

III. 研究開発成果について

2. 研究開発項目毎の成果 ((財)化学技術戦略推進機構・(独)産業技術総合研究所)

2.4 ④材料設計に資する統合評価・支援技術開発

2.4.1 研究開発の位置づけと目標

本研究開発項目の最終目標は次のとおりである。

【最終目標】

相反機能材料の表面・界面、バルク・深さ方向の構造及び状態をナノレベルまでの分解能で複合的・多元的に解明できる計測手法を構築する。得られた計測結果に開発部材の機能評価、相反機能発現・相反機能材料創製過程における評価から得られる分解能、雰囲気などが異なる階層的なデータを統合、情報科学的に処理し、機能発現に関わる経験則などの新しい知識体系として取り出すための手法を開発する。得られた結果を超ハイブリッド材料の設計に反映させる。

即ち、超ハイブリッド材料開発プロジェクトの JCII グループにおいて、材料の微細構造や局所物性、構造不均質性の計測・解析技術開発を行い、材料設計に資する情報をプロジェクト・材料開発グループに提供する。この目的のため、九州大学、産業技術総合研究所が有する特殊な計測、専門性の高い解析技術を基に、主に材料組成の分布や不均質性、化学結合状態などを計測するとともに、それら情報を統合的に解析するための手法を開発する。また、それらの計測、解析結果を研究開発項目①～③に提供することを目標としている。

本研究開発項目において計測・評価を実施する具体的な対象を決めるにあたり、

- ・超ハイブリッド材料の機能や特性の発現に重要な影響を与える可能性が高い材料構造や局所物性（材料開発や基盤開発における計測・解析ニーズ）

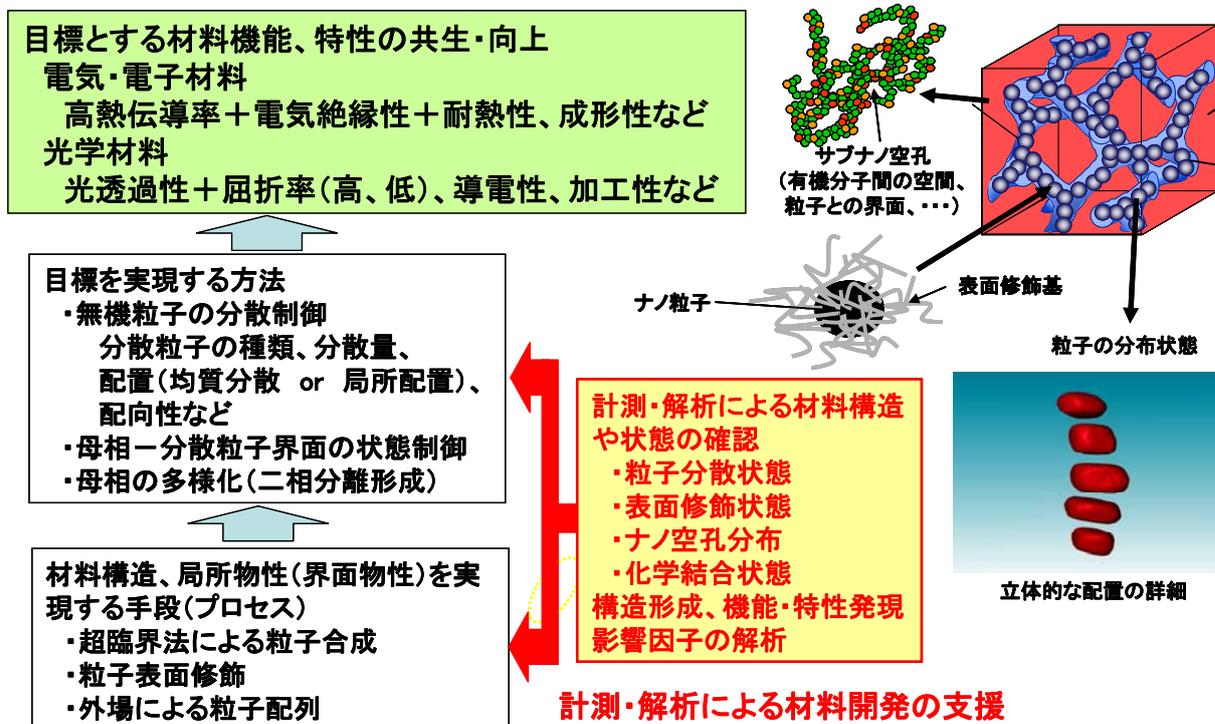


図2.4.1-1 研究開発項目④における計測実施内容。

- ・超ハイブリッドならではの特徴を示すもの
- ・計測、解析に特殊な装置や専門的な知識が必要なもので、かつそれらの基盤を九州大学や産総研が既に保有している項目（九州大学、産総研が有する技術シーズ）を考慮した。

これらの点に留意し、材料開発や基盤研究を担う研究開発項目①～③のグループと協議を重ね、最終的に九州大学がTEMを活用した微細構造の直接観察と三次元計測を、産総研が陽電子消滅法によるサブナノ空孔の状態計測、固体 NMR による粒子一修飾基の結合状態計測、光電子顕微鏡や顕微ラマン分光などによるミクロ・マクロレベルでの材料構造のゆらぎ計測を担当することとなった（図 2.4.1-1）。また、本研究項目で計測されるデータと、研究開発項目①～③で実施される材料評価結果や材料創製時のプロセス条件などを統合的に解析するため、ナノレベルからミクロ・マクロレベルに至る材料構造のゆらぎデータを統合し、計測手段のない領域の構造を推定する手法、異種データを統合的に取り扱う手法を開発して、最終的には多変量解析により計測情報と材料機能・特性との相関を求める材料機能インフォマティクスの開発に取り組む。

2.4.2 実施計画、内容

本研究開発項目では、機能発現因子となる可能性のある材料構造や物性等の計測・解析、及びデータの統合解析（材料機能インフォマティクス）を実施する。材料構造・物性の計測・解析においては、材料構造設計やプロセス開発で必要となる計測内容で、かつ九州大学、産総研が既に有している計測装置や技術を用いることを基本としているが（図 2.4.1-1）、超ハイブリッド材料に適用するにあたり、あるいは材料開発が進展するに従って、いくつかの改良、高度化、計測効率の向上などを実施する必要がある

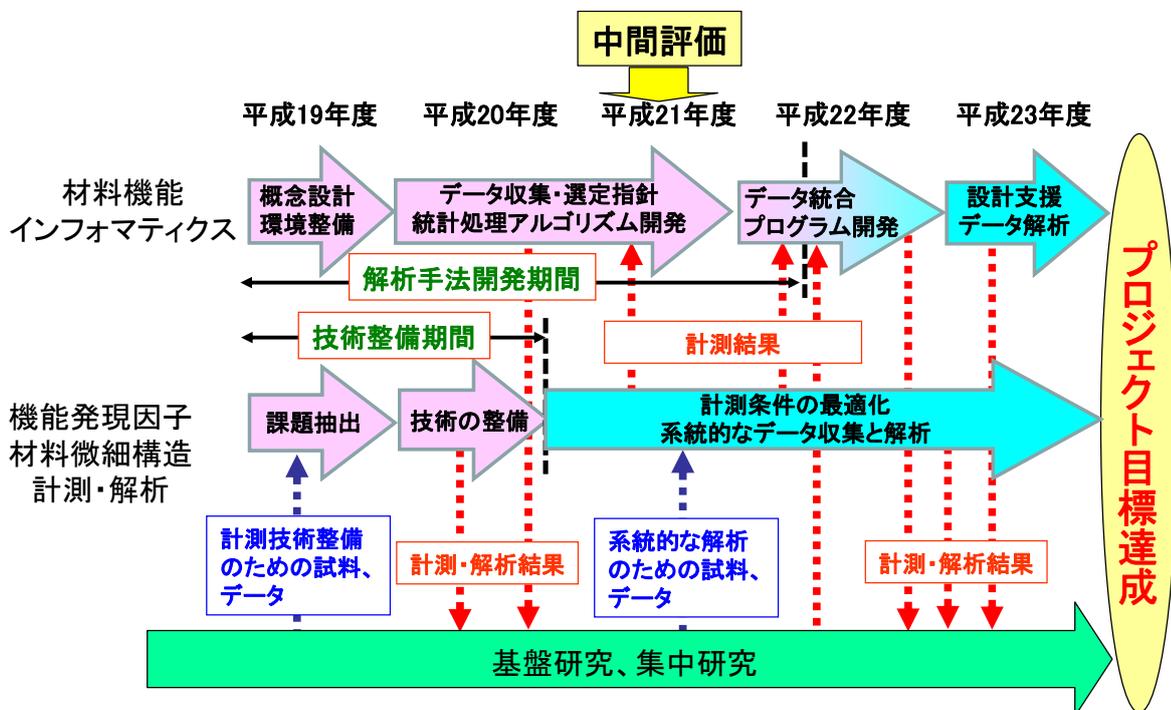


図 2.4.2-1 研究開発の流れ。

じる。このため、プロジェクト開始当初の2年間は集中研究、基盤技術開発グループ（研究開発項目①～③）と密な協議を行い、それらグループの開発過程で作られる試作材の計測とその結果のプロジェクト内へのフィードバックを通じた課題抽出、および技術整備を中心に進めている。一方、データの統合解析については全く新たな取り組みであるため、初年度に概念設計と異種データ取扱のための環境整備などを行い、その後2年程度で統計処理アルゴリズムやデータ統合プログラムの開発を行う予定である（図 2.4.2-1 参照）。以上に加えて、特許情報など内外の超ハイブリッド材料関係開発動向の調査・分析に JCII と共同で取り組んでおり、その結果をプロジェクト内に提供することにより、運営、開発方針策定に寄与している。

基本計画には本研究開発項目の中間目標は定められていないが、プロジェクト内での協議に基づき、計測技術の準備と解析技術の基礎部分の開発をほぼ終え、前半の材料開発に寄与する情報をプロジェクト内に供給することを中間地点での目標とする。

2.4.3 プロジェクト試作材料の計測・解析

2.4.3.1 電気・電子材料

2.4.3.1.1 表面修飾状態の計測・解析結果

高分解能 TEM によりナノ粒子の表面修飾状態を観察し、その結果から超ハイブリッド法により作製した BN ナノ粒子に対し、どの修飾基を用いることが有効であるか、またどのように存在しているか等を、修飾基を変え比較することにより解明した。

2.4.3.1.2 サブナノ空孔の計測・解析結果

BN 粒子の分散した熱伝導シートについて、エネルギー可変陽電子寿命測定により、熱伝導シートのサブナノ空孔の深さ分布を調べた。この熱伝導シートの BN 粒子は、表面修飾はしていない。陽電子の入射エネルギーが 1keV, 2keV, 3keV の陽電子寿命スペクトルを調べた。ゼロ近傍の寿命の短い成分と長寿命成分が観測された。この長寿命成分は熱伝導シートのマトリクス樹脂内の空孔（主に高分子鎖の間の隙間）で消滅した成分と推測され、低エネルギーほど長寿命成分の寿命が長くなっている。陽電子の入射深さも示しているが、100nm 程度の領域まで変化していて、それより深い領域は一定の値になる。この長寿命成分の変化は、空孔を球と仮定した場合、直径が約 0.7nm から約 0.5nm まで変化することに対応する。ポリスチレン等の高分子フィルムでも同様に表面付近で陽電子寿命が長くなるものがあるが、10nm 程度の深さでほぼ一定になり、それに比べるとこの BN 熱伝導シートは 10 倍以上深い部分まで変化している。サブナノ空孔は、熱伝導率、誘電率、機械的強度など様々な物理パラメータに関係すると考えられるが、本試料の場合特に熱伝導率が重要で、この熱伝導シートは、表面付近の空隙が大きく熱伝導率が内部に比べて悪いと推測される。

2.4.3.2 光学材料

2.4.3.2.1 表面修飾状態の計測・解析結果

ナノ粒子をマトリクス中に均一に分散するためには、マトリクスと相溶性の高い化学種でナノ粒子表面を修飾することが重要である。ナノ粒子をマトリクス中に

分散する過程において表面修飾剤がナノ粒子から離脱することのないように、表面修飾剤はナノ粒子表面に共有結合で強固に結合している必要がある。ナノ粒子の表面修飾が期待しているようにできているかどうかを調べるために、ナノ粒子への表面修飾剤の結合状態を分子レベルで観測することが重要となる。そこで、まず高分解能 TEM により超ナノハイブリッド法により作製した TiO_2 ナノ粒子にどのように修飾基が存在しているか、またその影響がどのように粒子形状や粒子サイズに影響を及ぼしているか等を修飾前後のナノ粒子を比較することにより解明した。表面修飾を行った場合、粒径ならびに粒子形状を制御することが可能となり、かつ粒子間距離を保ちながら存在することが判明した。特に表面修飾を行った結果、 TiO_2 ナノ粒子が立方体状となったことがわかる。また、高分解能 TEM 観察を行うことにより、修飾材由来の層状相が TiO_2 ナノ粒子を被覆している様子が判明した。この被覆が粒子間隔を制御していると考えられる。

次に、核磁気共鳴 (NMR) 法により表面修飾状態の解析を行った。NMR は、化学種の構造を分子レベルで観測するために非常に有力な手法であり、他に代えうる手法がない。固体 NMR 法では、固体試料のまま測定して、化学種の構造を調べることができる。

開発試料の計測を始める準備として、まず表面修飾剤であるデシルホスホン酸 (DPA) の固体 NMR 測定を行った。固体状態で測定した ^{31}P MAS NMR スペクトルを示す。高分解能を得るために、試料をマジック角回転 (MAS) して測定を行った。DPA は、31.7、31.1 ppm にシャープなシグナルを示した。分子構造から C-P(=O)(OH)_2 に帰属される。線幅が狭いことは結晶であることを示し、結晶学的に異なる 2 つの P サイトが存在することを示した。この結果から、デシルホスホン酸 (DPA) による表面修飾状態を調べるために、 ^{31}P MAS NMR スペクトル測定が有望であることが示された。

開発試料の NMR スペクトルを解釈するための基礎データとするために、チタニア (アナターゼ) のナノ粒子の表面をデシルホスホン酸で修飾したモデル試料を有機化学的手法で作製し、固体 NMR スペクトルを観測した。

DPA/ TiO_2 (産総研製) では、28.2 ppm の鋭いピークと、40 ppm から 20 ppm に広がるブロードなシグナルが観測された。さらに、9.2 ppm と 7.3 ppm の位置に 2 本のシャープなピークが観測された。DPA のシグナルに比べて全体として低周波数側 (スペクトルの右側方向) にシフトしており、P-O-Ti の結合の生成が示唆された。低周波数側へのシフト量が P-O-Ti 結合の数と相関していることが既に報告されている。 ^{31}P 化学シフトに関する検討から、40 ppm から 20 ppm の範囲のシグナルはチタニアと 1 ~ 2 本の結合を持つリン酸基 (1 座配位、2 座配位)、9.2 ppm と 7.3 ppm のシャープなシグナルは 3 本の結合を持つリン酸基 (3 座配位) と推測された。

以上の準備の後、プロジェクト内で超臨界法により合成されたナノ粒子の表面修飾状態を固体 NMR 法で解析した。チタニア (アナターゼ) のナノ粒子の表面をデシルホスホン酸で修飾した試料 (DPA/ TiO_2) であり、計測技術の整備で用いたモデル試料と同じ構成要素から成る系である。超臨界法で合成された試料では、9.2 ppm にのみシャープなシグナルが観測された。モデル試料において行った検討を基にして、3 本の P-O-Ti 結合を持つリン酸基 (3 座配位) に帰属された。超臨界法では通常の有機化学的合成法と異なり、非常に均一性が高く、かつ強固な化学結合が生成されることが示された。

また、表面修飾状態を観測するために固体 NMR 法が有効であることも示された。

今後は、チタニアーデシルホスホン酸系以外の開発材料に対しても固体 NMR 法を適用していく計画である。並行して、似構造を持つモデル系についても固体 NMR 測定を行い、開発試料のスペクトルの解釈に役立てるつもりである。

2. 4. 3. 2. 2 サブナノ空孔の計測・解析結果

高屈折率の実現を目標として、集中研で開発されている超ハイブリッド光学材料の陽電子寿命測定を行い、測定手法の有効性を確認するとともに、材料に適した測定条件について検討した。

対象とした材料は、無機親和性高分子分散材中に分散させた高屈折率金属酸化物微粒子（ジルコニア）である。微粒子を分散した材料は Si 基板上にスピコートして薄膜状にした後、適当な大きさに切って、陽電子寿命測定を行った。本材料に関しては、高屈折率の実現のためにナノ粒子（金属酸化物微粒子）を凝集させることなく、均一に高分子中に分散させることが課題であり、そのために、超臨界法によるナノ粒子表面を修飾する方法の研究開発が行われている。本報告で対象とした材料の場合、ナノ粒子の濃度を増加させていくと屈折率の増加が期待されるが、ナノ粒子濃度が高い（80wt%以上）試料では、これに反して屈折率の増加が起きない屈折率異常が見られた。この原因を調べるため、ナノ粒子濃度とナノ粒子の調製方法を変えた複数の試料を用意し、それぞれの陽電子寿命測定の結果を比較した。

陽電子寿命測定により得られたジルコニアナノ粒子分散ハイブリッド試料の陽電子寿命スペクトルの解析を行ったところ、2成分または3成分の陽電子寿命が観測された。0.34~0.37nsの値を持つ第一成分（ τ_1 ）は、主として陽電子単体で消滅する成分である。ジルコニア結晶内での陽電子消滅寿命は0.2ns以下だがその成分は顕著ではない。欠陥が無い結晶中では陽電子は100ナノメートル以上拡散できるため、陽電子がジルコニア粒子の中に入っても、拡散によってジルコニア粒子の表面あるいはマトリクス樹脂に移動して消滅したと考えられる。1.6~2.4nsの値を持つ第二成分（ τ_2 ）は、ポジトロニウム（陽電子と電子の束縛状態）に対応する寿命成分で、主に樹脂の高分子鎖のサブナノサイズの隙間（自由体積）を主に反映していると考えられる。9ns以上の値を持ち、試料によっては観測されないこともある第三成分（ τ_3 ）は、マトリクス樹脂の高分子鎖の隙間よりも大きなナノ空隙のポジトロニウムの成分と考えられる。この寿命から空隙の形状を球形と仮定して、観測されたポジトロニウムの成分に対応する空隙の大きさを計算する事が可能で、9nsの寿命は1.3nmの直径、30nsの寿命は約2nmの直径の空隙に相当する。60wt%のスペクトルの場合、ピークから30nsec以降がほとんどバックグラウンドのみの平坦なスペクトルとなっているのに対し、90wt%の場合には、100nsec付近まで長く裾を引いたスペクトルとなった。

当初、60nsec程度の時間範囲で陽電子寿命スペクトルを測定したが、いくつかの試料で観測された20から30nsec程度の陽電子寿命を精度良く測定することは困難であることが判明したため、寿命スペクトルの測定範囲を拡げ、130nsec程度まで時間範囲を拡げて測定を行い、より正確な寿命値の評価を実現した。

2. 4. 3. 2. 3 粒子分散状態の計測・解析結果

光電子顕微鏡(Photo Electron Emission Microscope: PEEM)によりチタニア超ハイブリッド部材等の観察を行い、本方法の有用性について考察した。重水素ランプからの真空紫外線を励起光源として PEEM により TiO_2 ナノ粒子 (粒径 10nm) をポリマーに分散させてシリコン基板上にスピコートした試料の表面観察を行った。昨年度観察した TiO_2 の濃度 10vol%, 5.3vol%, 2.7vol% と変えた試料の PEEM 像から直径数 μm ~ 20 μm 程度の暗い円形状のものが分布している様子が観察されている。また、 TiO_2 濃度 5.3vol% の試料に対し、アニール温度および時間を 1) 135 $^{\circ}\text{C}$ 、10 時間、2) 120 $^{\circ}\text{C}$ 、15 時間、3) 120 $^{\circ}\text{C}$ 、20 時間の 3 種類の異なる熱処理を行った後の PEEM 像を取得した。アニール処理を行うことで円形状構造の領域面積を減少させることができ、また処理条件を最適化することでほぼ消滅できることが分かった。この構造は TiO_2 の濃度と明らかな相関を示していることから、 TiO_2 ナノ粒子が存在している領域すなわち TiO_2 凝集領域と推測するのが妥当と思われるが、その確証を得るためには X 線励起 PEEM (X-PEEM) による観察が必要である。励起光源として X 線を用いることで、元素ごとに内殻電子の励起エネルギーが異なることを利用し、元素分布のマッピングおよび化学シフトによる吸収端のずれから化学状態分析も可能となる。PEEM に電子エネルギーフィルターを備えると、エネルギーを固定した X 線を照射し、特定の運動エネルギーをもつ光電子を画像化することで表面の化学マッピングが行える。一方光学顕微鏡ではいずれの試料でも何の構造も観察されず、試料全面に涉って一様である。したがって PEEM で観察されている構造は表面トポグラフィをイメージングしているのではなく、物質分布や化学状態の違いのコントラスト像が得られていると考えられる。今後、励起光源として X 線を用い、X-PEEM により上記 TiO_2 試料の化学マッピングを行う予定である。

2.4.4 計測技術の整備

2.4.4.1 化学結合状態分析技術の整備

励起光源として X 線を用いることで、元素ごとに内殻電子の励起エネルギーが異なることを利用し、元素分布のマッピングおよび化学シフトによる吸収端のずれから化学状態分析が可能となる。PEEM に電子エネルギーフィルターを備えると、エネルギーを固

