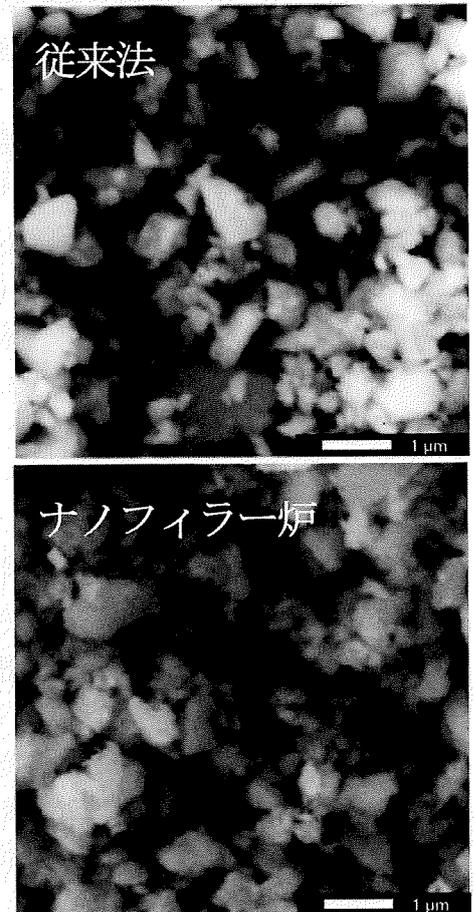


図2.  $Zn_{1.6}Mg_{0.4}P_2O_7$  微粒子のSEM像の製法による違い：従来法（上）、ナノファイラー炉による方法（下）。

次に、スプレードライ法で作製した  $Zn_{2.3}Mg_{0.4}P_2O_7$  微粒子に対してジェットミル粉砕を行い、粒径の真球化への効果を検討した。ジェットミル粉砕法とは、圧縮空気などの拘束ジェット気流を利用して粒子を加速・衝突させ、粒子同士の衝撃や摩擦で  $\mu\text{m}$  レベルの微粒子まで粉砕する方法である。従来法で作製した微粒子に対してジェットミル粉砕を行ない、SEM 像を観察したところ、粉砕前よりも丸みを帯びた形状であり粒形状の改善が見られた。それに加えて、特筆すべきことに、ジェットミル粉砕により粒径分布にも著しい改善があったことが明らかになった。図 3 に従来法で作製した微粒子の粒径分布に対するジェットミル粉砕の効果を示す。ジェットミル粉砕により、 $D_{50}$  が  $0.19 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}$  が  $0.48 \mu\text{m}$  と、大幅に減少させることに成功した (従来法:  $D_{50} = 1.3 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 3.1 \mu\text{m}$ )。最大粒径についても改善が見られ、本研究課題で設定した「最大粒径  $3 \mu\text{m}$  以下」を達成することができた。

ジェットミル粉砕が微粒子形状に良好な効果を示したことから、今回新たに導入したナノファイラー炉を用いて作製した微粒子に対してもジェットミル粉砕を行い、微粒子形状に対する効果を SEM 像観察から検証した。その結果を図 4 に示す。図 2 下に示した SEM 像と比較すると、ジェットミル粉砕により明らかに粒子の丸みが増しており、かつ粒径の大きさが揃っている大変良好な結果が得られた。また粒径分布解析からは、「ナノファイラー炉 + ジェットミル法」で作製した微粒子の  $D_{50}$  が従来法の  $1.3 \mu\text{m}$  から  $0.5\text{--}0.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}$  が従来法の  $2.6 \mu\text{m}$  から  $0.9\text{--}1.1 \mu\text{m}$  とそれぞれ大幅に改善しており、最大粒径も  $3 \mu\text{m}$  以下となっていることがわかった。熱膨張抑制能力もジェットミル粉砕前の性能がほぼ維持されていた。

### 考察

微粒子径だけで見ると、既存製法で作製した微粒子に対するジェットミル粉砕が最も効果的であった。しかしながら、元々  $Zn_{2.3}Mg_{0.4}P_2O_7$  微粒子が持つ「凝集しやすい性質」はジェットミル粉砕後も見られており、樹脂との複合化において、とりわけ樹脂内での均一分散に関して、この性質は不利な方向に働くことが十分予想できる。一方、興味深いことに、ナノファイラー炉で作製した微粒子ではこの凝集性は著しく低減していた。これらのことから、本研究課題の成果として、微粒子粒径・形状・凝集性の観点から、「ナノファイラー炉で生成した微粒子に対するジェットミル粉砕」する製法が、樹脂の熱膨張抑制剤として現時点では最適な方法であると考えることができる。今回得られた成果により、「中心粒径  $1 \mu\text{m}$  以下、最大粒径  $3 \mu\text{m}$  以下」という目標を達成することができた。

本研究課題で得られた最適な方法で作製した微粒子においても、どうしても粗大側に裾を引いた粒径分布となっている。今後はこの「粗大側の微粒子」を取り除き、樹脂複合化後の分散性を高める必要がある。そのために、今後微粒子の分級方法について検討を進めていく。

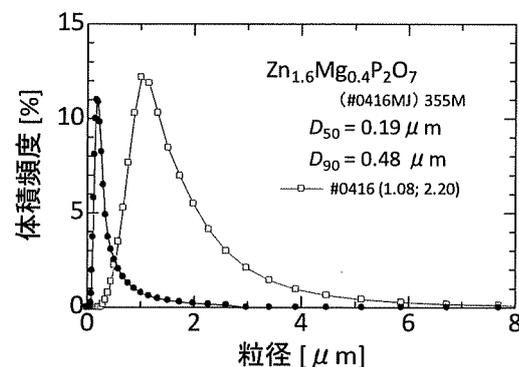


図 3. 微粒子の粒径分布に対するジェットミル粉砕の効果

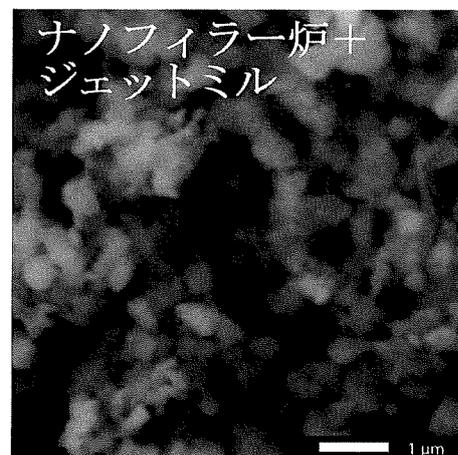


図 4. ナノファイラー炉で作製した微粒子をジェットミル粉砕した粉末の SEM 像。