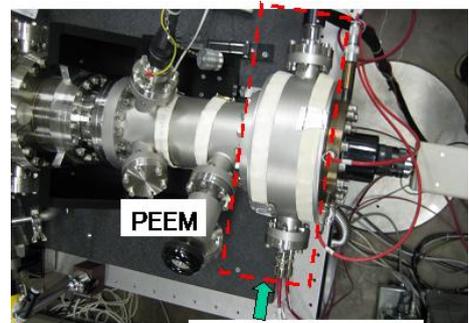


図 2.4.4.1 - 1 PEEM エネルギーフィルター

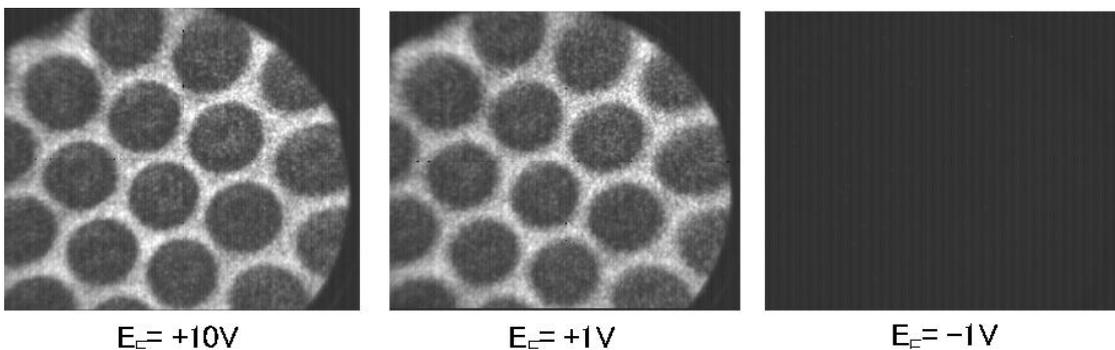


図 2.4.4.1-2 エネルギーフィルターのバイアス E_f を変化させた時の PEEM 像。

定した X 線を照射し、特定の運動エネルギー

をもつ光電子を画像化することで表面の化学マッピングが行える。図 2.4.4.1-1 に Staib 社製 PEEM 装置 (型式 PM-350-10) に導入した高エネルギー電子透過型のイメージングエネルギーフィルターを示す。試料表面から放出された光電子は、10keV まで加速された後、PEEM の電子レンズを通過後、0eV 付近まで減速させ、イメージングエネルギーフィルターに入射する。当フィルターは電圧 E_F のバイアスがかかったメッシュ電極で構成されており、電極電圧 E_F より高エネルギーの光電子のみメッシュ電極を通過でき、通過した光電子をマイクロチャネルプレート (MCP) 上で結像させ、CCD カメラで映像化する。これにより、光電子エネルギー 0 - 150eV のエネルギー分析が可能である。

イメージングエネルギーフィルターの性能を評価するため紫外光源 (水銀ランプ) を用いて図 2.4.4.1-2 に示す $12\mu\text{m}$ ピッチで並んでいる円形パターン構造の観察を行ない、これらの測定から空間分解能が $1\mu\text{m}$ 以下でエネルギー分解能 0.5eV 以下であることを確認している。また、エネルギーフィルターのメッシュ電極の電圧を $E_F = +10\text{V}$, $+1\text{V}$, -1V に設定した時の PEEM 像で $E_F = +1\text{V}$ 以上で見えていた像が、 $E_F = -1\text{V}$ では完全に見えなくなり、 1eV 以下の光電子のエネルギー幅が評価できることが分かる。また、種々の化合物が含まれている試料において Si 元素からの光電子に絞って検出したイメージング測定例を図 2.4.4.1-3 に示す。次に、X線吸収分光法による TiO_2 ナノ粒子の分散状態評価について述べる。励起光源としてX線を用いることで、元素ごとに内殻電子の励起エネルギーが異なることを利用し、元素分布のマッピングをすることが可能であり、これが X-PEEM である。放射光のようにエネルギー可変な X線光源であれば、X線エネルギーを特定元素の吸収端付近に合わせることで、その元素から放出す

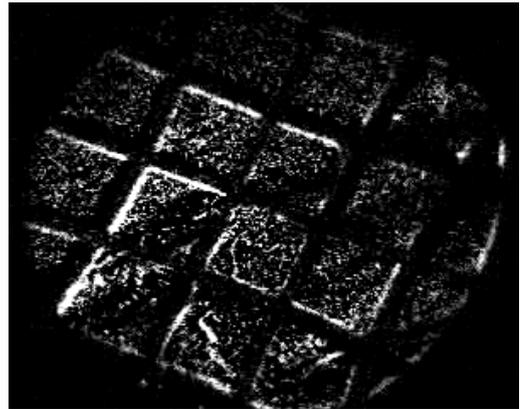


図 2.4.4.1-3

Si からの光電子検出に絞った PEEM 像の

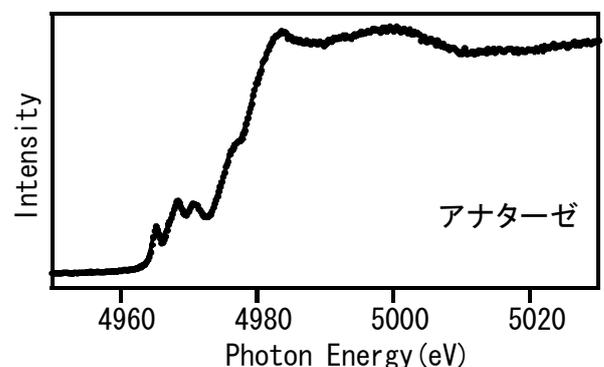
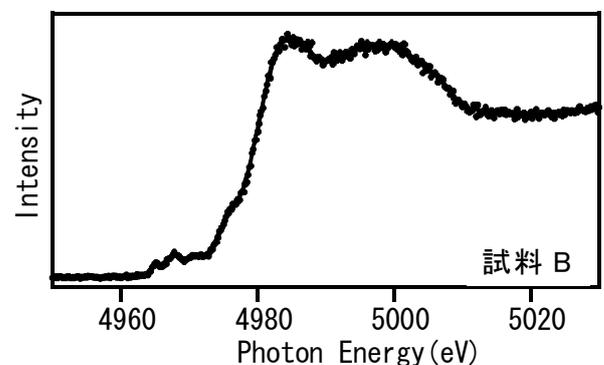
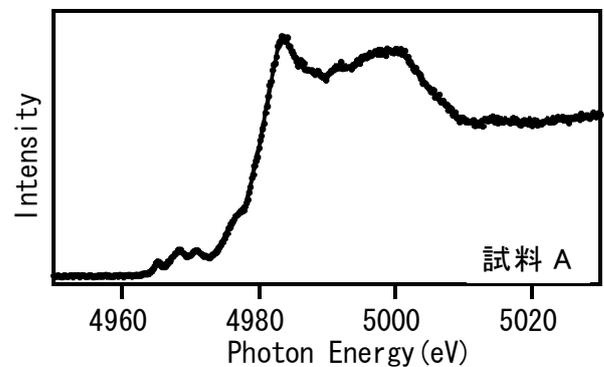


図 2.4.4.1-4 酸化チタンナノ粒子の XANES スペクトル。

る光電子のイメージングが行え、その元素の存在する領域が明るく現れ、元素の分布を知ることが出来る。また、元素マッピングのみではなく、化学シフトによる吸収端のずれから化学状態分析も可能である。一方 PEEM に電子エネルギーフィルターを備えると、エネルギーを固定した X 線を照射し、特定の運動エネルギーをもつ光電子により画像化することによっても表面の化学マッピングが出来る。これは光電子のエネルギーを分析して化学種を決定する ESCA とその 2 次元イメージを得る PEEM を合体させたものである。確かなことを述べるためには X-PEEM による観察結果を待たなければならないが、今のところ、当試料では TiO_2 ナノ粒子は母剤に一樣に分散しているのではなく、 $10\ \mu\text{m}$ 程度に凝集して存在しているものと推論している。X-PEEM と考える。具体的に化学結合状態を測定した例を以下に述べる。X 線吸収スペクトルの吸収端近傍を XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼び、内殻準位から空準位への吸収による微細構造が現れる。これらの構造を解析することにより、物質中の特定元素の電子状態、局所構造、化学状態に関する情報を得ることが出来る。本研究では、平均粒径 20nm の TiO_2 を高分子中に分散 (10 体積%) させてスピコートした薄膜試料 (試料 A) と平均粒径 10nm のアナターゼ型 TiO_2 をデシルホスホン酸修飾した粉末試料 (試料 B) について、Ti $K\alpha$ 蛍光 X 線収量法を用いた Ti K 吸収端 XANES 測定によりナノ粒子の分散状態の評価を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL-27B において、日本原子力開発機構の蛍光 X 線検出器を使用した¹⁾。また、比較のためにアナターゼ型 TiO_2 粉末試料の測定も合わせて行った。これらの結果を図 2.4.4.1-4 に示す。試料 A はアナターゼ型 TiO_2 に特徴的な $\sim 4983\text{eV}$ に鋭いピークをもち、Ti-O-Ti ネットワーク結合の存在を示唆した。一方、試料 B は構造の歪みによる $\sim 4983\text{eV}$ のピーク強度の減少と広がり呈し、アナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子に似たスペクトル形状を示した。また、 $\sim 4975\text{eV}$ のピークは、粒径が小さくなると減少することが報告されており、試料 B ではこのピークが残っていることから、数 nm よりは大きな粒径で分散している可能性を示唆した。 $4960\text{-}4973\text{eV}$ のスペクトル形状もアナターゼ型 TiO_2 とは異なっており、アモルファス構造も混ざっていると考えられる。アモルファス構造の場合 $\sim 4975\text{eV}$ のピークが消失することから、試料 B はアナターゼ型ナノ粒子であるが表面がアモルファス化されていると推察される。一般に、無機粒子である TiO_2 は 1 次粒径が数 10nm であっても、市販品の乾燥処理された粉末においては、数 μm の凝集粒子になっていることが知られており、試料 A ではこれを支持する結果となった。また、有機修飾された試料 B ではナノ粒子の分散が確認できた。

以上の手法を励起光源として X 線を用いることで、元素ごとに内殻電子の励起エネルギーが異なることを利用し、PEEM に適用することにより元素分布のマッピングをすることができ、ミクロ階層での化学結合状態 分布計測を可能となる。放射光のようにエネルギー可変な X 線光源であれば、X 線エネルギーを特定元素の吸収端付近に合わせることで、その元素から放出する光電子のイメージングが行え、その元素の存在する領域が明るく現れ、元素の分布を知ることが出来る。また、元素マッピングのみではなく、化学シフトによる吸収端のずれから化学状態分析も可能である。

2. 4. 4. 2 三次元計測の実現

2. 4. 4. 2. 1 イオンビームによる表面加工

イオンビームを用いた分析法の一つである二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) では、試料表面にイオンビームを照射し、その衝撃で発生する二次イオンを質量分析することにより、試料構成元素、組成、化学構造の同定ならびに濃度測定を行う分析法である。スパッタリング現象を用

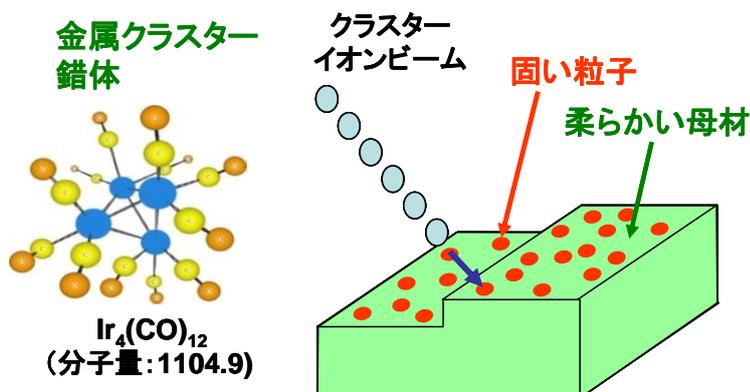


図 2. 4. 4. 2-1 クラスターイオンによる無機粒子有機材料の同時・均質除去技術。

いるため、表面および深さ方向も含めた 3 次元の情報が高感度 (ppm~ppb) で可能であり、有機材料ならびに無機材料の表面分析や深さ方向分析等において非常に有力な分析手法である。しかしながら、通常、SIMS の一次イオンビームに用いられる Cs^+ や O_2^+ などのイオンビームでは、超ハイブリッド材料で予想される二次イオン生成効率の低い材料の均質スパッタ、ひいては高感度分析や高精度な深さ方向濃度分析を実現することは難しい。この問題を解決する方法の一つは、多数の原子から構成されるクラスターイオンビームを SIMS 用一次イオンビームとして用いることである。クラスターイオンは試料表面に衝突すると分裂し、その運動エネルギーはクラスターを構成していた各原子に分配されるため各原子あたりの衝突エネルギーは大幅に小さくなり、高いスパッタ効率を維持した均質なスパッタが可能となり、その結果、低ダメージな高精度かつ高感度の SIMS 分析が可能となる。従って、このイオンビームを用いることにより、試料表面の原子層レベルの均一なスパッタが可能となるため、PEEM をはじめとする表面分析手法の際の表面処理や深さ方向分析の有力なツールとなることが期待される。

産総研では、応用例のある Au_3^+ や C_{60}^+ よりも分子量が大きいながらも安定で、化合物群をなし種類の豊富な「金属クラスター錯体」という巨大分子を用いた新しいタイプの小型イオン源を提案し、開発を行ってきた。本研究課題では、図 2. 4. 4. 2-1 に示すように、この金属クラスター錯体イオンのスパッタ特性を活かして、SIMS を無機・有機超ハイブリッド材料の構造計測に適用すべく、イオンビーム源の改良や、無機材料、有機材料の均質表面スパッタにおける金属クラスター錯体イオンビームの優位性を示した。

i) 金属クラスター錯体イオンビームの先鋭化

SIMS 分析における面分解能は、一次イオンビーム径の大きさによって制限される。従って、面分解能を向上させるためにはイオンビーム径の縮小が必要となる。そこで、金属クラスター錯体イオン源を改造し、ワーキング距離を電子レンズの焦点付近まで

延長することにより、イオンビーム径の縮小を試みた。図 2.4.4.2-2 に、改造前と改造後のイオンビームのプロファイルを示す。図から明らかなように、改造前のイオンビームの半値幅はであった改造によりイオンビームの半値幅は約 $450\ \mu\text{m}$ から約 $150\ \mu\text{m}$ に縮小され、イオンビームが先鋭化されたことがわかる。

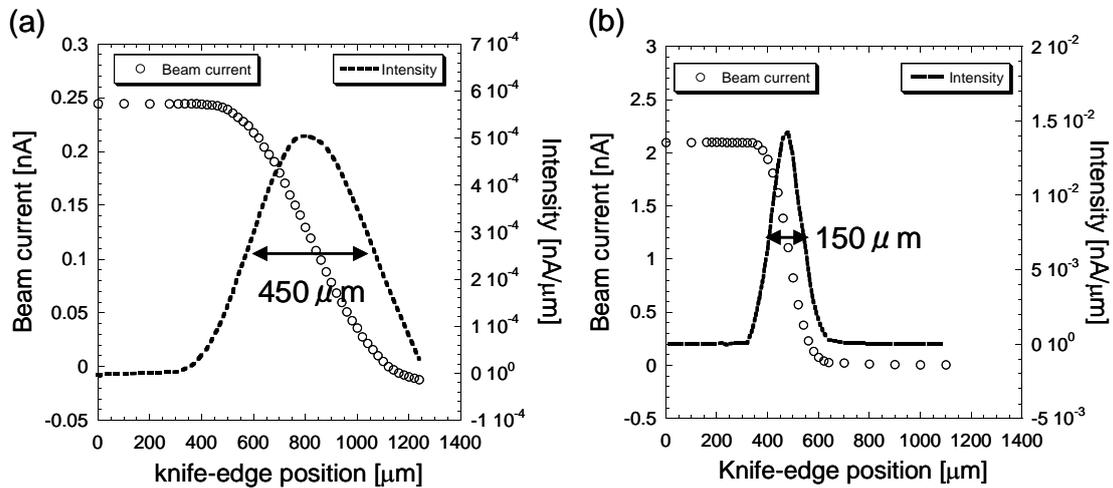


図 2.4.4.2-2 金属クラスター錯体イオン源の (a) 改造前と (b) 改造後のイオンビームのプロファイル。

ii) クラスターイオンによる均質表面除去

改造後の金属クラスター錯体イオン源を既存の SIMS 装置（四重極質量分析器付き）に設置し、無機材料の SIMS 深さ方向濃度分析を実施した。分析試料としては、ホウ素の単原子層を深さ方向に 8 層有するシリコン基板を用いた。図 2.4.4.2-3 に分析試料の概念図と SIMS 分析により得られた深さ方向濃度プロファイルの例を示す。SIMS 分析における各種条件（イオンビームの入射エネルギーや入射角度等）を最適化することにより、ビームエネルギー 5keV ・入射角度 45° という分析条件において、均質な表面ス

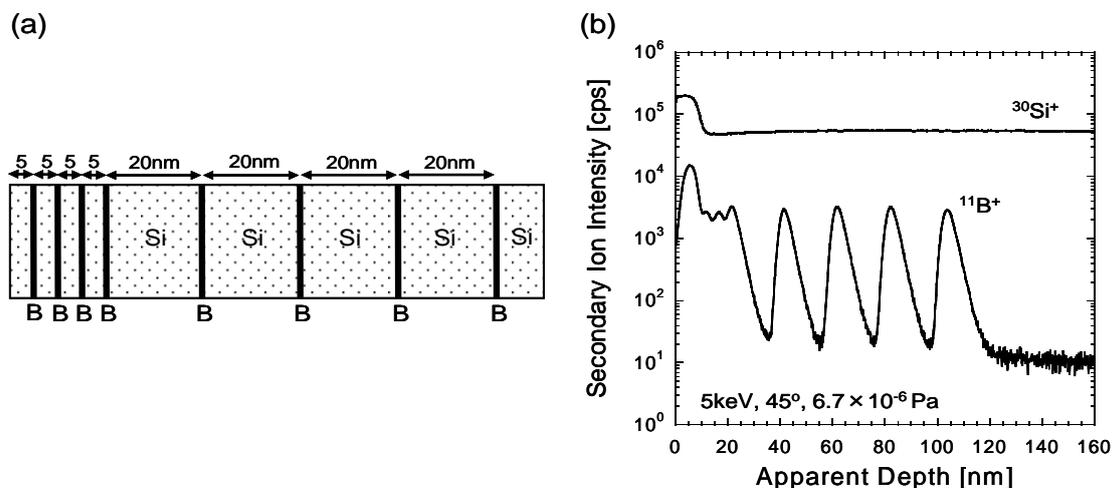


図 2.4.4.2-3 (a)分析試料の断面図。(b)深さ方向の濃度プロファイルの例。パッタが実現し、高い精度の深さ分解能（1nm 未満）が得られることが確認できた。

iii) 有機材料の均質表面加工

金属クラスター錯体イオンビームの有機物に対する有用性も明らかにするため、有機材料に対する SIMS 分析も行った。SIMS 実験では、シリコン基板上に作成した有機物 (poly(methyl methacrylate) : ポリメチルメタクリレート) の極薄膜を分析試料として用いた。本実験では、ポリメチルメタクリレートを厚さ約 5 nm に極薄膜化することで、チャージアップの問題を抑制した。具体的には、トルエンで希釈した 0.1% のポリメチルメタクリレート溶液をシリコン基板上に滴下し、スピンコート法 (5,000 rpm、120 秒) により薄膜化させた。作成した薄膜試料は、90°C で 5 分間乾燥させ、SIMS 分析に用いた。なお、乾燥後の薄膜試料をエリプソメーターで測定し、膜厚が約 5 nm であることを確認している。SIMS 分析では、金属クラスター錯体イオンビームの入射角は 45° とし、ビームエネルギーをパラメータとして、分析試料から放出される二次イオンのマススペクトルを調べた。図 2.4.4.2-4~図 2.4.4.2-6 は SIMS 分析によって得られたポリメチルメタクリレートのマススペクトルの結果である。

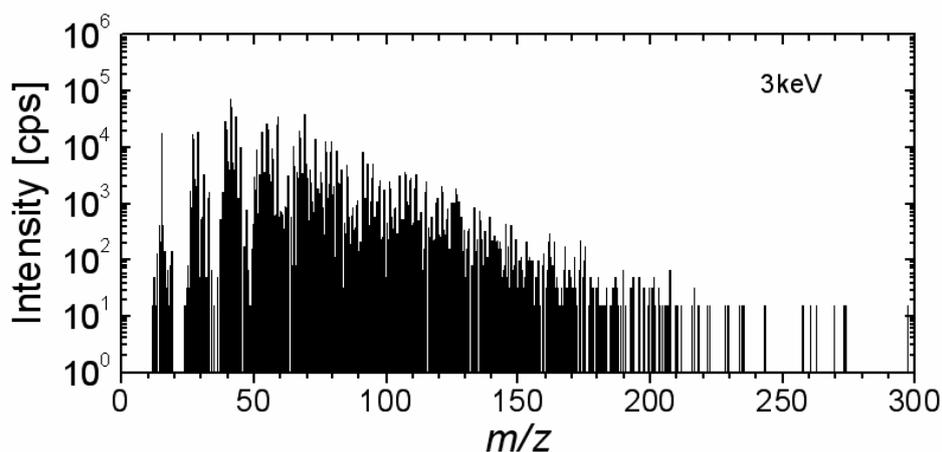


図 2.4.4.2-4 金属クラスター錯体イオンビームを 3keV
で照射した場合のマススペクトル

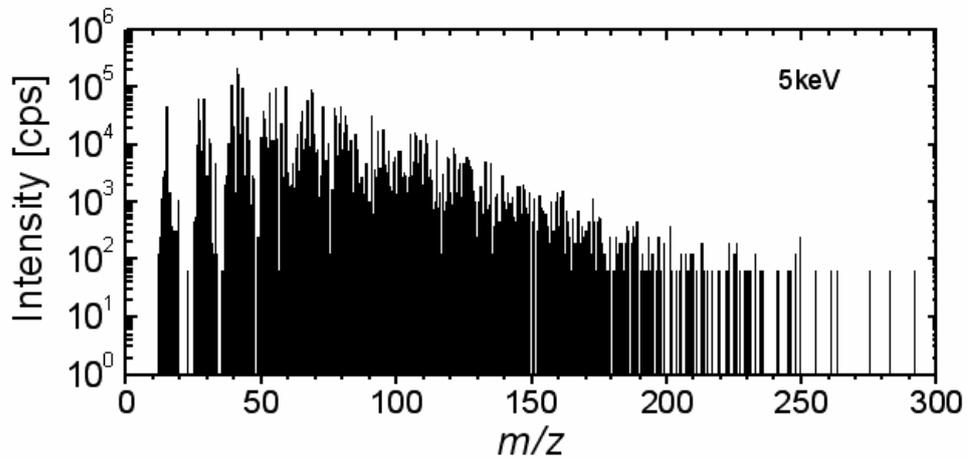


図 2.4.4.2-5 金属クラスター錯体イオンビームを 5keV で照射した場合のマススペクトル。

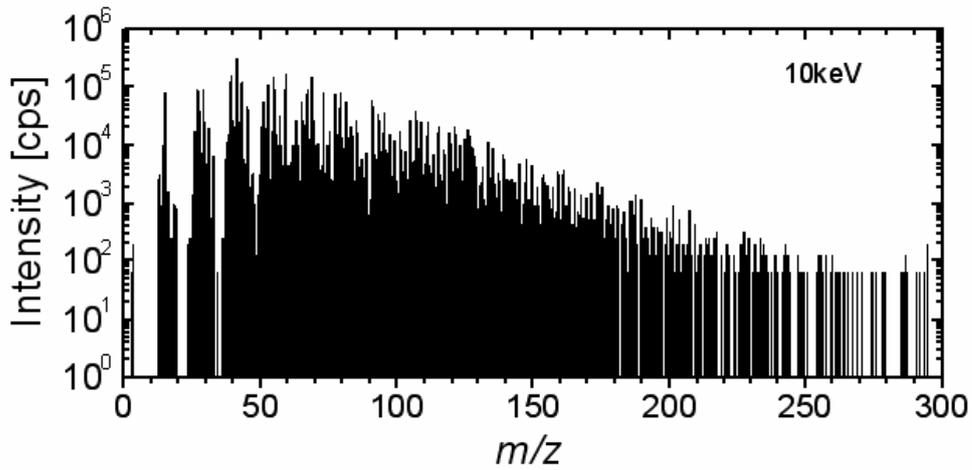


図 2.4.4.2-6 金属クラスター錯体イオンビームを 10keV で照射した場合のマススペクトル。

本試料は $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{C}-$ をユニットとする高分子であり、低侵襲なイオンビームスパッタによっても、無数のピークが生じるが、入射イオンビームのエネルギー上昇に伴い、得られる二次イオン強度が増大することや高質量 (m/z) 域の二次イオン強度が増大することがわかった。これらの結果は、厚さ 5 nm の極薄有機薄膜が均質にスパッタされたことを裏付けるものであり、有機物等の SIMS 分析においても、金属クラスター錯体イオンビームが適用可能であることが確かめられた。

以上のことから、本課題で開発した金属クラスター錯体イオンビームを用いると、無機材料と有機材料の両者に対して均一なスパッタ加工が実現可能なことが示されたので、PEEM 等の表面分析と組み合わせることにより、高精度な 3 次元分析への展開を進めることができる。

2. 4. 4. 2. 2 陽電子消滅法の三次元への拡張

本プロジェクトでは、超ハイブリッド試料に対応した $10\mu\text{m}$ 以上の深さの測定を可能にする専用ビームラインを開発する計画であるが、平成 20 年度までに専用ビームラインの整備を行うとともに、陽電子寿命測定で安定に測定できる範囲を拡張し、深さ $5\mu\text{m}$ 以上までの測定を可能にした。専用ビームラインの整備では、図 2. 4. 4. 2-7 の電子加速器から分岐して、陽電子コンバーターに至る部分（点線内）を中心に開発を進めた。

陽電子寿命測定の深さ方向の拡張は、高電圧印加部の改良により試料部に高電圧を安定に印加できるようにして、陽電子の試料への入射エネルギーを 25keV まで可変できるようにした。これによって、比重が $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ の場合、図 2. 4. 4. 2-8 に示すように陽電子の平均入射深さが $5\mu\text{m}$ 超までの陽電子の寿命測定が可能になった。また、試料の作成条件によっては、30nsec 程度の長い陽電子寿命を示す試料があることが分かってきた。通常 50nsec 程度の時間範囲で陽電子寿命スペクトルを測定しているが、これでは精度が不十分な場合があるため、スペクトルの時間範囲を 100nsec 以上に広げた

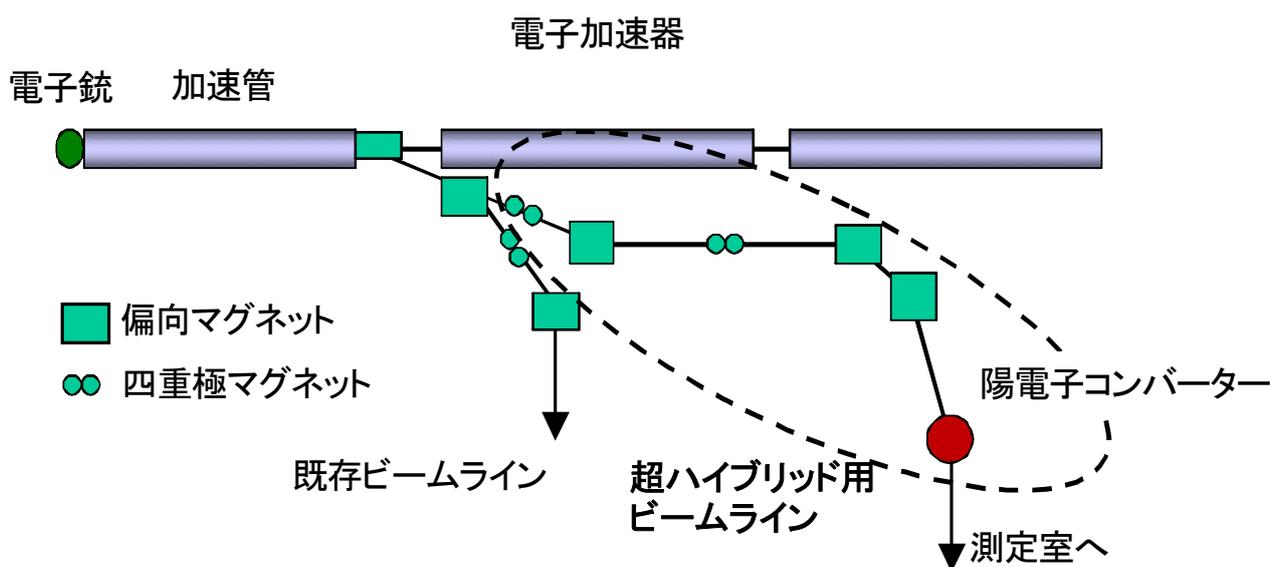


図 2. 4. 4. 2-7 超ハイブリッド専用ビームラインの概略図。

測定した場合と、通常の測定を行った場合の比較検討を行った。

2.4.5 統合解析手法の開発

超ハイブリッド材料では、マトリクス中におけるナノ粒子や空孔の分散・配向性や、組成、密度、化学状態の空間ゆらぎ（これらを不均質性と呼ぶ）が、巨視的には平均化され消失してしまう一方で、実際にはこれらが機能に大きく関わる場合があることが予想される。このような材料の場合、単一スケールの局所的な測定に基づく平均的記述は機能の詳細を捉えることができないことから最適設計に不向きであり、異なるアプローチが必要となる。即ち、多階層の空間スケール・分解能で捉えた空間情報をもとに計測データ（例：ケミカルイメージデータ）を元に多角的に解析し、機能と不均質性との関係をミクロスケールからマクロスケールまで具体的に記述し全体像を把握することが必要且つ有効と考えられる。そのため本研究開発では、2.4.2項の技術開発から得られる空間情報をもとに異種多元的な計測データの統合および解析を行う。さらに、これらの結果の多変量解析を行って、材料機能と解析結果との相関関係を定量的な経験則として整理し、材料設計にフィードバックする方法およびその方法論（ここでは「材料機能インフォマティクス」と呼ぶ）を開発することにより、超ハイブリッド開発に資することを最終目標とする。

上記のような研究開発の端緒として、単一の空間スケール・分解能で捉えた空間情報をもとに計測データ（例：ケミカルイメージデータ）を解析し、空間ゆらぎの特性を具体的に記述する手法の開発に取り組んだ。ここではまず空間ゆらぎ特性のスケール依存性に着目し、その依存性により材料の特徴付けを行うことを試みることにした。

図2.4.5-1は集中研から提供された光学材料（TiO₂ハイブリッドポリマー薄膜）を、顕微ラマン分光装置を用いてマッピング測定（条件；対物レンズ倍率100倍；レーザー波長514nm；ステージの移動分解能x-y方向に0.5 μm；51x51=2601ポイント）し、測定点毎にスペクトル中のTiO₂/ポリマーのピーク強度比 x （組成比に相当）を与えてイメージングしたものである。これを基に、距離 h だけ離間した二点 \mathbf{r} と $\mathbf{r} + \mathbf{h}$ の間の x の差、 $z_h = x(\mathbf{r}) - x(\mathbf{r} + \mathbf{h})$ を確率変数とする空間ゆらぎの確率密度分布 $f(z_h)$ の分散 $\sigma_h^2 = \langle z_h^2 \rangle$ 、および（正規化）尖度 $\langle z_h^4 \rangle / \sigma_h^4 - 3$ の h 依存性を示した。（ここで $\langle y \rangle$ は y の期待値を意味し、異方性は無いものと仮定。）顕微ラマンの空間分解能はレーザー焦点径程度、実測半値幅見積もりで1 μm以下である（径100 μmの共焦点ピンホール使用）。分散は $h = 0$ でゼロ、十分大きな h で一定値を取る（ガウス分布を仮定した場合、2点間で空間相関が無くなる）ため、5 μm付近まで見られる変化は2 ~ 3 μm程度の特徴的な空間スケールを持つ何らかの構造が材料中に存在する可能性を

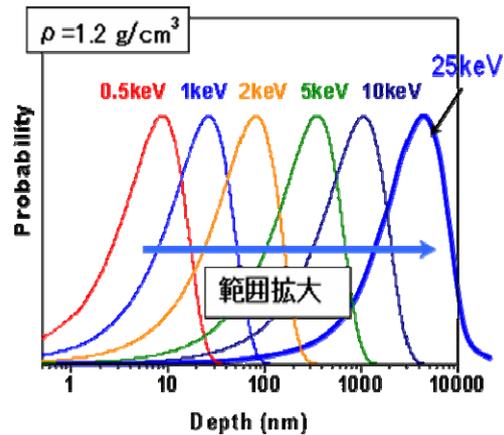


図 2.4.4.2-8 陽電子の入射分布。

示している。尖度の方はガウス性からのずれの定量的な尺度を与える。ゼロならばガウス分布、即ち測定値 x はランダム（無相関で独立）な事象であることを意味する。 h 依存性からは、実際には $18\mu\text{m}$ 程度まで強度分布にガウス性からのずれが存在し、分散で見積もられるよりも大きな空間スケールの空間相関があることを示唆している。（異方性など非定常な構造ゆらぎの存在等が原因と考えられる。）

次に、マッピングデータにおける信号強度の分布波形を高波数成分と低波数成分に分解する多重解像度分解（ウェーブレット変換）と、上記の二点間の信号強度差の二次（分散）および四次モーメント（尖度）の変化を調べる方法とを組み合わせる解析手法を提案し、モデル画像データを用いたテストを行った。図 2.4.5-2 に示すように、本手法により空間構造の特徴とそのゆらぎを同時記述することが可能になった。これにより、材料開発において要求される不均質性解析結果の具体的で詳細な意味づけが可能になると期待される。たとえば、あるマッピングデータの中から、混練条件など大きなスケールでの空間構造に影響する因子に支配されるゆらぎ成分を抽出することも可能になる。

前述のように、超ハイブリッド材料において機能発現機構を明らかにするためには、多階層での構造ゆらぎや化学状態のゆらぎを定量化し、材料の全体像を明らかにすることが必要になる。そのような場合、適用可能な測定手法が、十分な空間分解能や感度を持っているとは限らないことから、統計的な手法で情報を補うことが必要になる。

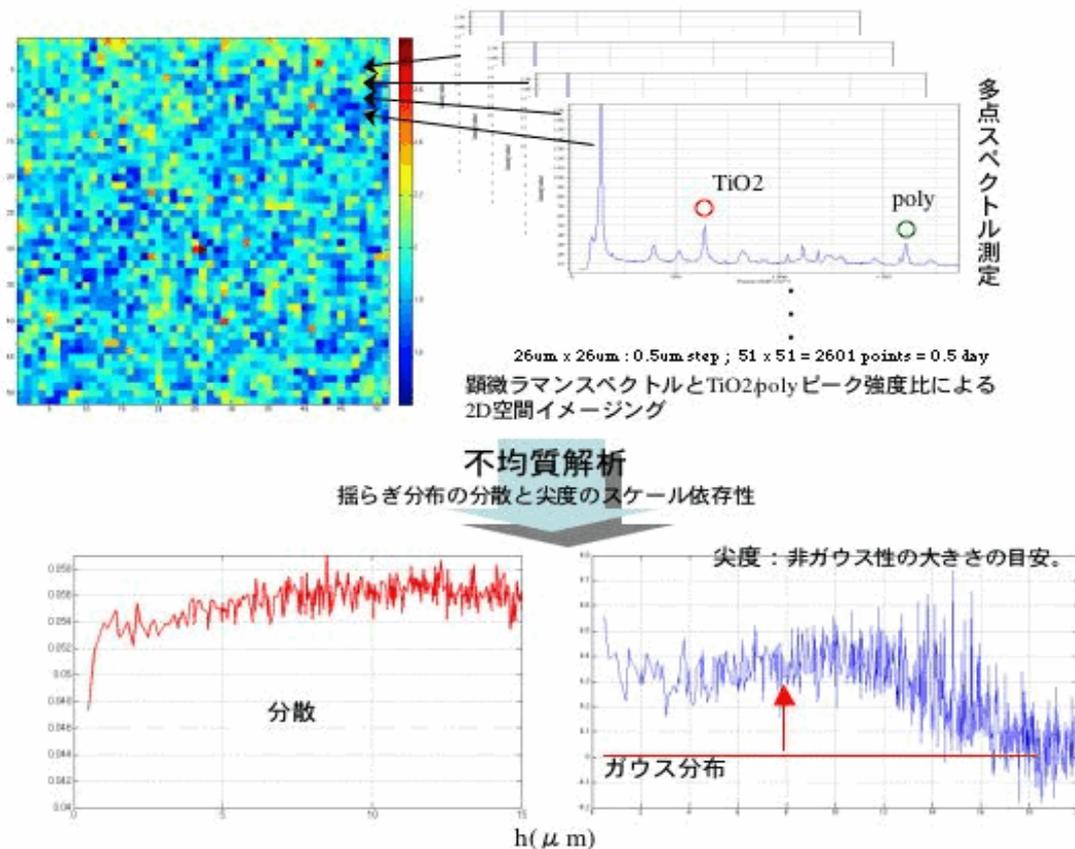


図 2.4.5-1 ラマンマッピングにおける空間相関の解析例。

位置情報を伴うデータの統計解析理論については、地下資源や水脈の分布推定に用いられる空間統計学・地球統計学がよく知られている。本研究開発ではこれらの考え方をを用いて、多階層での構造や化学状態のゆらぎを定量化する手法の開発に取り組むこととした。現在は光学材料（超臨界ジルコニアナノ粒子分散材）を例に地球統計学的

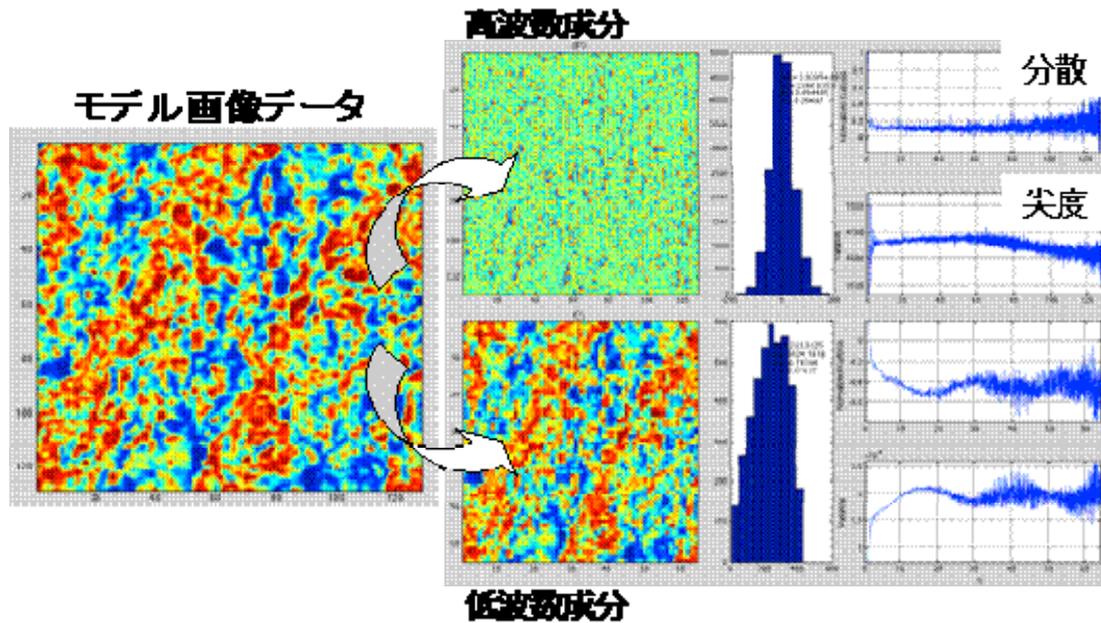


図2.4.5-2 画像データの多重解像度分解と、分解成分の分散および尖度。

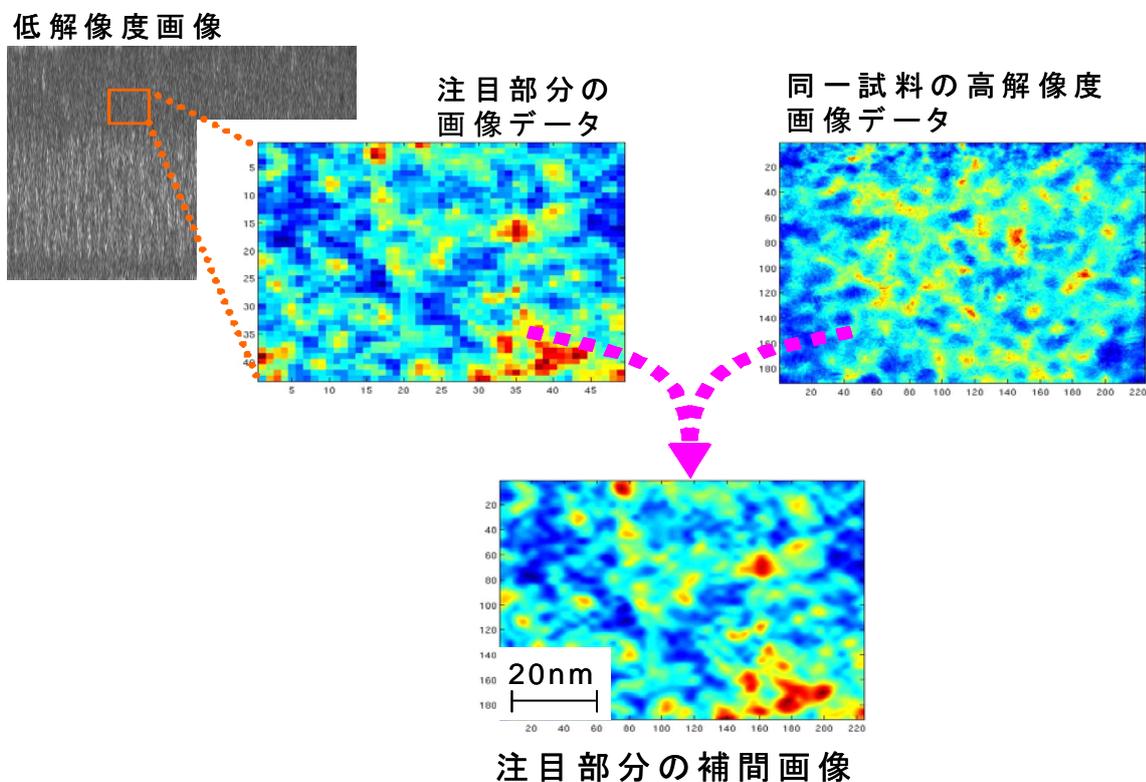


図 2.4.5-3 地球統計学的手法による画像補間。

なデータ内挿手法の適用を試みている。図2.4.5-3はTEM画像に適用した例で、低分解能画像の注目する部分について、同一試料の高分解能画像のデータの補間（内挿）を行ったものである。注目部分の画像データと高分解能画像データの双方において空間相関（バリオグラム）を求め、二つのバリオグラムの相関関係（クロスバリオグラム）を基に、補間画像を算出した。原理的には、この手法により俯瞰的なマッピングデータと局所的なマッピングデータを基に、それらの中間の階層のマッピングデータを推定することができる。

一方、上記のような研究開発には、種々の手法で測定された空間情報をともなうデータを効率よく格納し、測定条件と共に試料作成条件などの情報とを統合して操作性良く管理する計測・解析システム環境が不可欠である。一般に大量のデータを扱う場合には、いかにして効率よくデータを格納・管理するかということが重要となる。材料機能インフォマティクスにおいては、計測機器の設定条件や作動温度などの装置環境の変化、データ形式（数値、画像データ、位置情報、2・3次元測定など）の変更に対しても必要な情報を漏らすことなく効率よく自動的にデータを格納・管理することが必要になる。

これらの環境整備のため、まず既設の顕微ラマン分光装置（HORIBA Jobin Yvon社製HR-800）による計測－解析－解析結果のデータベースへの格納を自動で行うため、同装置の制御とデータ解析を行うWindows環境におけるソフトウェア（LabSpec5）をプログラム（VisualBasicScript）制御するためのスクリプト、TextImageMakerを独自開発した。これにより、図2.4.5-4に示すように、構内ネットワーク（LAN）を介して種々のデータを効率良く大容量ディスクストレージを装備したサーバ（Mac OSX）への保存を可能にすると共に、これらのデータをマルチプラットフォーム対応の商用データベースマネジメントソフトFileMakerSeverおよびFileMakerProで一元管理する環境整備を行った。

次に、測定に関するすべての情報を統一的にXMLデータとして管理するプログラムを開発し、各種測定データ採取から統計解析処理およびその結果の保存、参照まで一元的に

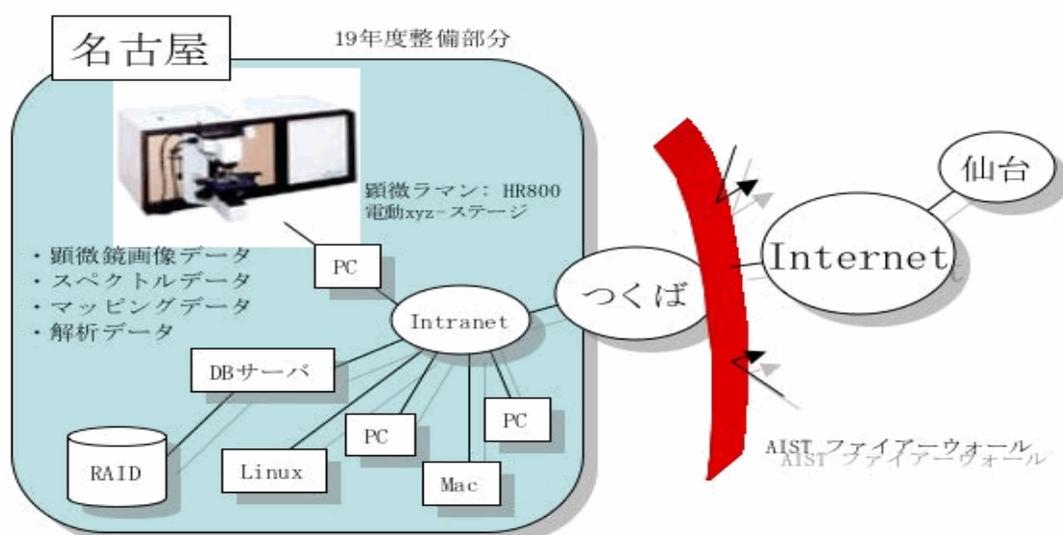


図 2.4.5-4 計測データの一元的管理環境の整備。

実行可能とする図 2.4.5-5 に示すようなシステム構築を行った。本システムを利用することによって、本プロジェクトにおいて導入した顕微ラマン装置用アタッチメントにより可能となった測定点数が最大3万を超えるような大量データの一括格納が可能となった。また、それだけではなく、各点のデータに空間位置情報等を付加したのち、スパイクノイズ除去などの必須のスペクトル前処理を行うとともに、マッピングデータを元にした各種不均質性解析までをシームレスに実行可能となった。しかも、それ

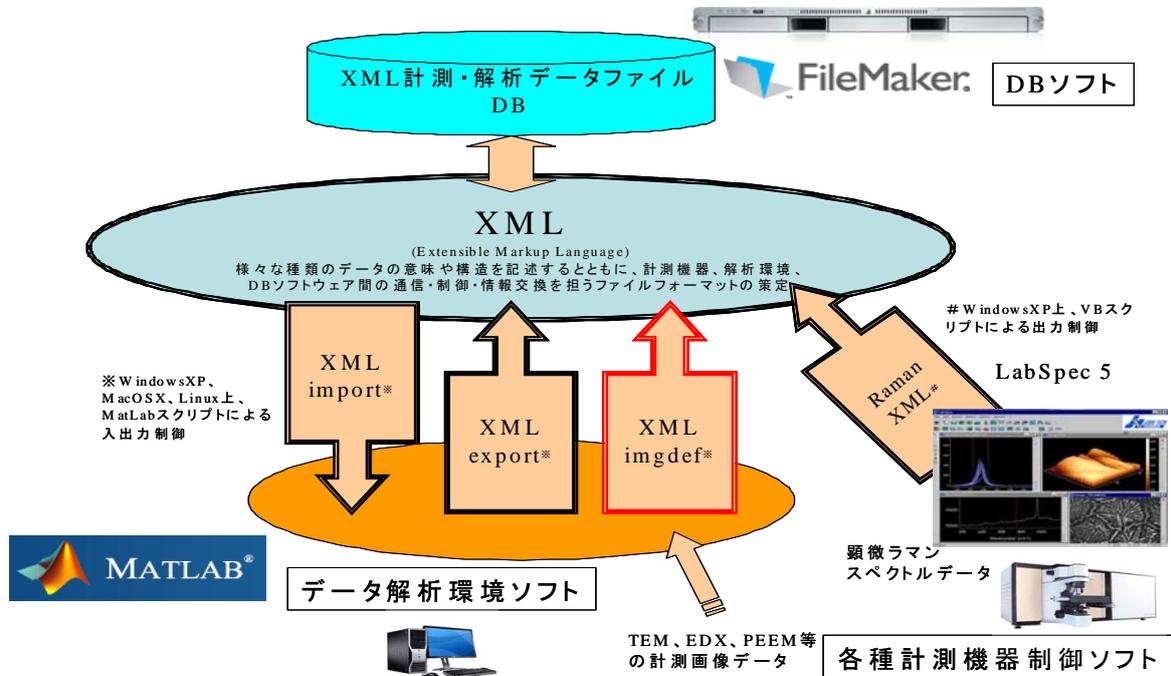


図 2.4.5-5 XML 環境におけるデータの一元的処理。

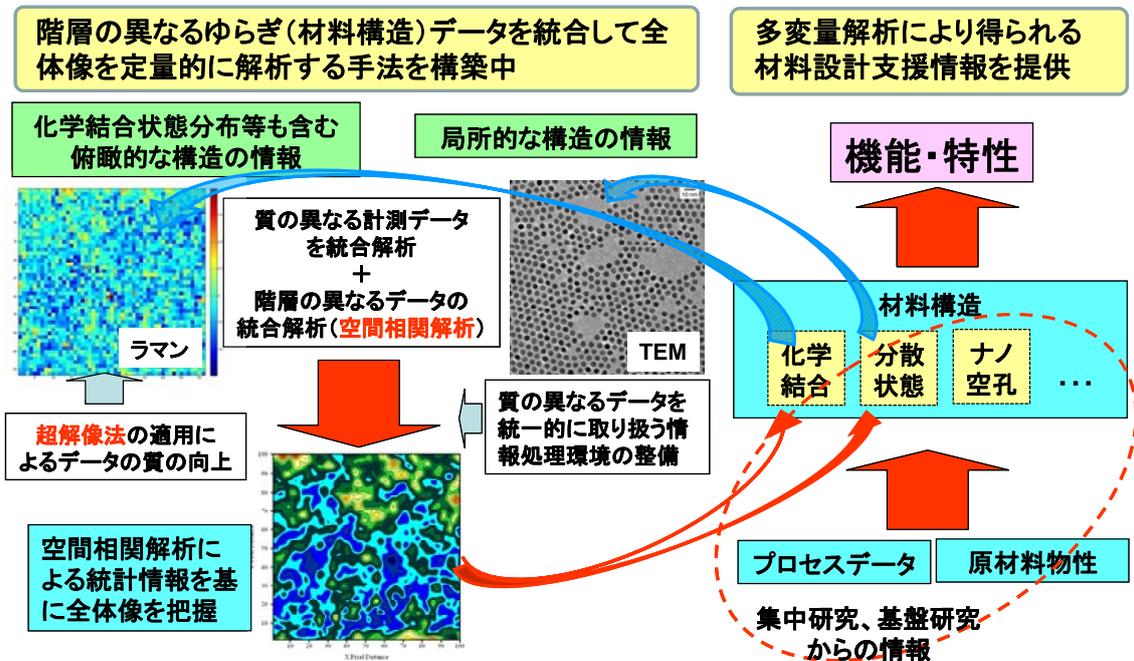


図 2.4.5-6 データの統合解析手法

らは特定のオペレーションシステムを必要としないマルチプラットフォーム環境で実現された。

今後は上記のような計測・解析システム環境の下で、図2.4.5-6に示すように、製造プロセス・原料に関する情報（原料特性、組成、製造プロセス条件等）と、地球統計学的解析により明らかとなる構造・化学結合状態のゆらぎや粒子分散状態に関する情報との間の関係を明らかにした上で、さらに材料機能との相関を明らかにするという二段階の多変量解析を行うことで、製造プロセス・原料に関する情報と機能とを直接的に結びつける予定である。これにより材料の設計を支援する情報の提供が可能になるものと期待できる。

2.4.6 技術動向調査と解析結果

2.4.6.1 調査事項及び方法

調査事項：

ナノ粒子製造技術に関して国内公開系特許文献による技術動向調査を行い、超臨界水熱合成法による有機修飾ナノ粒子の有機―無機ハイブリッド材料への応用技術についての分析を行う。

調査対象：

調査対象国：日本

調査期間：1993年1月～2009年4月

検索対象文献：特許文献（公開、公表、再公表）

検索テキスト：要約＋特許請求の範囲（全請求項）

調査方法：

調査は、商用データベースのNRIサイバーパテントデスクを使用し、日本国公開系特許文献の検索で行った。検索対象期間は1993年1月の電子広報発行以降とした。ナノ粒子製造技術に関連する特許分類を調べ、キーワードとの複合検索により、分析対象となる母集団を抽出した。この抽出した母集団について、書誌的事項や法的ステータスなどの属性データをもとに統計解析による概要の把握を行った。さらに、各特許文献[要旨]および[特許請求の範囲]に含まれるキーワードを分析することにより、いくつかの技術要素を抽出し分類を行った。この分類による技術要素別のクロス分析やランキング分析を行った。

特許分類：

日本国特許情報へアクセスする場合に、国際特許分類（IPC）、ファイルインデックス（FI）、Fタームなどの特許分類記号を利用すると精度の高い調査が可能である。「液相での金属、金属酸化物、珪素化合物のナノ粒子製造技術および製造装置」の観点から特許文献へアクセスするための特許分類の抽出を行った。

IPCの抽出：

IPCは、国際的に統一的に用いられている特許文献の技術内容による分類である。集中研より提示のあった参考文献に付与されているIPC、および独立行政法人工業所有権情報・研修館（INPI）から提供されているパテントマップガイダンス、平成17年度特許流通支援チャート「ナノ粒子製造技術」（2006年3月）を利用し、表

表 2.4.6.1-1 ナノ粒子製造技術に関する I P C。

I P C	内容
B01J 2/00	物質の造粒プロセスまたは装置一般
B01J 3/00	物質の化学的または物理的変化を生じさせるため低圧または高圧を利用するプロセス；そのための装置
B01J 13/00	コロイド化学，例．他に分類されないコロイド状物質またはそれらの溶液の生成；マイクロカプセルまたはマイクロバルーンの製造
B01J 19/00	化学的，物理的，または物理化学的プロセス一般；それらに関連した装置
B22F 9/00	金属質粉またはその懸濁液の製造
B82B 1/00	ナノ構造物
B82B 3/00	ナノ構造物の製造または処理
C01B 13/00	酸素；オゾン；酸化物または水酸化物一般
C01B 33/00	けい素；その化合物

表 2.4.6.1-2 ナノ粒子製造技術に関する F I。

F I	内容
B01J 2/00@A	物質の造粒プロセスまたは装置一般
B01J 2/00@B	粒状物のコーティング
B01J 2/10@A	液中での攪拌による造粒
B01J 3/00	物質の化学的または物理的変化を生じさせるため低圧または高圧を利用するプロセス；そのための装置
B01J 13/00	コロイド化学
B01J 19/00	化学的，物理的，または物理化学的プロセス一般；それらに関連した装置
B22F 9/00	金属質粉またはその懸濁液の製造
B82B 1/00	ナノ構造物
B82B 3/00	ナノ構造物の製造または処理
C01B 13/00	酸素；オゾン；酸化物または水酸化物一般
C01B 33/00	けい素；その化合物

2.4.6.1-1 に示すように I P C をリストアップした。

F I の抽出：

F I は、日本国特許庁が審査官のファイル構成をもとに作成して分類であって、I P C をさらに細かく展開したものである。I P C と同様に、集中研より提示のあった表参考文献に付与されている F I、およびパテントマップガイダンス、平成 17 年度特許流通支援チャート「ナノ粒子製造技術」（2006 年 3 月）を利用し、表 2.4.6.1-2 に示すように F I をリストアップした。

F タームの抽出：

F タームは、特許庁が作成する詳細な分類データで、対応する F I に属する技術分野を、その技術分野を、目的・用途・構造・機能等、その技術内容や応用分野について多観的かつ横断的に細かく展開したものである。集中研より提示のあった参考文献に付与されている F ターム、およびパテントマップガイダンス、平成 17 年度特許流通支

表 2.4.6.1-3 ナノ粒子製造技術に関するFターム。

テーマコード	対応するF I	Fターム	内容
4G004	B01J2/00-2/30		造粒
		AA00	物質の造粒プロセスまたは装置一般
		AA01	・微粒子の製造
4G042	C0B13/00-13/36		酸素；オゾン；酸化物一般
		DA00	酸化物または水酸化物の製造（構成元素）
		DB00	酸化物または水酸化物の製造（製法、処理法）
		DC00	酸化物または水酸化物の製造（用途、有用性）
		DD00	酸化物または水酸化物の製造（形状、構造）
4G065	B01J13/00-13/00@Z		コロイド化学
		BB01	・液態（液体、溶液）
		BB03	・・粒状物、粉体
		CA11	・・サスペンション（分散物、懸濁液）
		CA21	・・粒状物、粉体
4G075	B01J10/00-12/02@Z;14/00-19/32		物理的、化学的プロセスおよび装置
		AA27	・・・微粒子の製造、処理
		CA02	・・加熱
		CA65	・・特殊な圧力（超高压等）の採用
4K017	B22F9/00-9/30@Z		金属質粉又は懸濁液の製造
		AA08	・懸濁液
		CA08	・超微粉
4K018	B22F1/00-8/00; C22C1/04-1/05@Z;33/02-33/12, 103@Z		粉末冶金
		BB04	・粒径、粒度分布が特定されているもの
		BB05	・・超微粒子
4G072	C01B33/00-33/193		珪素及び珪素化合物

援チャート「ナノ粒子製造技術」（2006年3月）を利用し、表 2.4.6.1-3 に示すように Fタームをリストアップした。

2.4.6.2 検索結果

予備検索（キーワード検索）：

まず、予備検索としてナノ粒子をキーワードとして検索を行った。ナノ粒子の異表記を考慮し、以下に示す検索式で、要約および特許請求の範囲を対象に検索を行ったところ、60,392 件がヒットした。

S1 = (微粒子+ナノ粒子+微粉体+ナノパーティクル+ナノパーチクル+
ナノパーチカル+ナノパーティカル) 60,392 件

特許分類による検索：

各特許分類による文献集合は以下の通りとなった。

I P C

S2=B01J2/+ B01J3/+ B01J13/+ B01J19/+ B22F9/+ B82B1/+ B82B3/+
C01B13/+ C01B33/ 38,389 件

F I

S3=B01J2/+ B01J3/+ B01J13/+ B01J19/+ B22F9/+ B82B1/+ B82B3/+
C01B13/+ C01B33/ 37,178 件

F ターム

S4=4G004-AA00+4G004-AA01+4G042-DA00+4G042-DB00+4G042-DC00+
4G042-DD00+4G042-DE00+4G065-BB01+4G065-BB03+4G065-CA11+
4G065-CA21+4G075-AA27+4G075-CA02+4G075-CA65+4K017-AA08+
4K017-CA08+4K018-BB04+4K018-BB05+4G072-DD07 10,347 件

2.4.6.3 分析対象母集団の抽出

F I は I P C を更に細かく展開したものである。あまり技術分野を限定してしまうことなく網羅的に文献を抽出するためにメイングループまでの利用とした。したがって、I P C と F I による抽出文献集合はほぼ共通していると考えられるので、それらの和集合 (S2+S3) を取り、それに F タームによる抽出文献集合 S4 さらにキーワード検索による集合 S1 の積集合を取ったところ 1,596 件となった。

S5=(S2+S3)*S4*S1 1,596 件

集合 S5 の 1,596 件には、目的とするナノ粒子製造技術に関する特許文献が網羅的に含まれていると考えられるので、これを母集団として分析を行うこととする。

2.4.6.4 特許文献の分析

2.4.6.4.1 母集団の出願件数の推移

ナノ粒子製造技術に関する母集団の出願件数の推移を図 2.4.6.4-1 に示す。日本国特許の場合出願から 1 年 6 ヶ月で公開となる。1993 年 1 月～2009 年 4 月の期間に公開された特許文献を対象としているため、1990 年～2007 年の出願分が反映されていると考えられる。1993 年に一度ピークを示し、2000 年以降急激に出願件数が増加し 2005 年に最大となり、それ以降は減少を示している。また、図 2.4.6.4-2 は法的ステータス別件数の推移、図 2.4.6.4-3 は出願件数に対する審査請求および登録件数の比率の推移を示す。審査請求は出願日から 3 年以内に行われ、実態審査は審査請求から 2 年ほどで行われているので、出願から 5 年程度で査定が決まると考えられる。よって審査請求件数は 2004 年以前、登録件数は 2002 年以前でほぼ実態を反映していると考えられる。審査請求の比率は期間を通してほぼ 70%程度で横ばいである。登録比率は 1997 年以前で 50%程度であったが、それ以降漸減を示し 2003 年頃には 20%程度となっている。近年この分野における登録が難しくなっていることから、技術的に成熟期に入っていることが窺える。

2.4.6.4.2 主要出願人の出願状況

図 2.4.6.4-4 は出願件数上位 1 位～20 位までの主要出願人の出願件数の推移である。1 位、2 位を産業技術総合研究所および科学技術振興機構の公的機関が占め、調査期間中ほぼ一定して毎年出願がなされていることから、ナノ粒子製造について 15 年以上前

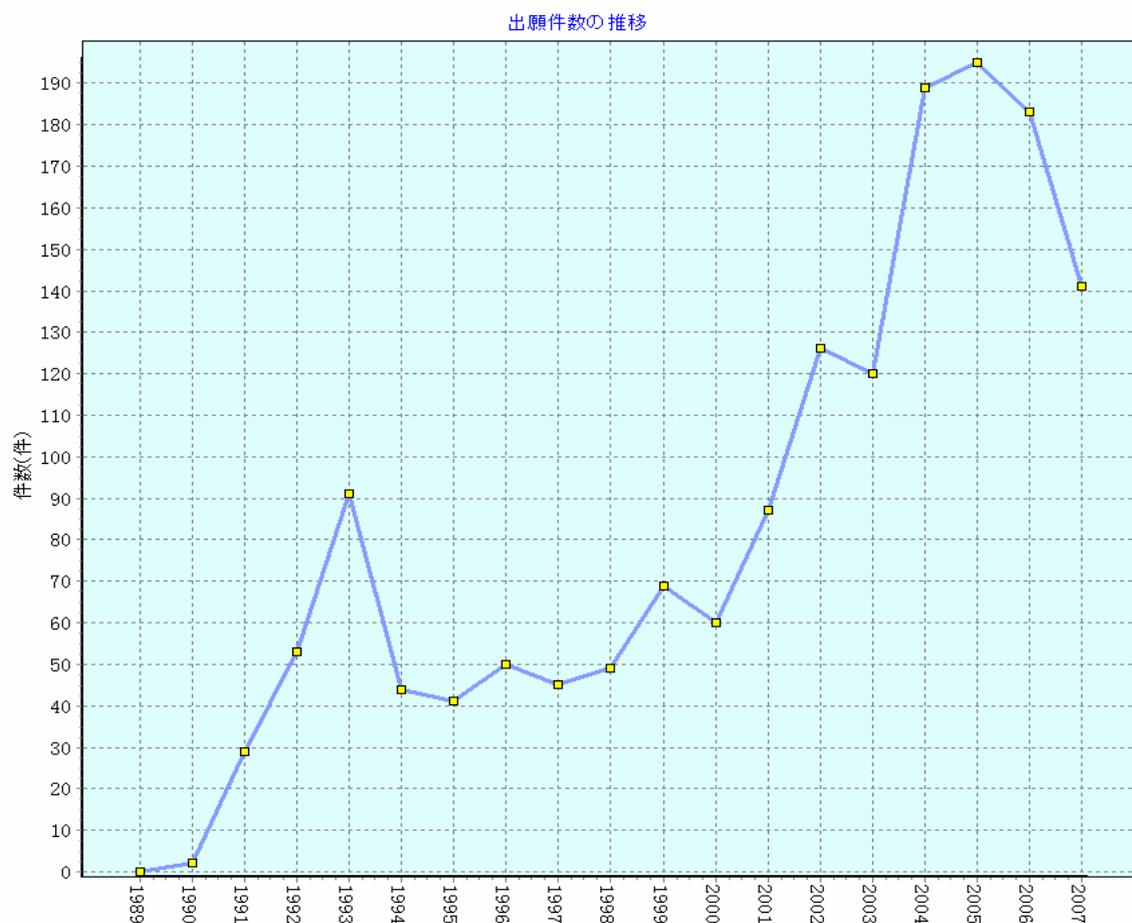


図 2.4.6.4-1 出願件数の推移。

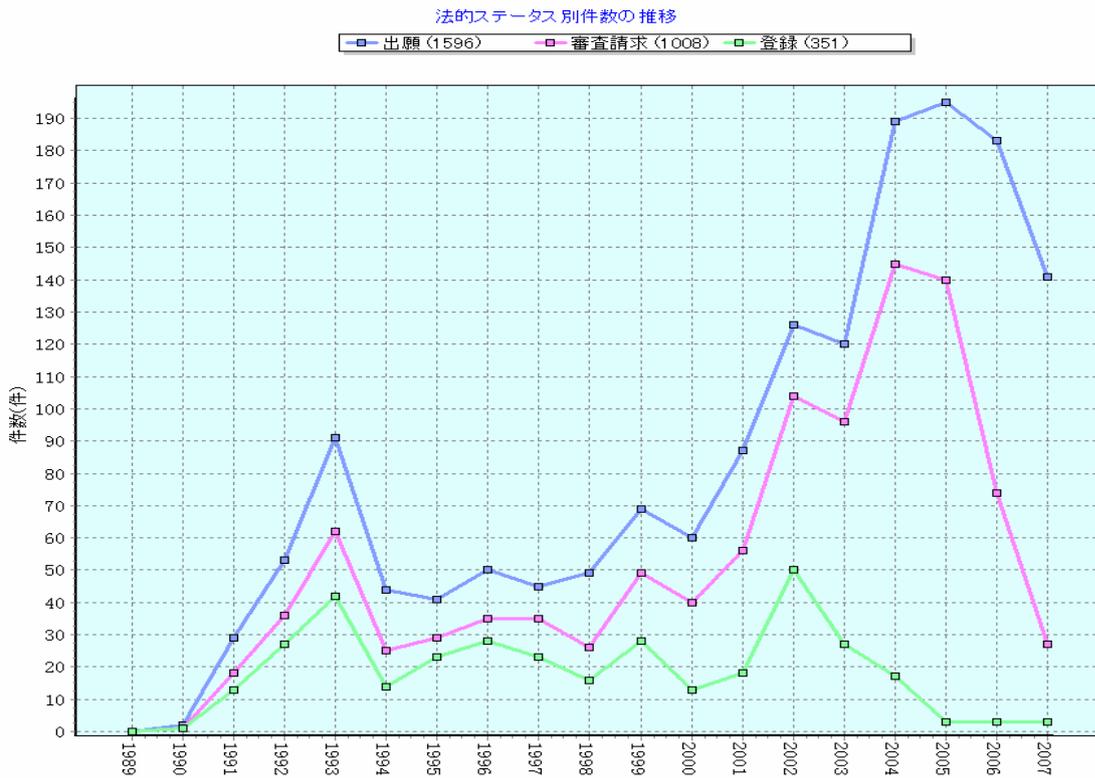


図 2.4.6.4-2 法的ステータス別出願件数の推移。

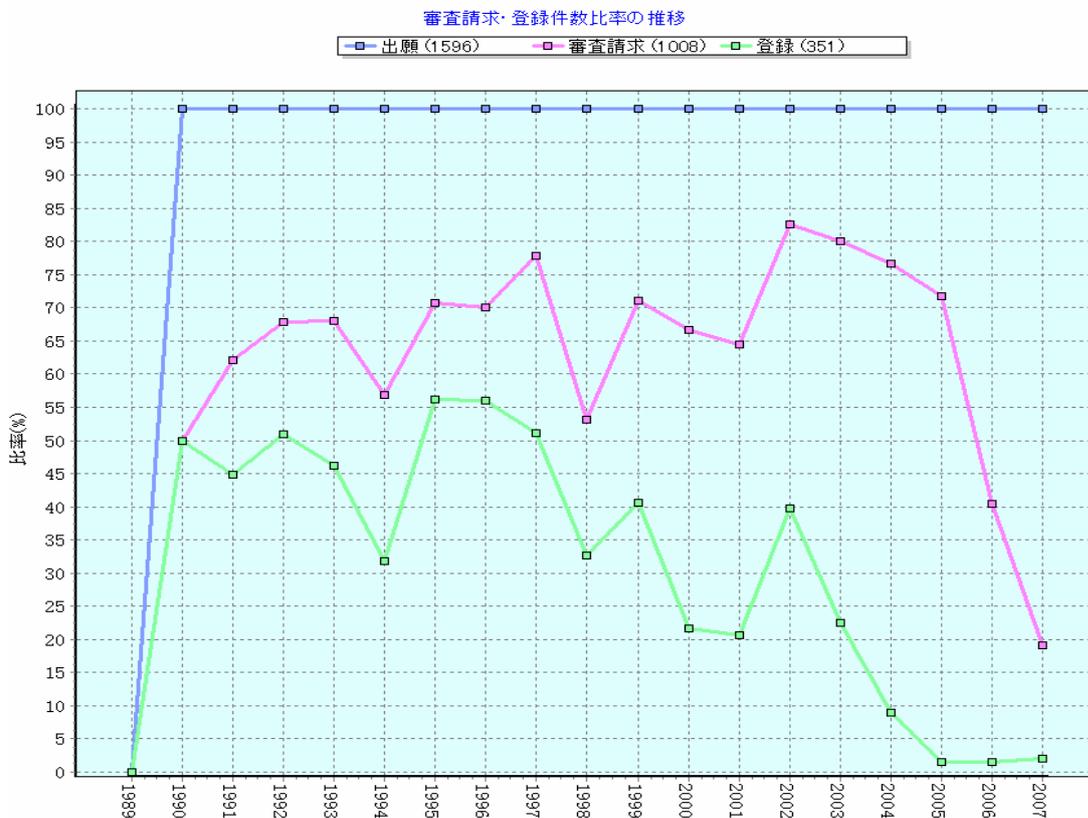


図 2.4.6.4-3 出願件数に対する審査請求および登録件数の比率の推移。

表 2.4.6.4-1 技術要素の抽出条件。

技術要素	件数	含まれる単語または係り受け
加熱還流重合	69	重合+還流
加水分解	51	加水分解
ゾルーゲル	70	ゾル+ゲル
液相還元法	142	コロイド+還元法
超臨界	46	超臨界+水熱+亜臨界
液中分散法	48	エマルジョン+ミセル
表面改質	184	(表面-被覆)+(表面-処理)+(表面-修飾)+(表面-改質)+(表面-コーティング)+(修飾-微粒子)+(コーティング-形成)+(コーティング-微粒子)+(ナノ粒子-改質)+(ナノ粒子-修飾)

から継続して研究が行われていることが分かる。民間企業では日本触媒、触媒化成工業が期間中継続的に出願を行っており、2001年以降に富士フィルム、三ツ星ベルト、三菱マテリアル、東芝、リコー、住友大阪セメント、トヨタ自動車、三菱化学などの企業がこの分野での出願を増やしている。一方で三井化学、花王、日立製作所などは2000年以降出願が減少している。

2.4.6.4.3 主要出願人の被引用文献数

図 2.4.6.4-5 は出願件数上位 1 位～20 位までの主要出願人の被引用文献数を示す。被引用文献数は特許庁審査官による審査における引用数で、先行性や他社への阻害力を測る指標となる。産業技術総合研究所、科学技術振興機構、日本触媒、触媒化成工業など過去から継続して研究を行っている出願人で、比較的被引用文献数が多い出願があり、他社からの出願の阻害力がある重要特許を持っていると考えられる。

2.4.6.4.4 グルーピングによる技術要素別分析

母集団をいくつかの技術要素別にグルーピングを行った。独立行政法人工業所有権情報・研修館発行の平成 17 年度特許流通支援チャート「ナノ粒子製造技術」(2006 年 3 月)によると、作製される粒子が溶液分散系で得られるナノ粒子製造法として、液相還元法(陰極還元、その他還元反応を利用した方法、コロイド法)、水熱合成法(超臨界水熱合成)、ゾルーゲル法、加水分解法、加熱還流重合、液中分散法(ミセル法、エマルジョン法)などがある。また、重要な技術課題として粒子表面を改質、被覆、修飾などによる表面高機能化処理が挙げられている。そこで、これら技術要素に関するキーワードで抽出することにより、母集団のグルーピングを行った。また、表面改質技術に関しては、2つの単語同士の係り受け関係がある文章を含む文献を抽出する方法によりグルーピングを行った。技術要素抽出条件を表 2.6.4.4-1 に示す。

図 2.6.4.4-6 は各技術要素と出願件数上位 1 位～20 位までの主要出願人のクロス分

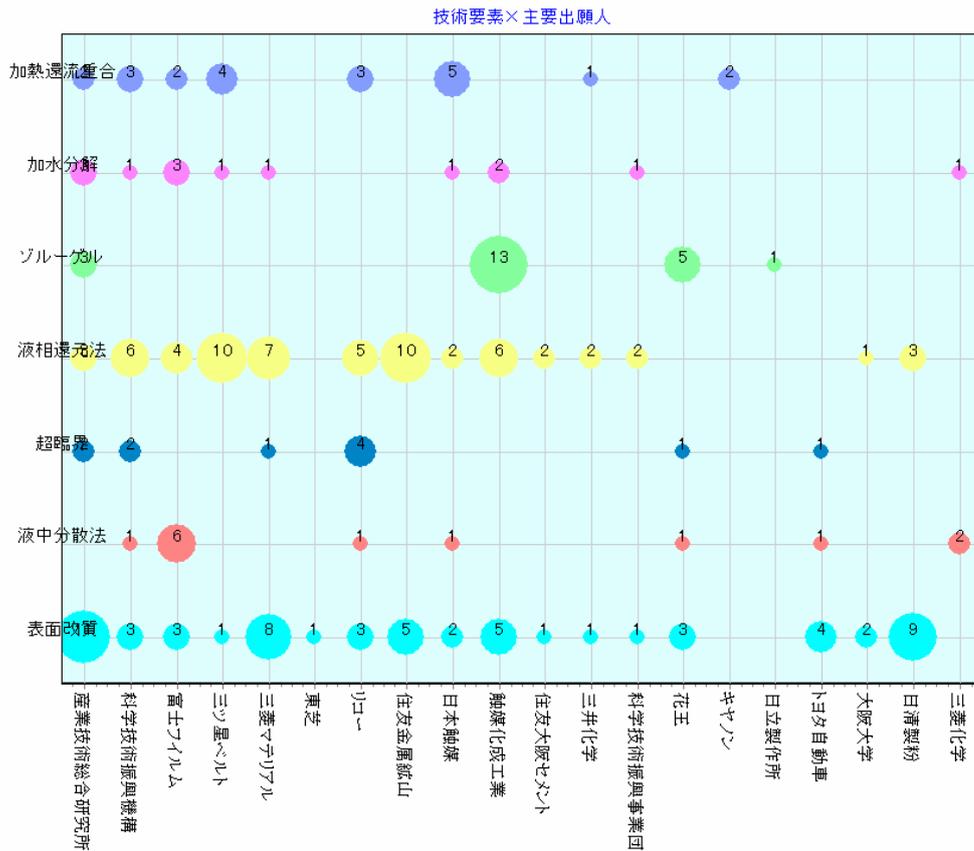


図 2.4.6.4-6 各技術要素と主要出願人のクロス分析。

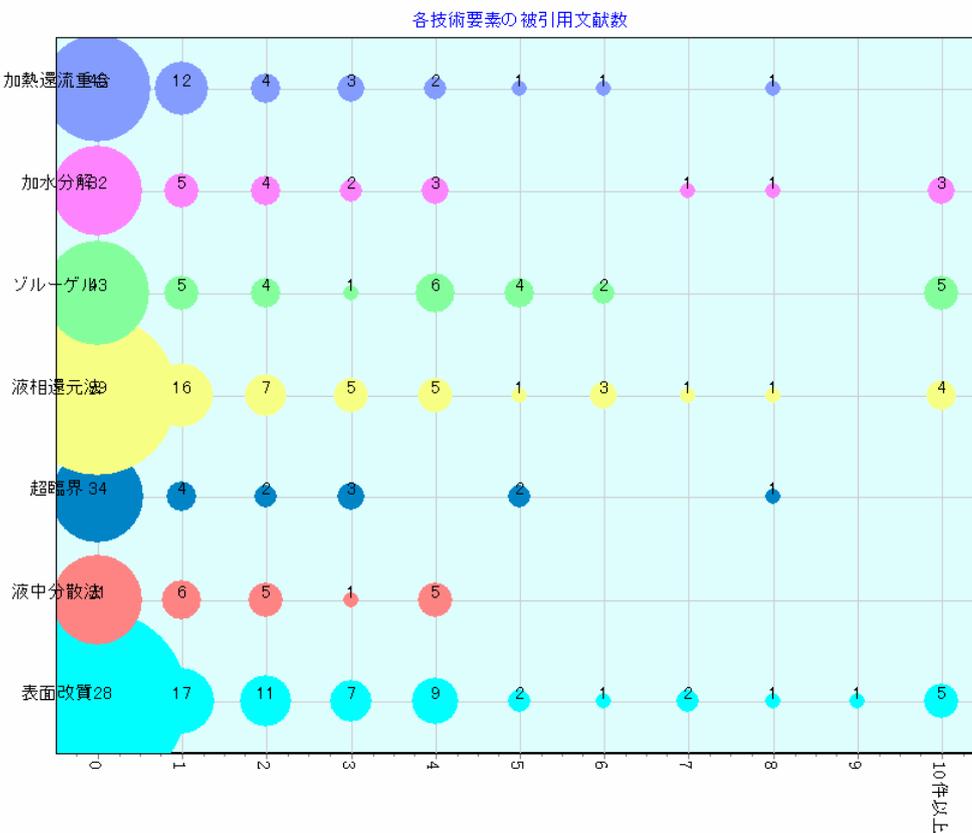


図 2.4.6.4-7 各技術要素別の被引用文献数。

析を示す。これにより各出願人がどの技術要素について取り組んでいるのかが分かる。産総研および J S T はほぼすべての技術課題に取り組んでいると考えられる。表面改質はいずれの出願人も取り組んでおり、粒子表面の高機能化処理がナノ粒子の応用のキーとなる技術課題であると考えられていることが窺える。

図 2.4.6.4-7 は各技術要素別の被引用文献数を示す。表面改質で被引用文献数が多い文献が見られることから重要課題として位置づけられる。製造方法としては加水分解法、ゾルーゲル法、液相還元法などで重要特許が比較的多いようである。

2.4.6.4.5 超臨界法に関する分析

図 2.4.6.4-6 より超臨界法に取り組んでいるのは上位 20 位まででは産総研、J S T、三菱マテリアル、リコー、花王、トヨタ自動車である。また超臨界法に関する特許文献は表 2.4.6.4-1 より 46 件ある。表 2.4.6.4-2 に超臨界法に関する 46 件の特許文献の一覧を示す。表 2.4.6.4-2 では、非引用文献数の他に閲覧請求数も加えた数を指標として順位をつけて示してある。閲覧請求数は他社からの注目度を測る指標で、被引用文献数と合わせることで特許文献の注目度を測る指標となる。表 2.4.6.4-2 では 4 位、5 位に特開 2005-193237「有機修飾微粒子」東北テクノアーチ、特開 2006-282503「有機修飾微粒子」東北テクノアーチがランキングされている。閲覧請求が 3 件あり他社からの関心を得ていると考えられる。図 2.4.6.4-8 は、技術要素×技術要素のクロス分析を示す。この分析により複合的技術課題に取り組んでいる文献を抽出することができる。例えば超臨界と表面改質がクロスする部分（青丸または水色丸）を見ると 6 件の特許文献がある。これは超臨界法によるナノ粒子形成と表面修飾を行っている文献を含んでいると考えられる。この 6 件の文献リストを表 2.4.6.4-3 に示す。前記東北テクノアーチの特許 2 件が含まれており、超臨界水熱合成法により表面有機修飾金属酸化物ナノ粒子としてオリジナリティの高いものと考えられる。

2.4.6.5 調査のまとめ

ナノ粒子製造技術に関連する特許分類の抽出、分析対象となる母集団の抽出を行った。抽出母集団について、グルーピングによる分析を行い、特に超臨界法によるナノ粒子製造技術、粒子表面改質技術について分析を行った。ナノ粒子製造技術については 2000 年以降急激に研究が盛んになってきたが、現在は技術的成熟期に入っており、その利用技術に研究のポイントがシフトしていると考えられる。ナノ粒子の表面改質技術は、いずれの出願人も活発に取り組んでおり、粒子表面の高機能化処理がナノ粒子の応用のキーポイントとなる技術課題であると考えられていることが窺え、近年はナノ粒子製造から利用技術へと技術課題がシフトしていると考えられる。有機修飾されたナノ粒子を利用した有機-無機ハイブリッド材料開発は現在重要な技術分野となっていると考えられる。ナノ粒子表面に強固な結合を介して有機基を結合させる技術は、特に重要な技術と考えられ、東北テクノアーチの特開 2005-193237「有機修飾微粒子」、特開 2006-282503「有機修飾微粒子」などは表 5 においても上位にランキングされ、超臨界法の中でも優れた特性が期待できる粒子合成法として注目を得ていると言える。

表 2.4.6.4-2 超臨界法に関する特許文献一覧。

順位	文献番号	出願日・ 国際出願日	名称	出願人	審査請求	査定種別	被引用文献数	閲覧請求数	被引用文献数 + 閲覧請求数
1	特開2002-210356	2001/10/10	複合化粒子の製造法	花王	有	登録	8	3	11
2	特開平10-151339	1996/11/22	連続水熱反応による微粒子製造用装置	山崎 伸道 エヌケーケー総合設計 ワイケイケイ	有	登録	5	0	5
3	特開2001-129389	1999/11/2	微粒子の製造方法及び膜の形成方法	大川原化工機	有	拒絶	5	0	5
4	特開2005-193237	2004/1/8	有機修飾微粒子	東北テクノアーチ	有	登録	0	3	3
5	特開2006-282503	2004/1/8	有機修飾微粒子	東北テクノアーチ	有	登録	0	3	3
6	特開2003-96198	2001/9/21	シリコン樹脂から微粒子を形成する方法及びこの方法により得られた微粒子	リコー	有		3	0	3
7	特開2002-248333	2001/2/22	金属または金属化合物微粒子の製造装置およびその方法	三菱マテリアル	有	拒絶	3	0	3
8	特開2001-129382	1999/11/2	微粒子のコーティング方法及び装置	大川原化工機	有		3	0	3
9	特開平5-293361	1992/11/12	耐溶剤沈降によるタンパク微粒子の形成方法	ザトラスティーズ オブ プリンストン ユニヴァーシティ	有	登録	2	0	2
10	特開2000-213862	1999/1/20	乾燥粉体の製造方法及び装置	井上製作所	有	登録	2	0	2
11	特表2007-526113	2005/2/11	向流混合反応装置	ザ ユニバーシティ オブ ノッティンガム	有		1	0	1
12	特開平6-321541	1993/5/18	ジルコニア単分散球状超微粒子粉末の製造方法	加藤 悦朗	未		1	0	1
13	特開平5-293352	1991/8/31	異形状微粒子の製造方法	神戸製鋼所	未		0	1	1
14	特開2005-103461	2003/9/30	溶質の溶解性を改善した超臨界微粒子製造装置	大川原製作所	有	拒絶	1	0	1
15	特開2004-195307	2002/12/17	高圧流体を用いて微粒子や微細カプセルを製造する方法及びその装置	アイテック	有	拒絶	1	0	1
16	特表2005-531408	2003/6/20	エマルジョンの超臨界流体抽出により製造された粒子	フエロ フファンシュティール ラボラトリス、インク	有		0	0	0
17	特表2007-511357	2004/11/19	高密度流体プロセスの温度、圧力、密度を制御する方法とプロセス	エッセーエフ テクノロジーズ アクティベールスカブ	有		0	0	0
18	特開2007-111693	2004/11/19	高密度流体プロセスの温度、圧力、密度を制御する方法とプロセス	エッセーエフ テクノロジーズ アクティベールスカブ	有		0	0	0
19	特開2000-225333	1999/12/22	安定な微粒子粉末を製造する方法及び装置	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア	有		0	0	0
20	特表2005-514186	2002/3/12	微粒子の製造方法	オーバーン ユニバーシティ	有	拒絶	0	0	0
21	特表2007-529627	2005/3/9	超臨界流体を使用する、基材上に分散された金属粒子の沈着	コロムビア ケミカルズ カンパニー	有		0	0	0
22	特開2005-301250	2005/3/15	トナー及びその製造方法、並びに、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法	リコー	有		0	0	0
23	特開2007-210092	2006/12/26	ナノ粒子を製造する方法及びシステム	ゼネラル・エレクトリック・カンパニー	未		0	0	0
24	特開2007-16219	2006/6/6	超微小粒子の製造方法	トス	未		0	0	0
25	特開2005-52715	2003/8/1	反応システム及び同システムに用いる微粒子捕集装置	産業技術総合研究所	有	登録	0	0	0
26	特開2004-119790	2002/9/27	ナノ粒子の超臨界流体中分散液を用いる微細配線パターン形成方法	ハリマ化成	有	登録	0	0	0
27	特開2003-10672	2001/7/3	超臨界媒体中での固体改質方法	科学技術振興機構	有	登録	0	0	0
28	特開2000-327320	1999/5/21	微小粒子状シリカゲル及び金属化合物微粒子内包粒子状シリカゲルの製造方法	AGCエスアイテック	有	登録	0	0	0
29	特開2000-210553	1999/1/20	分散液の製造方法及び装置	井上製作所	有	登録	0	0	0
30	特開平10-67504	1996/8/28	金属複合酸化物超微粒子の製造方法	トヨタ自動車	未		0	0	0
31	特開2009-68054	2007/9/12	金属微粒子含有分散媒体の製造方法及び金属微粒子含有分散媒体の製造装置と金属微粒子含有分散媒体及び金属インク	リコー	未		0	0	0
32	特開2008-86881	2006/9/29	機能性微粒子、および、機能性微粒子の製造方法	出光テクノファイン	未		0	0	0
33	特開2008-254969	2007/4/5	薄片状酸化鉄微粒子、薄片状Fe系金属微粒子及びそれらの製造方法	関東電化工業	未		0	0	0
34	特開2007-7524	2005/6/29	超臨界溶液急速冷却法による単分散超微粒子の製造方法及び装置	かがわ産業支援財団	有		0	0	0
35	特開2006-281056	2005/3/31	超臨界流体を用いた微粒子の製造方法並びにその装置	大川原製作所	有		0	0	0
36	特開2006-136764	2004/11/10	マイクロリアクタ、及びこれを用いた微粒子製造方法	リコー	有		0	0	0
37	特開2005-7293	2003/6/19	超臨界微粒子製造装置	大川原製作所	有	拒絶	0	0	0
38	特開2005-270897	2004/3/26	超臨界微粒子製造装置	大川原製作所	有		0	0	0
39	特開2005-262116	2004/3/19	超臨界微粒子製造装置	大川原製作所	有		0	0	0
40	特開2005-246257	2004/3/4	超臨界微粒子製造装置	大川原製作所	有		0	0	0
41	特開2005-125246	2003/10/24	有機物の超微粒子生成装置	松岡 正邦 内田 博久 耐圧硝子工業	有		0	0	0
42	特開2004-148174	2002/10/29	超臨界流体を利用して微粒子を製造する方法および装置	神戸製鋼所	有	拒絶	0	0	0
43	特開2003-311177	2002/9/20	微粒化方法および装置	日立造船 吉田機械興業	有	拒絶	0	0	0
44	特開2002-179422	2000/12/8	安定化されたシリカゾル及び製紙用コーティング剤	水澤化学工業	有		0	0	0
45	再公表06-57374	2005/11/21	複合微粒子の製造方法	科学技術振興機構	有		0	0	0
46	再公表05-92487	2005/3/25	超臨界処理方法およびそれに用いる装置	産業技術総合研究所	有		0	0	0

技術要素×技術要素

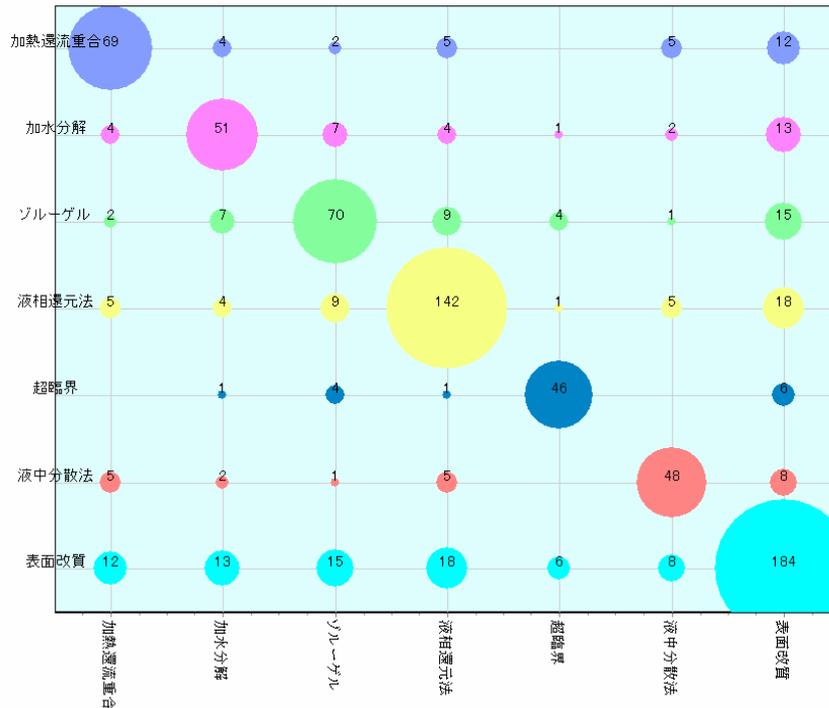


図 2.4.6.4-8 技術要素×技術要素のクロス分析。

表 2.4.6.4-3 超臨界×表面改質で抽出されて特許文献一覧。

日付	文献番号	名称	出願人2	発明者	被引用文献数	閲覧請求数	要約
2007/4/5	特開2008-254969	薄片状酸化鉄微粒子、薄片状Fe系金属微粒子及びそれらの製造方法	関東電化工業	飯沼 秀彦 守谷 好美 石澤 邦彦 林 政友	0	0	【課題】有機物中への分散性、配向性に優れ、粒子径及び粒子の厚さの制御が可能であり、粒子形態及び粒度分布が均一な薄片状酸化鉄微粒子及び薄片状Fe系金属微粒子並びにそれらの製造方法を提供すること。【解決手段】珪素及びマグネシウムを含有し、粒子径が0.01~100μm、アスペクト比が3~200である薄片状酸化鉄微粒子及び薄片状Fe系金属微粒子。該薄片状酸化鉄微粒子は、珪素及びマグネシウムを添加した鉄水酸化物含有水溶液を水熱反応することにより製造され、また該薄片状Fe系金属微粒子は、該薄片状酸化鉄微粒子をさらに還元することにより製造される。【選択図】なし
2004/1/8	特開2006-282503	有機修飾微粒子	東北テクノアーチ	阿尻 雅文	0	3	【課題】 ナノ粒子のような微粒子は様々な特有の優れた特性・機能を示すことから、ハイテク製品の開発に不可欠な材料として注目されているが、その表面に強固な結合を介して有機基を結合させる技術の開発が求められている。【解決手段】 高温高压水を反応場とすることで、金属酸化物微粒子表面と有機物との間で強結合せしめて有機修飾金属酸化物微粒子を得ることができる。同様な条件を使用すれば、金属酸化物微粒子の形成とその生成微粒子表面を有機修飾することもできる。得られた有機修飾金属酸化物微粒子は、優れた性状・特性・機能を発揮する。【選択図】 なし
2005/3/15	特開2005-301250	トナー及びその製造方法、並びに、現像剤、トナー入り容器、プロセスカートリッジ、画像形成装置及び画像形成方法	リコー	石井 雅之 田中 千秋 濃邊 真弘 内藤 啓 斉藤 拓也	0	0	【課題】 超臨界流体及び亜臨界流体の少なくともいずれかにより、表面に被覆層が形成されてなり、難溶性、帯電性能及び表面性状などに優れたトナー及びその効率的、かつ環境への負荷が小さいトナーの製造方法などの提供。【解決手段】 少なくとも樹脂微粒子を含むトナー母体粒子を製造するトナー母体粒子製造工程と、超臨界流体及び亜臨界流体の少なくともいずれかを用いて前記トナー母体粒子の表面にトナー機能性物質を付着乃至被覆させて被覆層を形成する被覆層形成工程を含むトナーの製造方法である。該超臨界流体及び亜臨界流体の少なくともいずれか、トナー母体粒子を溶解させることなく、トナー機能性物質を溶解可能である態様などが好ましい。【選択図】 図1
2004/1/8	特開2005-193237	有機修飾微粒子	東北テクノアーチ	阿尻 雅文	0	3	【課題】 ナノ粒子のような微粒子は様々な特有の優れた特性・機能を示すことから、ハイテク製品の開発に不可欠な材料として注目されているが、その表面に強固な結合を介して有機基を結合させる技術の開発が求められている。【解決手段】 高温高压水を反応場とすることで、金属酸化物微粒子表面と有機物との間で強結合せしめて有機修飾金属酸化物微粒子を得ることができる。同様な条件を使用すれば、金属酸化物微粒子の形成とその生成微粒子表面を有機修飾することもできる。得られた有機修飾金属酸化物微粒子は、優れた性状・特性・機能を発揮する。【選択図】 なし
2000/12/8	特開2002-179422	安定化されたシリカゾル及び製紙用コーティング剤	水澤化学工業	中川 英之 大江 賢一 小野 金一	0	0	【課題】 非晶質シリカ微粒子が細孔を有する状態で水中に安定にゾル化、及び吸着性のあるコーティングを形成できるシリカゾルを提供する。【解決手段】 水性媒体に分散された非晶質シリカ微粒子から成るシリカゾルであって、前記非晶質シリカ微粒子が、乾燥状態で測定して、細孔半径30乃至300オングストロームに細孔分布のピークを有しており且つその細孔半径の範囲で0.3mL/g以上の細孔容積を有するシリカゾル。
1999/11/2	特開2001-129382	微粒子のコーティング方法及び装置	大川原化工機	大川原 正明 伊藤 崇 堤 敦司	3	0	【課題】 微粒子の造粒及び凝集を防止することができるとともに、粒径が0.05~100μmの微粒子に均質かつ一定の厚さのコーティング層を効率的に被覆することができる微粒子のコーティング方法及び装置を提供する。【解決手段】 遠心力により微粒子を流動化しつつ、微粒子の濃厚相を形成させ、コーティング物質を含有した超臨界流体を、過熱超臨界ノズルから濃厚相に噴出させることにより、微粒子の表面上にコーティング物質を直接析出させ、微粒子に均一なコーティング層を被覆させ、微粒子を循環滞留又は流動滞留させる。

2.4.7 まとめと今後の課題

本研究項目においては、超ハイブリッド材料の機能・特性発現、共生、向上に資する材料設計支援情報を提供することを目標に、汎用装置や外部委託では計測が困難な材料構造、物性の計測と解析を進めてきた。また、それら計測結果に加えて他研究開発項目で行われる機能、特性、物性の計測結果、プロセス条件などから、材料設計に資する情報を引き出す統合解析方法の開発に取り組んだ。

計測に関しては、プロジェクト内での協議に基づき、分散粒子の表面修飾状態、プロセスの過程で発生するナノ空孔、粒子分散状態などの材料構造のゆらぎを中心とした計測、解析を担当することとなった。これらの計測手段には、本研究開発項目を担当する九州大学、産総研が既に有する装置、技術を活用することを前提として、三次元 TEM、光電子顕微鏡、陽電子消滅法、固体 NMR、TOF-SIMS、顕微ラマン分光を選択した。

超ハイブリッド材料の計測を開始する前段階として、技術や装置を目的とする材料に適用するための基盤整備が必要であった。このために、プロジェクト前半では固体 NMR の基準データや光電子顕微鏡、陽電子消滅法などで利用するビームラインの整備、計測効率の改善を進めた。また、試作材の予備的な計測・解析を通して材料表面近傍から内部に入った三次元計測情報や、組成分布、化学結合状態の計測が重要であると判断されたために、次のような計測装置、技術の性能確認、改良、高度化を進めた。

- ・陽電子ビームのエネルギー強化により、ナノ空孔計測を比重 1.2 の材料で表面から $\sim 5\mu\text{m}$ の深さまで可能とした。
- ・金属クラスターイオンにより超ハイブリッド材料の表面層を均質に加工する技術を開発し、PEEM、顕微ラマン分光などの三次元計測に道筋をつけた。
- ・PEEM による化学結合状態分布の計測、TOF-SIMS による組成分布計測の可能性を検証した。

以上の計測技術の基盤整備において、集中研究や基盤研究で試作される材料の計測・解析にも取り組み、次のような情報をプロジェクト内に提供した。

- ・TEM、固体 NMR により粒子表面修飾、結合状態、粒子分散状態への影響を確認し、粒子修飾の指針となるデータを提供した。(電気・電子材料、光学材料)
- ・未修飾粒子ではナノ空孔が表面深くまで発生しており、熱伝導阻害の可能性を指摘した。(電気・電子材料)
- ・ナノ空孔と屈折率に相関。ナノ空孔の低減が屈折率向上に重要であることを指摘した。(光学材料)
- ・他の手段では見えないナノ粒子の分散ゆらぎを確認。光透過率低下の原因である可能性を指摘した。(光学材料)

統合解析手法の開発については、データの質を高めるための超解像手法やゆらぎのマイクロ、マクロデータを統合解析する空間統計学(バリオグラム)を材料構造ゆらぎデータに適用することを試み、基本的な解析手順を構築した。また、多くの情報から材料設計指針を引き出すために、異種データ、階層(スケール)の異なるデータを統

合的に取り扱うための情報処理環境の整備を進めた。

以上のようにプロジェクト前半をかけて計測技術の基盤整備と統合解析の骨格形成を進めてきた。今後、統合解析技術の構築を加速するとともに、試作材料、開発材料の計測を本格化させる。特に、本年度から来年度前半にかけては開発が進んでいる光学材料の計測を中心に進め、系統的なデータ収集と統合解析を実施する。また、電気・電子材料についても開発の進捗に合わせて計測・解析を本格化させる。

材料設計に資する統合評価・支援技術開発まとめ

中間目標 の達成度	*超ハイブリッド材料特有の評価・解析技術として高解像度 TEM、 固体 NMR、陽電子ビーム等を駆使し材料開発へ提供 *不均一系のゆらぎのマイクロ・マクロデータを統合解析する空間 統計学の材料適応にチャレンジ構築中。				
成果の意義	*材料機能と構造状態をリンクする解析技術の構築 *機能発現に関わる経験則などを新しい知識体系として確立				
知的財産権 の取得	5 件				
成果の普及	論文及び 国際学会発 表	国内学会発 表	新聞雑 誌	国際学会 招待講演 (国内)	展示会
	1 件	14 件	0 件	0 件	0 件
成果の最終目 標 の達成可能性	*材料開発との連携を更に深め、構造状態をナノレベルまでの分 解能で多元的に解明し機能との関連を明確にする。 *多階層データを収集し統計処理アルゴリズムを開発する。				

2. 研究開発項目毎の成果 (財) 化学技術戦略推進機構・(独) 産業技術総合研究所)

2. 5 超ハイブリッド材料創製技術開発 (財) 化学技術戦略推進機構

2. 5. 1 電気・電子材料分野

2. 5. 1. 1 はじめに

2. 5. 1. 1. 1 高熱伝導材料の必要性

電気・電子材料部材については、近年、電力輸送・変換、産業用電力装置、鉄道・自動車、家電製品の大幅な高効率（低消費電力）化、小型化、高性能化等の要求から、使用電圧・電流密度の上昇に伴い周辺部材の放熱性・耐熱性・絶縁性の向上が強く求められている。ここでは特に、絶縁部材を構成する樹脂複合材のイノベーション、すなわち超ハイブリッド部材開発が必要不可欠と言える。

2. 5. 1. 1. 2 従来材の特徴と開発方針

従来より用いられている典型的な熱伝導性（放熱性）に優れる絶縁材料としては、セラミック基板が挙げられる。放熱性に関する優位技術（材料）であるセラミック基板と本開発の対象である超ハイブリッド材料（樹脂複合材料）に関して、特徴の対比関係を図 2.5.1.1-1 に示す。セラミック基板は高い熱伝導率を有し（数十～200W/mK 程度）耐熱性にも優れるため、特に電流密度が大きく高い放熱性が要求されるパワー半導体デバイスを中心に絶縁基板として利用されている。しかし、その成形には高温での焼結工程や機械加工（砥石による切断や研磨）が必要であり、絶縁材としての成形性に優れるとは言い難く、その利用形態も数 cm サイズの平板状のみに限られている。また、その他の部材との接着性や密着性にも乏しい。一方、樹脂複合材料はマトリックスを構成する樹脂（高分子材料）の特徴を反映して、成形性、柔軟性、加工性、接着性、密着性、じん性、絶縁性等多くの長所を有している。しかし、高熱伝導化のために充填材の量を単純に増やして行くと、成形性や絶縁性（耐電圧性）が低下するトレードオフの関係が生じてくる。そこで本開発では、このトレードオフを解消し、成形性や絶縁性を維持しつつ熱伝導性を大幅に改善する超ハイブリッド材料技術の開発を目的とする。

本開発の対象となる材料の形態（製品イメージ）等を図 2.5.1.1-2 に示す。開発対象は、大きく分けてパワーデバイス周辺材料と IC パッケージ周辺材料である。前者は主として放熱シート、あるいは絶縁シートと呼ばれるシート状の形態であり、発熱体（半導体素子等）やその下のヒートスプレッド、配線層と冷却器との間を接続し、絶縁と放熱を行うための部材である。最終的な加工（使用）の形態は、樹脂硬化を伴う接着状態や表面の柔軟性を利用した密着状態（圧着等による）である。後者は、さらに封止材と接着剤に分かれており、封止材は主にトランスファー成形に適したペレット形状、接着剤はディスペンサを用いた塗布が可能なペースト状態が製品イメージとなる。

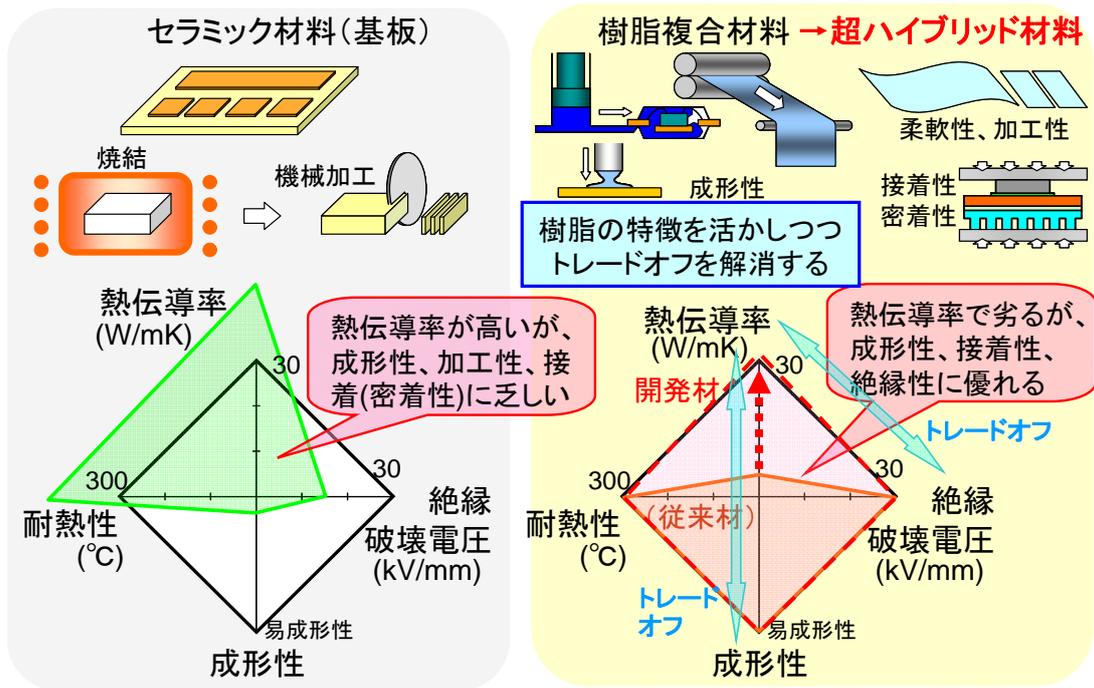


図 2.5.1.1-1 従来材の特徴と開発方針

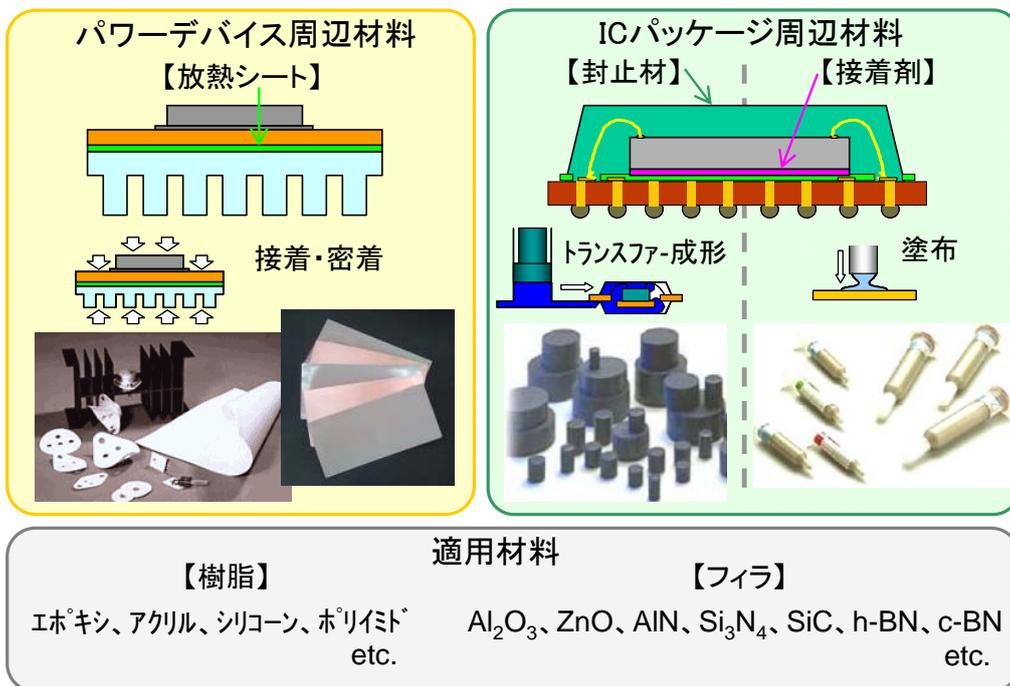


図 2.5.1.1-2 開発材料の形態

2.5.1.1.3 高熱伝導材料開発のコンセプト

製造プロセスに着目した熱伝導性と加工性のトレードオフ解消のコンセプトを図 2.5.1.1-3 に示す。図はイメージであり必ずしもここに示したような 1 ラインでの連続プロセスだけではないが、本開発では樹脂複合材料の成形性という特徴を活かした製

造プロセスを想定した材料開発を目指す。

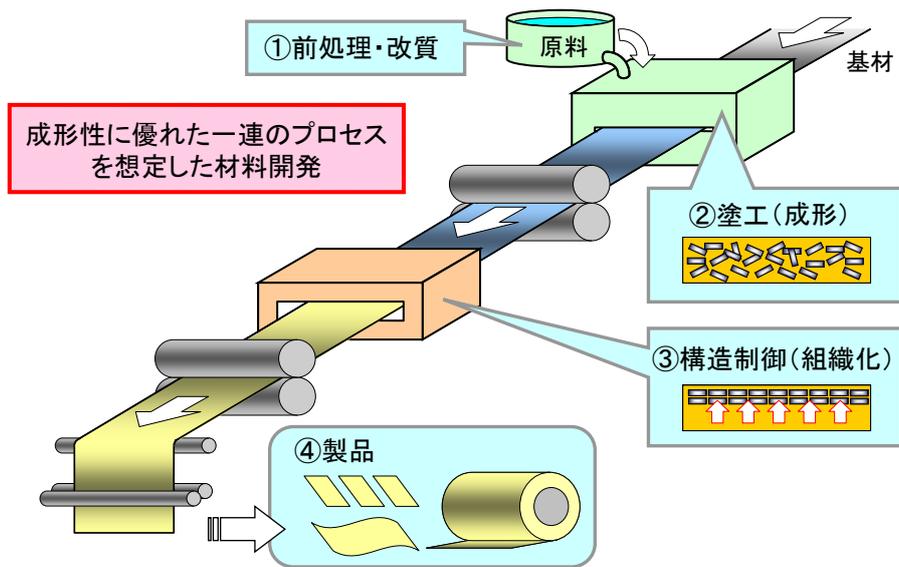


図 2.5.1.1-3 開発コンセプト トレードオフ（熱伝導性⇔加工性）の解消①

フィラ充填率に着目した熱伝導性と加工性のトレードオフ解消のコンセプトを図 2.5.1.1-4 に示す。従来、特に高熱伝導性のフィラを高充填した複合材においては、充填率から期待される熱伝導率が得られない場合がある。この場合、樹脂-フィラ界面の熱抵抗の影響が懸念され、有機-無機界面の親和性を制御する界面制御が有効であると考えられる。また、界面制御による成形過程での低粘度化と、その結果として可能となる更なる高充填化（すなわち高熱伝導化）も期待できる。一方、成形過程での低粘度化による流動性向上、及び外場や相分離等のプロセス技術の適用、組合せによって、成形過程での構造制御（伝熱パス形成）も期待できる。

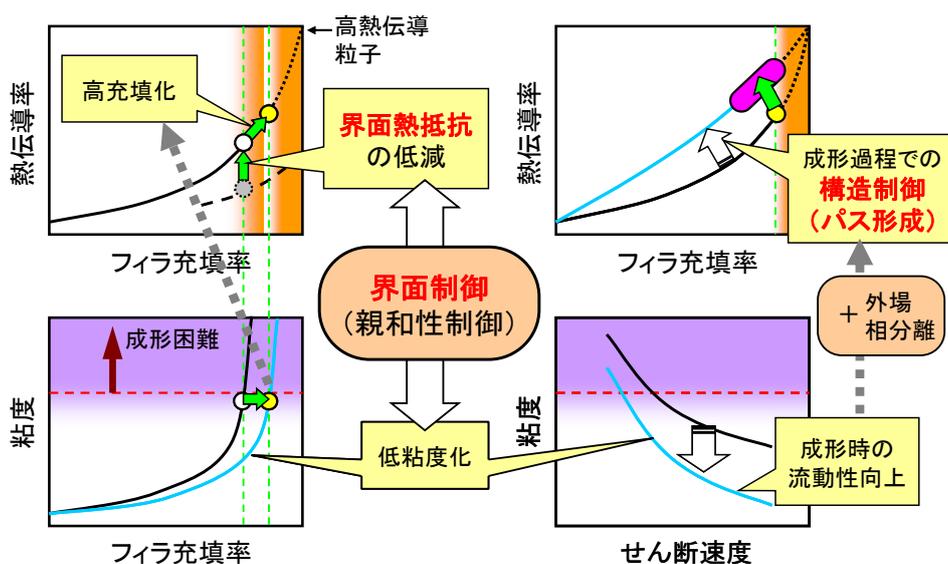


図 2.5.1.1-4 開発コンセプト トレードオフ（熱伝導性⇔加工性）の解消②

2. 5. 1. 2 有機－無機界面熱抵抗

2. 5. 1. 2. 1 有機－無機複合材料の熱抵抗

熱抵抗とは、材料の厚さを熱伝導率で割った値である。樹脂－フィラ複合材料の熱抵抗は、樹脂とフィラバルクの熱抵抗とそれらの界面熱抵抗の合計で表され、界面熱抵抗としては、コアシェル状の粒子であればフィラ表面の熱抵抗層（シェル）に起因するもの、界面密着性に起因するもの、すなわちマクロな剥離やボイド、ミクロな親和性の不足、そして、有機－無機界面フォノン散乱などが挙げられる。樹脂とフィラバルクの熱抵抗は材料そのものの熱伝導率に依存するので、一般に熱伝導率の高いフィラの体積比率（フィラ充填率）を高めたり、樹脂やフィラとしてより高い熱伝導率を有する材料を適用する方法により、従来からその低減が図られてきたが、更に熱抵抗を下げるためには、界面熱抵抗の低減が重要と考えられる。特に、有機－無機界面近傍におけるフォノン伝導（及び散乱）を考える場合、無機物表面付近の中間層の有無や構造、無機物／有機物界面における有機分子の配置や構造等を考慮して何が熱伝導の支配因子であるかを見極め、これを制御する必要がある。本研究では、まずこの界面熱抵抗の定量的評価と低減の可能性を検討した。

2. 5. 1. 2. 2 有機－無機界面熱抵抗の評価及び低減

マイクロメートル以下のサイズの複合構造を有する有機－無機複合材料の熱伝導性（熱伝導率、あるいは熱抵抗）評価において、有機－無機界面抵抗の寄与を評価することは非常に難しく、特に定量的に分離して評価することは実質的に不可能と言える。そこで、できるだけシンプルな構成の試料を用いてバルクと界面の熱抵抗の寄与を分離できるように、セラミック板と樹脂を積層した平板モデルでの実験で熱抵抗評価を行った。

次に界面熱抵抗の低減の可能性について検討した。本研究で用いている鏡面研磨基板の平滑性が、界面凹凸による濡れ性やボイドの影響を除外しても良いほど十分に高いと仮定すれば、界面での熱伝導性は基板－樹脂界面における有機分子－無機物間の親和性や結合状態に依存している可能性が高い。そこで、樹脂／セラミック間の親和性を高めれば界面熱抵抗の低減が期待できると考え、表面を有機修飾した基板で同様の積層試料を用いた熱抵抗測定を行った。従来より、酸化物系の無機物の場合には、有機修飾（シランカップリング処理）により樹脂／無機物間の接着強度等の機械的特性を向上させたり、樹脂流動時やワニス中での有機／無機界面の親和性を高めて流動性を向上させる効果が知られているが、熱伝導性を向上させる効果に関してはそれだけを取り出して直接的に評価した事例は殆どない。本検討は、無機物表面の化学的修飾により、有機／無機界面の熱伝導性が改善されることを初めて実験的に検証した例であり、熱伝導性に関する有機表面修飾の重要性を示すものである。

2. 5. 1. 2. 3 有機－無機複合材料における界面熱抵抗の寄与

平板状の積層試料を用いた評価より界面熱抵抗が比較的大きいことはわかったが、これだけでは複合材中でどの程度全体の熱伝導性に寄与するかを定量的に判断するの

は難しい。そこで、球状フィラが樹脂中に分散された解析モデル²⁻⁵⁻¹⁻²⁻¹に当てはめ、複合材料中の界面熱抵抗の寄与の予測を試みた。界面熱抵抗あり／なしの両ケースについて所定の厚さの板材の熱抵抗を求め、両者の比較から界面熱抵抗の寄与を見積った。フィラ熱伝導率は高熱伝導フィラである AlN を適用する場合に期待できるフィラ熱伝導率の最大値を想定し、界面熱抵抗は上記実験で得られた値を用いた。界面熱抵抗あり／なしの比較より、フィラ体積分率 60vol% 時で、複合材の熱抵抗に対する界面熱抵抗の寄与は約 40% と非常に大きいことがわかった。実際の複合材料を想定した構造においても界面熱抵抗の寄与は無視できず、高熱伝導フィラを用いた複合材の開発においては界面熱抵抗の低減が必須であることがわかった。

参考文献

2-5-1-2-1 R. Pal, et.al., *Mat. Sci. and Eng. A* 498 (2008) 135-141.

2. 5. 1. 3 界面制御による高熱伝導化

2. 5. 1. 3. 1 封止材

半導体素子を封止する時のイメージを図 2.5.1.3-1 に示す。ペレット状にした封止材を金型に投入し、トランスファー成形により封止するのが一般的となっている。この際、流動性（主に粘度）が非常に重要となり、封止材粘度が高い場合は、充填不良が発生し易くなる。

また、半導体素子を封止する際、金線流れを抑える必要がある。金線は、半導体素子と外部装置の導通をとるためのものであり、直径 20 μm 以下が主流となっている。この金線流れを抑え、半導体素子を正常に動作させるためには、封止材の粘度が非常に重要となる。封止材粘度が高い場合、図 2.5.1.3-2 の様に、金線どうしが接触して導通不良になってしまう。

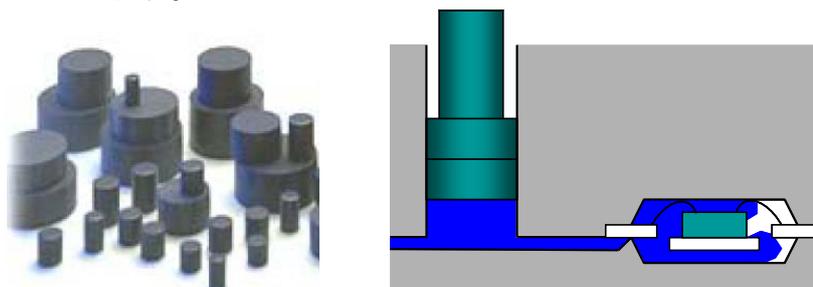


図 2.5.1.3-1 半導体素子を封止する時のイメージ

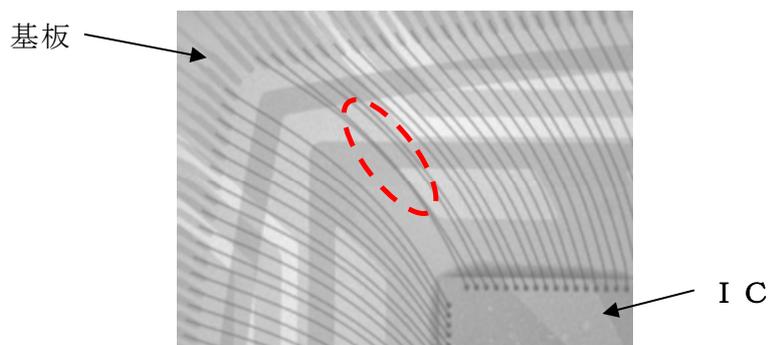


図 2.5.1.3-2 封止したパッケージの X 線透過写真

半導体封止用途での高熱伝導材料に関しては、表面修飾の粘度低減効果を利用し、粘度とのバランスをとりながら、フィラーの高充填化を行い、熱伝導率の向上を実現した。

2. 5. 1. 3. 2 高熱伝導性接着剤

高熱伝導性接着剤についても、加工性とのバランスは非常に重要である。接着剤はシリンジに入った状態で使用され、ディスペンサーを静置している時は液ダレを防ぐために、ある一定範囲の高粘度が必要となり、塗布している時（接着剤にせん断力がかかる場合）は「T a i l i n g（糸引き）」と呼ばれる加工性不具合を防止するため、低粘度であることが必要となる。このため、従来から使用しているミクロンサイズのA g 粒子に、A g（コア）と結晶性高分子（シェル）のコアシェル粒子（70～100nm）を併用することでA g 粒子の充填性を高め、熱伝導性と加工性の両立を実現した。

2. 5. 1. 4 界面制御及び外場を利用した構造制御

本研究では、高熱伝導性材料創製の為に、『粒子/樹脂界面の高度制御』に着眼し、以下の内容で検討を行った。

- a. 粒子表面修飾によるフォノン散乱の低減（界面抵抗の減少）
- b. 粒子表面修飾による成形性の向上（高充填化）
- c. 粒子表面修飾による粒子配向の高度制御化（高配向）

2. 5. 1. 4. 1 高熱伝導性材料創製の指針

本研究の目標値と既存上市品（電気化学工業社製、放熱シート）との特性比較を図2.5.1.4-1に示す。熱伝導率が（中間）目標値30W/mKに対し、4W/mKと大幅な

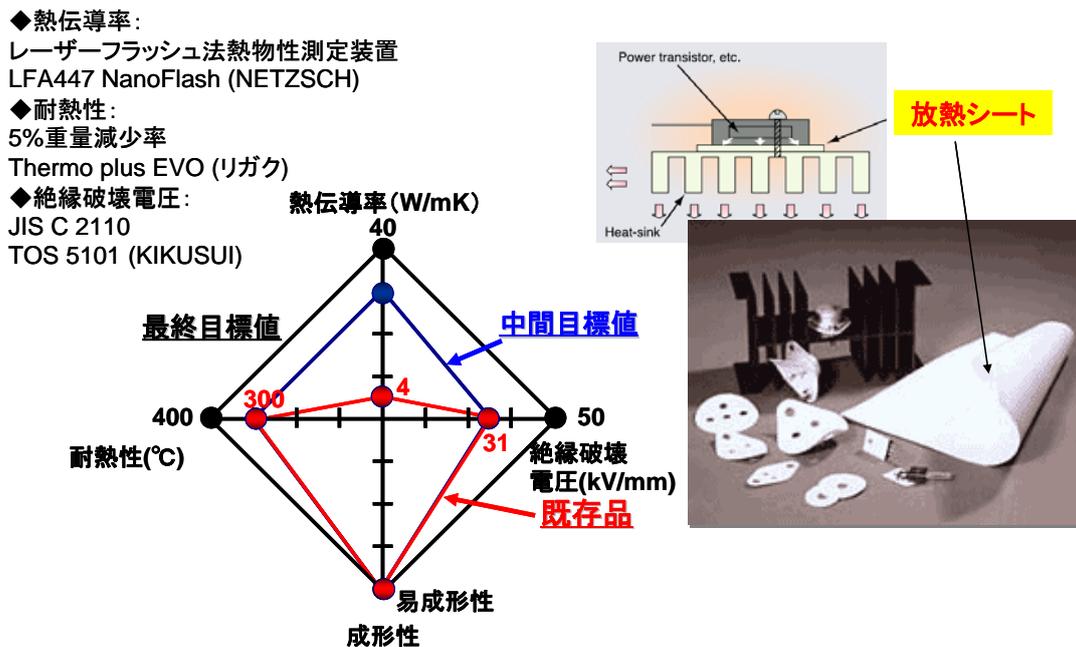


図 2. 5. 1. 4-1 既存品と研究目標値の比較

向上が必要とされる。また、絶縁強度及び耐熱性、易成形性は中間目標値相当である。よって、本研究では、中間目標値に対し、熱伝導率と相反機能とされる絶縁強度、易成形性の特性を維持しつつ熱伝導率を大幅に向上させることに注力し、検討を行った。

如何にして複合材料の高熱伝導化を達成するかにつき、下記に示す。粒子の形状及び材料内での向き（配向）を考慮した複合材料に関する熱伝導率の予測式が提案されている。この予測式に基づき、使用する高熱伝導フィラーの各パラメーターを導入しその値を求めた。本予測式より、より高い熱伝導度を有する材料を創製する為には、

- a. 熱伝導率の高いフィラーを配向させる技術
- b. 成形性を維持したまま高充填化させる技術
- c. アスペクト比の大きい粒子を創製し、高配向・高充填化させる技術

が必要であることが確認された。

2. 5. 1. 4. 2 表面修飾による界面制御

本研究では、超臨界水熱合成プロセスによる高熱伝導フィラーの表面修飾を試みた。

超臨界水熱合成処理による表面改質を行った粒子を用い、成形性向上効果について確認を行った結果、未処理品と処理品による粘度測定にて、未処理品に対し 40%もの粘度低減効果が確認された。

この粘度低減効果により、従来では成形性の問題で困難であった、粒子の更なる高充填化が可能となることが期待される。

2. 5. 1. 5 相分離を利用した構造制御

高い熱伝導性を実現するために最適な構造を計算により求めた。従来の熱伝導材料の構造は、熱伝導フィラーを樹脂中に分散させたものであるが、60W/mK の熱伝導性を示すフィラーを 50vol% 添加した場合においても、その分散系材料の熱伝導率はせいぜい 5W/mK 程度であることがわかる。一方、熱伝導性を有するパス構造を形成すると、60W/mK の熱伝導性を示すフィラーを用いた場合、フィラー充填率 45vol% で中間目標値の 30W/mK に達する。このように熱伝導パス構造は、高い熱伝導性を達成するためには極めて適した構造であることがわかる

2. 5. 1. 6 まとめと今後の課題

以上で述べた開発成果のまとめを表 2. 5. 1. 6-1~3 に示す。パワーデバイス周辺材料については、中間目標の達成状況を図 2. 5. 1. 6-1 にもまとめて示した。数値目標の達成状況は順調である。但し、最終目標は、熱伝導性、耐熱性、絶縁性いずれについても更に高い目標を掲げており、今後もトレードオフの解消を図るべく、上述の開発コンセプトに沿った基盤技術確立、最終目標の達成、並びに実用材料の開発を目指した開発をユーザー企業との連携のもと、更に加速していく事とする。

表 2.5.1.6-1 成果のまとめ（中間目標）【パワーデバイス周辺材料】

検討項目	中間目標	最終目標	成果
熱伝導率	≥ 30 W/mK	≥ 40 W/mK	(//面) 35 W/mK (⊥面) 35 W/mK
耐熱性	≥ 300 °C	≥ 400 °C	300 °C
絶縁破壊電圧	≥ 30 kV/mm	≥ 50 kV/mm	25 kV/mm
成形性	易成形性	易成形性	易成形性

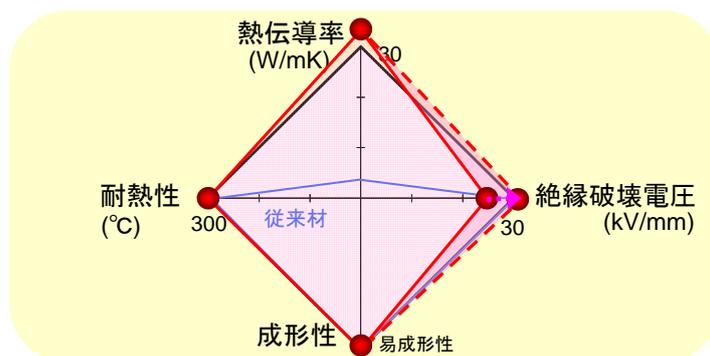


図 2.5.1.6-1 成果のまとめ（中間目標）【パワーデバイス周辺材料】

表 2.5.1.6-2 成果のまとめ（中間目標）【I Cパッケージ周辺材料/封止材】

検討項目	中間目標	最終目標	成果
熱伝導率	≥ 7 W/mK	≥ 15 W/mK	6 W/mK
密着強度 (260°C)	≥ 1 MPa	≥ 1 MPa	6 MPa
体積抵抗率 (150°C)	$\geq 10^{11}$ Ω・cm	$\geq 10^{11}$ Ω・cm	10^{14} Ω・cm

表 2.5.1.6-3 成果のまとめ（中間目標）【I Cパッケージ周辺材料/接着剤】

検討項目	中間目標	最終目標	成果
熱伝導率	≥ 40 W/mK	≥ 60 W/mK	38 W/mK
密着強度 (260°C)	≥ 1 MPa	≥ 1 MPa	4 MPa

2.5.2 光学材料分野

2.5.2.1 開発コンセプトおよび開発の進め方

超ハイブリッド技術を光学材料分野に応用することにより、従来のプラスチック製光学材料を越え、『ガラス領域に迫る特性』を発現し、かつ『易加工性を維持』した新領域の光学材料を提供することを目指す。主な材料ターゲット領域としては、反射防止材料関連などの薄膜系光学材料およびレンズやLED封止剤などのバルク系光学材料などである。この事により、加工プロセスのエネルギー的負荷の大きな従来の光学ガラス材料分野においては、ある程度の材料代替が可能となると考えられる。更には価格面、光学特性面、加工特性面で既存材料では対応できなかった領域に対しても材料展開が可能となるため、新たな材料市場の形成も可能となると考えられる。これらの効果を、例えばLED封止材等へ応用展開し、LED照明等の本格普及に貢献する様なケースで試算した場合には、省エネ効果として原油換算259万KL/年、地球温暖化ガス排出削減効果として炭酸ガス679万t/年程度が最大で期待できると考えられる（図2.5.2-1）。

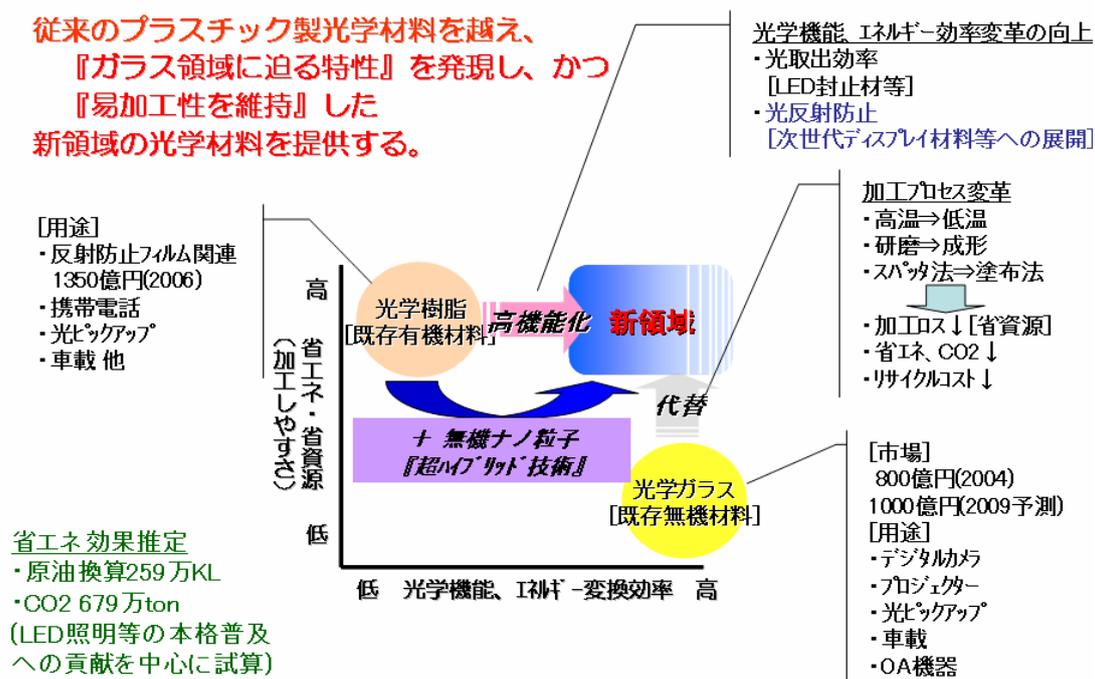
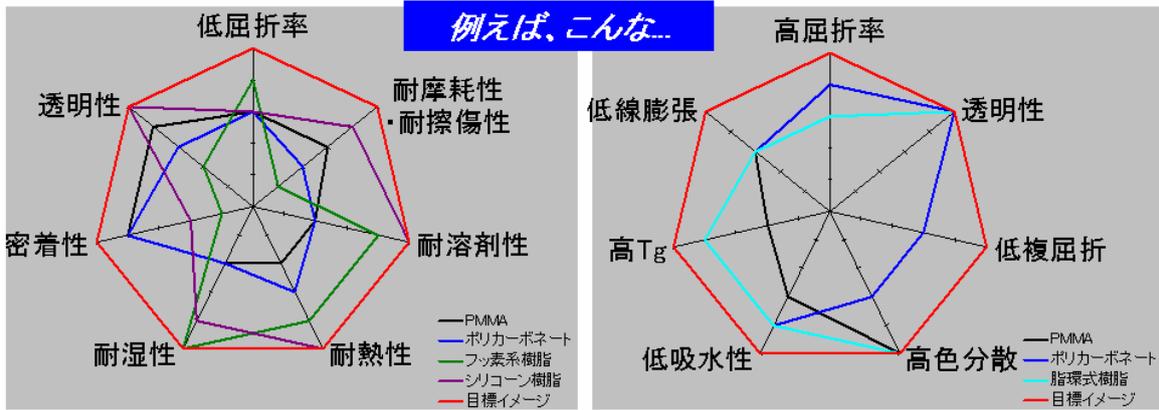


図 2.5.2-1 開発コンセプト

また各用途における材料特性に注目した場合には、既存の光学樹脂単独では達成が困難と思われる様な高次元での材料特性バランスの実現を目指す。この目的のためには、相反関係にある有機材料と無機材料の融合をナノレベルで達成する、全く新規な『超ハイブリッド材料』の材料としてのポテンシャルを検証しつつ、ユーザー企業との緊密な連携下で、実用的な観点に立った開発を推進するものである（図2.5.2-2）。

〔薄膜材料:フィルム、コーティング等〕

〔バルク材料:レンズ、封止材等〕



超ハイブリッド技術 ⇒ 既存材料の欠点を克服した、バランス良い材料へ！

図 2.5.2-2 開発目標イメージ

本件の様な光学用途を想定する場合に重要な観点は、各種特性値を満たしつつ光透過性を両立することであり、これらは図 2.5.2-3 に示す様な相反状態にあるといえる。この解消を図るために、『ナノ粒子と高分子間の分子レベルにおける親和性制御』に注目し、表面制御されたナノ粒子を『高濃度で完全分散させる』事を目指す。

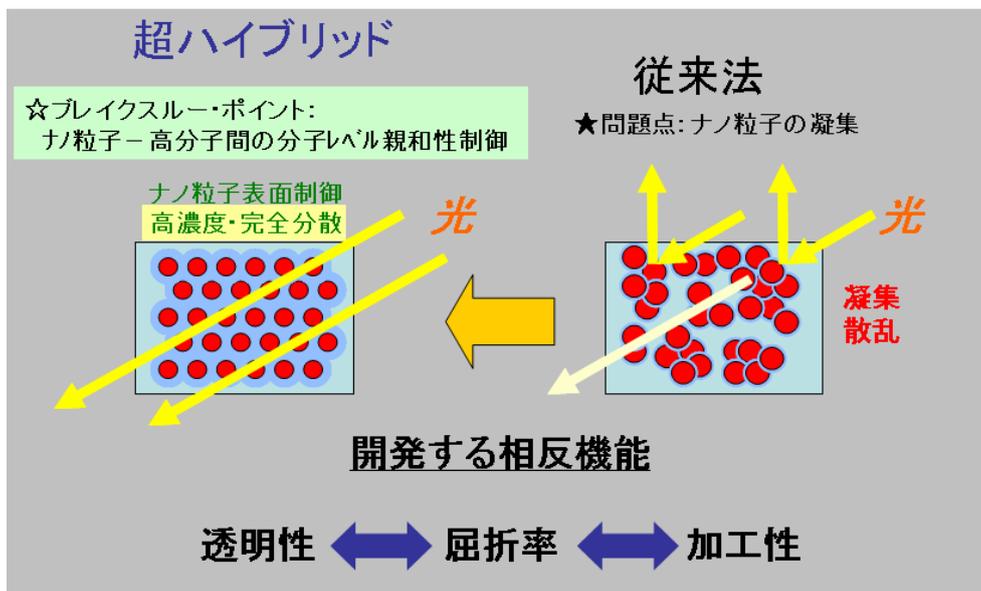


図 2.5.2-3 光学用途向けナノハイブリッド

具体的なアプローチ方法としては、参画団体の保有技術および保有材料をベースとして、以下の3点に焦点を当て、各技術間の統合や応用展開も視野に入れた開発を推進している(図 2.5.2-4)。

- a. 無機ナノ粒子と高い親和性を示すノニオン性高分子界面活性剤の開発
- b. 高屈折率樹脂および、樹脂と高屈折率ナノ粒子との相溶性を両立するための表面修飾

剤設計開発

c. 新規重合プロセスによる透明性を確保した屈折率制御

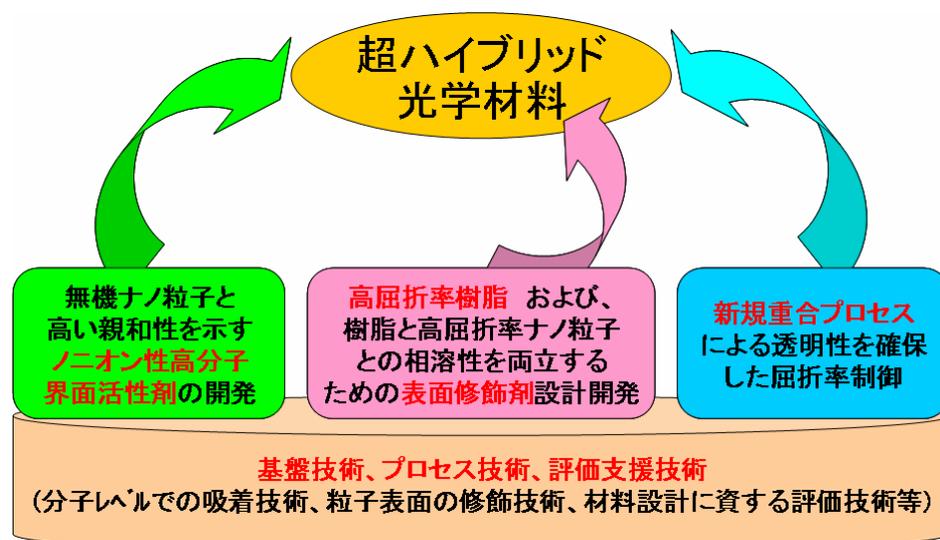


図 2.5.2-4 技術的アプローチ

2.5.2.2 無機ナノ粒子と高い親和性を示すノニオン性高分子界面活性剤の開発

(1) 概要

無機材料である光学ガラスは耐久性、信頼性に優れるが、高温（500～1000℃）での成形加工が必要である。また、光学ポリマーも、屈折率制御といった光学特性の面においては目標に到達しているが、耐久性において必ずしも満足すべき水準に達しておらず、これら要求性能を同時に満足する新規な光学材料開発が強く望まれている。

このような背景から、無機ナノ微粒子と有機ポリマーとのハイブリッド材料が広く検討されてきたが、透明性と光学特性（屈折率制御など）の両立、さらに耐久性、易加工性の実現はきわめて困難な技術課題であった。すなわち、ハイブリッド材料の屈折率を大きく変化させるためには、無機成分の微細化、高濃度での配合が必要であるが、これら方法では粒子の表面エネルギーを著しく増加させるため無機成分の凝集が生じ、透明な材料を得ることは困難であった。また、良好な分散性を得るために大量の分散剤や表面修飾剤を添加する手法があるが、この場合には最終製品の耐久性を著しく低下させる問題があった。そこで、このようなトレードオフを解消する手法として、図 2.5.2-5 に示す様な

Glyceryl-N-(2-methacryloyloxyethyl) urethane（以下 GLYMOU と略す）に代表される、無機粒子と極めて高い親和性を有するノニオン性高分子界面活性剤（光重合性モノマー及びそのポリマー）を利用してナノ粒子の均一分散を実現し、かつ高分子界面活性剤自身に架橋構造を導入することにより耐久性の向上を図った。GLYMOU は、分子内に 1 つの二重結合、2 つの水酸基とウレタン結合を有し、無機粒子と高い親和性を有しており、モノマーとナノ粒子を混合し光重合する光硬化法、あるいはポリマー化した GLYMOU をナノ粒子前駆体と混合し、加熱硬化させるゾルーゲル法のいずれでもハイブリッド材料を得ることが可

能である。

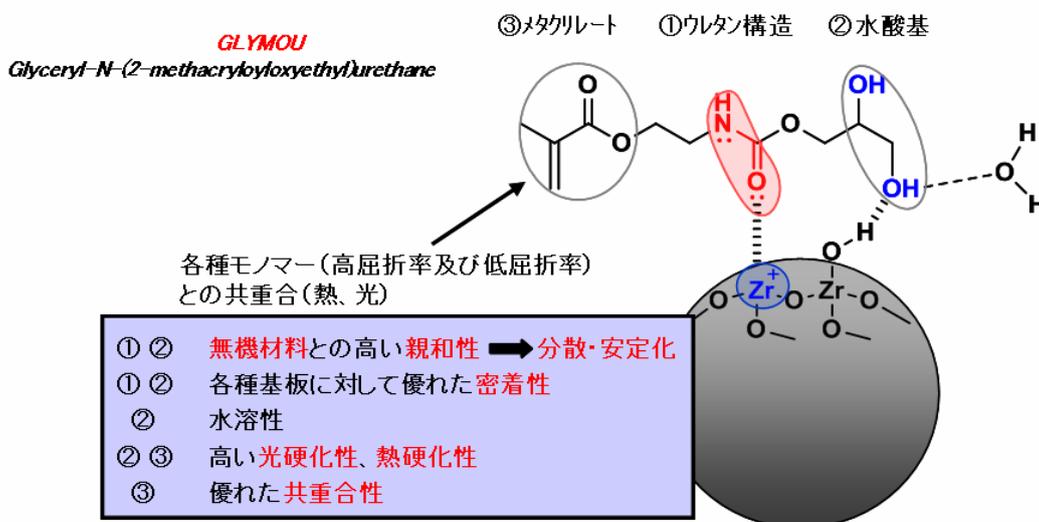


図 2.5.2-5 GLYMOU の特徴

（2）ナノ微粒子の高濃度分散

GLYMOU と市販無機ナノ微粒子（高屈折率材料：ジルコニア、低屈折率材料：中空シリカ）、架橋剤及び開始剤を用いてハイブリッド材料原料液を調製した後、スピコートで製膜し、UV 硬化を実施した。

ジルコニアを配合した有機・無機ハイブリッド膜と中空シリカを配合した有機・無機ハイブリッド膜のそれぞれにおいて、ナノ微粒子の凝集は認められず、高い光線透過率を示しており、GLYMOU によるナノ微粒子高濃度分散を確認することが出来た。

（3）ナノ微粒子分散性の評価手法確立

有機/無機ハイブリッド材料中の無機ナノ微粒子の分散状態を測定するため、小角 X 線回折（GISAXS）、TEM、固体 NMR、陽電子消滅法（産総研に依頼）を実施した。分析の結果、有機マトリックス中に無機ナノ微粒子が均一分散していることを確認することができ、これら分析手法を併用することで、ハイブリッド材料の分散性評価に適用できることが確認できた。

（4）超臨界水熱合成ジルコニアがハイブリッド膜の物性に及ぼす影響

高屈折用途向けの検討として、超臨界水熱合成プロセスで合成したジルコニアナノ粒子を用いて、有機・無機ハイブリッド膜の作製を検討した。

ジルコニア濃度の増加に伴うハイブリッド膜の屈折率改善が認められたが、ジルコニア高濃度領域では理論値（理論屈折率）との乖離を生じた。この原因を調べるため、TEM による断面観察、陽電子消滅法による空隙測定を実施（産総研）したところ、市販のジルコニアを用いたハイブリッド膜と比べて、超臨界水熱合成品を用いたハイブリッド膜では大きな空隙を生じていることが確認できた。超臨界水熱合成品には材質腐食由来の金属成分が多量に溶存しているため、これが有機マトリックスを分解して空隙を生じたと推測され

る。今後は空隙生成機構に関して精査を進めて行くことが必要であると言える。

(5) 低屈組成の最適化（配合組成が膜物性に及ぼす影響）

低屈折用途向けの検討として、低屈組成の最適化を図るため、ナノインデントを用いて中空シリカ含有率がハイブリッド膜の物性（強度）に及ぼす影響を調べた。装置は TS-70 TriboScope を使用し、試料は Si 基板上のハイブリッド膜（中空シリカ/GLYMOU/架橋剤）、測定モードは Closed Loop（Force Control：押し込み荷重制御モード）である。ナノインデント測定の結果、屈折率と膜強度のバランスより、最適な中空シリカ含有率を選定することができた。

(6) 供試材の試作

今回開発した、高屈折率材料及び低屈折率材料を用いて試作した AR フィルムを以下に示す（図 2.5.2-6）。なお、本件に関しては特許 1 件の出願準備を進めている。



図 2.5.2-6 試作サンプル（AR フィルム）

2.5.2.3 高屈折率樹脂および、樹脂と高屈折率ナノ粒子との相溶性を両立するための表面修飾剤設計開発

無機ナノ粒子をマトリックス樹脂中に分散させることを目的に、無機粒子-表面修飾剤-樹脂からなる 3 元系ハイブリッドが広く検討されてきている。特に樹脂として既存製品の応用展開を志向する場合や、その延長線上として更なる樹脂部分の性能向上を目指す場合には重要な手法であると言える。この場合には、界面制御層である表面修飾剤の設計が重要なポイントである。

モデル修飾剤群を用いて構造活性相関データを採取することにより、分子設計上の基本的知見を蓄積してきている。この指針を基にして新規な表面修飾剤を考案し、MS 樹脂とのハイブリッド膜の光学特性を評価した。この新規表面修飾剤により表面修飾されたジル

コニア粒子は既存の修飾剤を使用した粒子に比べて、ハイブリッド膜の屈折率が格段に向上することがわかった。含量が約 40wt%の時には、屈折率の中間目標値である 1.6 を超える透明膜となる。

今後は分子設計指針の強化拡充を推進して修飾剤構造の最適化を図ると共に、より高屈折率が期待できるチタニア系への応用展開、高屈折率型高分子材料の新規開発を予定している。なお本件に関して特許 2 件の出願準備を進めている。

2.5.2.4 新規重合プロセスによる透明性を確保した屈折率制御

(1) 概要

本アプローチで採用している重合プロセスにより、相分離を回避して透明性に優れた材料とすることが可能である。

最初の段階は、ビーズミルによるメカノケミカル反応を応用した表面修飾処理である。ビーズミルによる粒子分散モデル図を図 2.5.2-7 に示す。表面処理反応は、カップリング剤と無機ナノ粒子の混合物をジルコニアビーズで攪拌・解膠・分散させることにより行う。ミリング後、遠心分離を行って粗大粒子を除去することによって目的とする表面修飾後の無機ナノ粒子分散液を得る。

以降のハイブリッド材料の作製は、表面処理後の無機ナノ粒子に、エポキシ樹脂および硬化剤を添加し、加熱により溶媒を除去・硬化させることにより重合を完遂させるものである。

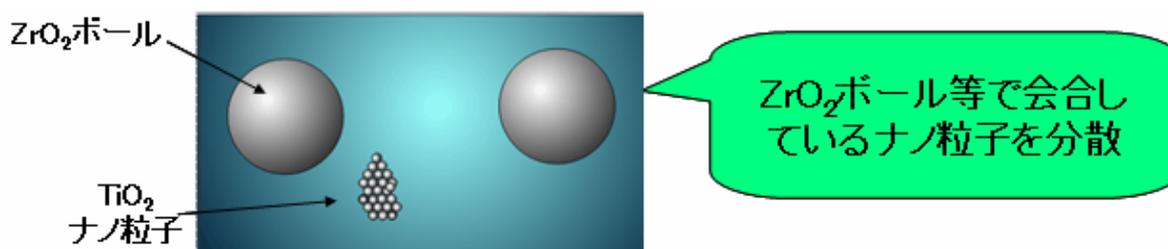


図 2.5.2-7 粒子分散モデル図

(2) アナターゼ型チタニアナノ粒子に表面処理結果

分散剤を添加した DMSO の混合溶媒にアナターゼ型チタニアナノ粒子とジルコニアビーズを添加し、会合したチタニアナノ粒子が解膠するミリング条件で攪拌・解膠・分散させることにより表面処理を行った。ミリング後、高速遠心分離を行って粗大粒子を除去することによって目的とする表面修飾後のアナターゼ型チタニアナノ粒子分散液を得た。その分散液は下図に示すように非常に良好な透明性を示した (図 2.5.2-8)。またこのメカノケミカルプロセスでは、従来手法に比較して少量の分散剤で十分な分散性を達成できることを同時に確認した。



図 2.5.2-8 表面修飾チタニアのトルエン分散液

(3) ハイブリッド化の検討結果

上述の表面処理後のアナターゼ型チタニアナノ粒子をに分散させた後に、所定量のエポキシモノマーと硬化剤を添加し、溶媒留去および加熱して完全硬化させた。得られたハイブリッド材は高い透明性を示した。

ヘーズメーター（日本電色工業 NDH5000）を用いた全光線透過率の測定結果からは、目標としている 90%以上の全光透過率は確保されていることが確認されている。

さらに、屈折率測定装置（メトリコン Model2010）を用いて生成物の屈折率を測定した結果、屈折率が最終目標値を超える 1.78 に達することが確認された。

また、重合前ハイブリッド材料の成形性を MFR 測定機（CEAST 社 MFT）で測定した結果、目標とした 30g/10min 以上の成形性を持つことが確認された。

以上の結果から、本手法によるハイブリッド材料の有するポテンシャルの高さが確認できたと言え、本研究に関する特許を一件出願手続き中である。

今後はチタニアナノ粒子の分散性改善とあわせて、光触媒活性が低いとされるルチル型ナノチタニア粒子とのハイブリッド化の検討を予定している。

(4) 供試材の試作

後段階重合時に型の中で硬化させることにより、目標とする直径 20mm 以上、厚さ 1mm 以上の供試物作製の検討を進めている。既に、組成条件や硬化条件等の基本条件は把握済みである。今後は、ハイブリッド材としての色調改善検討を進める事により、年度内に供試材を提供できる見込みである。

2.5.2.5 まとめと今後の課題

以上で述べた開発成果の達成状況を表 2.5.2-1 に示す。数値目標の達成状況は順調である。従って、今後は既述の開発コンセプトに基づき、既存の光学樹脂単独では達成が困難と思われる様な高次元での材料特性バランスの実現を目指していく。この目的のためには、

相反関係にある有機材料と無機材料の融合をナノレベルで達成する、全く新規な『超ハイブリッド材料』の材料としてのポテンシャルを検証しつつ、ユーザー企業との緊密な連携下で、実用的な観点に立った開発を更に加速していく事とする。

表 2.5.2-1 達成状況

検討項目	中間目標	最終目標	成果	達成状況
低屈折率光学材料				
低屈折率	≦ 1.42	≦ 1.4	1.38 ~ 1.40	◎
鉛筆硬度	≧ 3H	≧ 4H	3H	◎
成形加工性 (MFR, JIS K7210)	≧ 10g/10min	≧ 30g/10min	≧ 30g/10min	◎
供試物作製			作製済 (ARフィルム)	◎
高屈折率光学材料				
高屈折率	≧ 1.6	≧ 1.7	1.78	◎
光線透過率	≧ 90%	≧ 90%	≧ 90%	◎
成形加工性 (MFR, JIS K7210)	≧ 10g/10min	≧ 30g/10min	≧ 30g/10min	◎
供試物作製			作製済 (20φ、t=1mm) (ARフィルム)	○ ◎

研究開発項目① 超ハイブリッド材料創製技術 まとめ

表 2.5.2-2 超ハイブリッド材料創製技術まとめ

中間目標 の達成度	電気・電子材料分野：中間目標値達成 光学材料分野：中間目標値達成 ユーザー企業等との連携により実用化課題に対応する。				
成果の意義	* フレキシブル加工性の高い高熱伝導材料開発は世界最高 * 屈折率を合目的的に制御できる光学材料開発技術を確保				
知的財産権 の取得	7件 (5件出願準備中)				
成果の普及	論文及び 国際学会発表 29	国内学会発表 9	新聞雑誌 0	国際学会 招待講演 (国内) 0	展示会 13
成果の最終 目標の達成 可能性	電気・電子材料分野：フィラー界面制御技術向上により高熱伝導率 絶縁破壊電圧を耐熱樹脂適応による高耐熱性をクリアする。 光学材料分野：総合光学特性を向上させ実用化課題を解決する。				

Ⅲ. 研究開発成果について

3. 研究開発項目毎の成果（三菱化学株・（独）産業技術総合研究所）

3. 1 概要

近年の自動車用機器、情報・通信端末、ゲーム機、家電などの小型化、集積化の進展や自動車の環境負荷低減、燃費向上を目的としたHEVやEVなどの開発に伴い、用いられる電子チップやモーターなどの放熱を効率的に行うことが重要となってきており、それらは高熱伝導性とともにより電気絶縁性を同時に要求されている。一部の金属やセラミックスに匹敵する高熱伝導率を有する絶縁性の複合材料が開発されれば、その用途は一層拡大することが期待される（図3. 1-1）。

自動車用機器、情報・通信端末、ゲーム機、家電などの高性能化 発熱部はチップ集積部、モーター部などに集中 電氣的な絶縁性・高い放熱を求める分野が増加

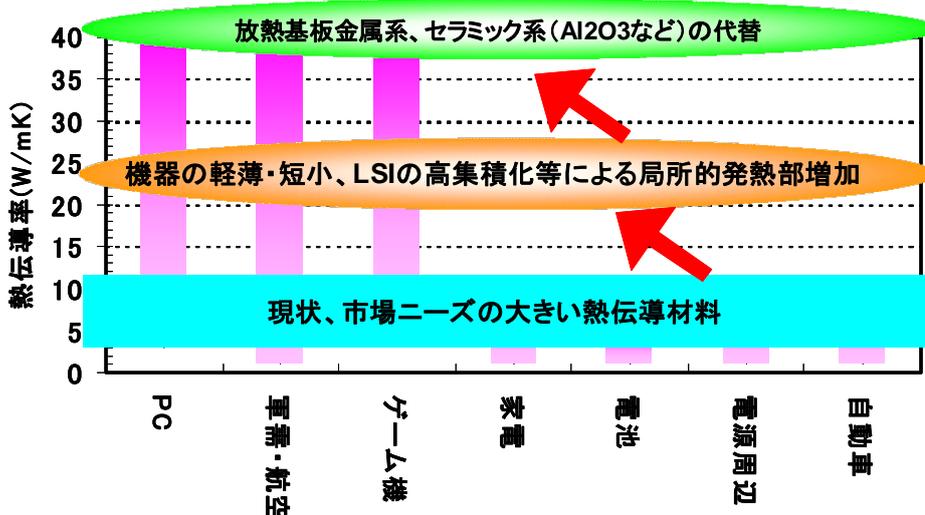


図3. 1-1 絶縁・放熱材料のニーズ

例えば、集積回路素子の放熱等に用いるシート状製品では、高熱伝導性や絶縁性という特性のほかに柔軟性が要求され、射出成形製品では高流動性、薄肉成形性、構造部材としての強度も要求される。また、セラミックス代替のような製品では、低線膨張係数であることが要求される（図3. 1-2）。

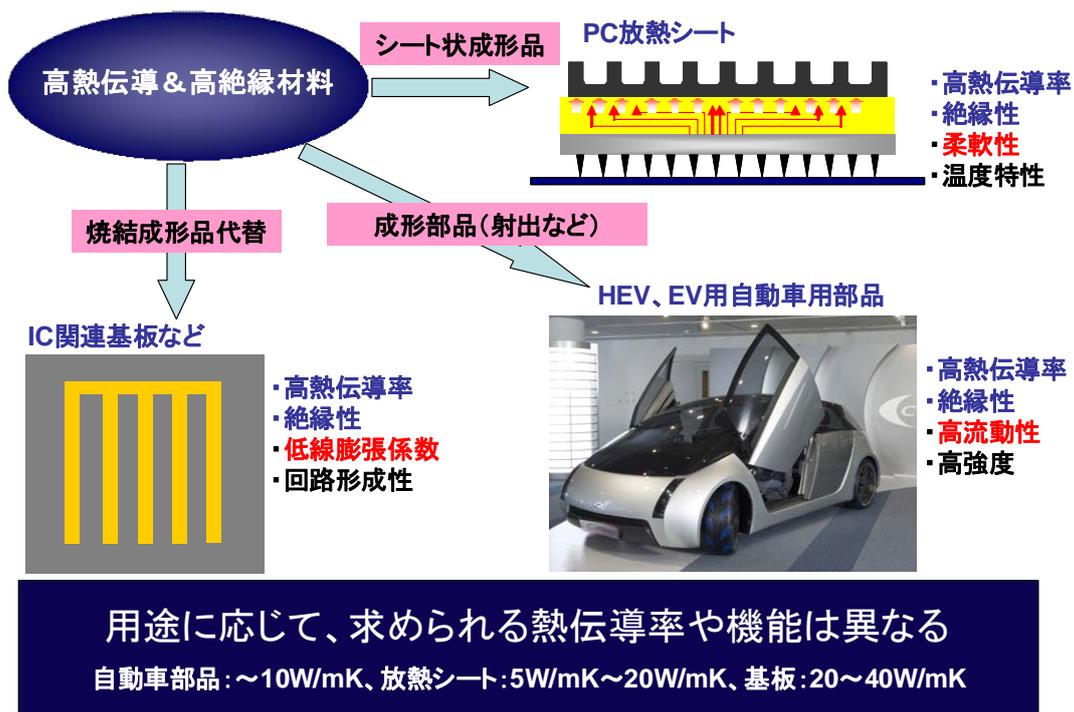


図3. 1-2 放熱材料の用途イメージ

要求される熱伝導率の範囲は様々であるが、同時に要求される柔軟性、成形性、強度などは、高熱伝導性を達成するためのフィラー高充填化に伴い低下することが多く、これらの相反する機能を両立することが必要となる。

複合材料で高熱伝導性を達成するためには、高熱伝導相をできるだけ連続させて熱伝導パスを形成させればよいが、単一の高熱伝導フィラーを充填するだけでは、低充填量ではフィラー同士の接触が少なく低熱伝導率であり、高熱伝導率にするために充填量を多くしようとしても充填量に限界（最密充填）があり、その付近では著しく流動性（成形性）が低下し、非常に加工しにくくなるという問題がある。そこで、我々は、高熱伝導ナノフィラーを用いて少量で熱伝導パスを形成（自己組織化、ハニカム状ネットワーク、配向制御等）させることにより、従来技術を上回る熱伝導率を低濃度で達成するという「低充填－高熱伝導」の戦略（コンセプト1）と、成形性を低下させることなく高充填化を図り、高熱伝導率を達成するという「高充填－高熱伝導」の戦略（コンセプト2）によって、相反機能を達成することを試みた（図3. 1-3）。

従来技術では、高熱伝導性と高流動性は相反する

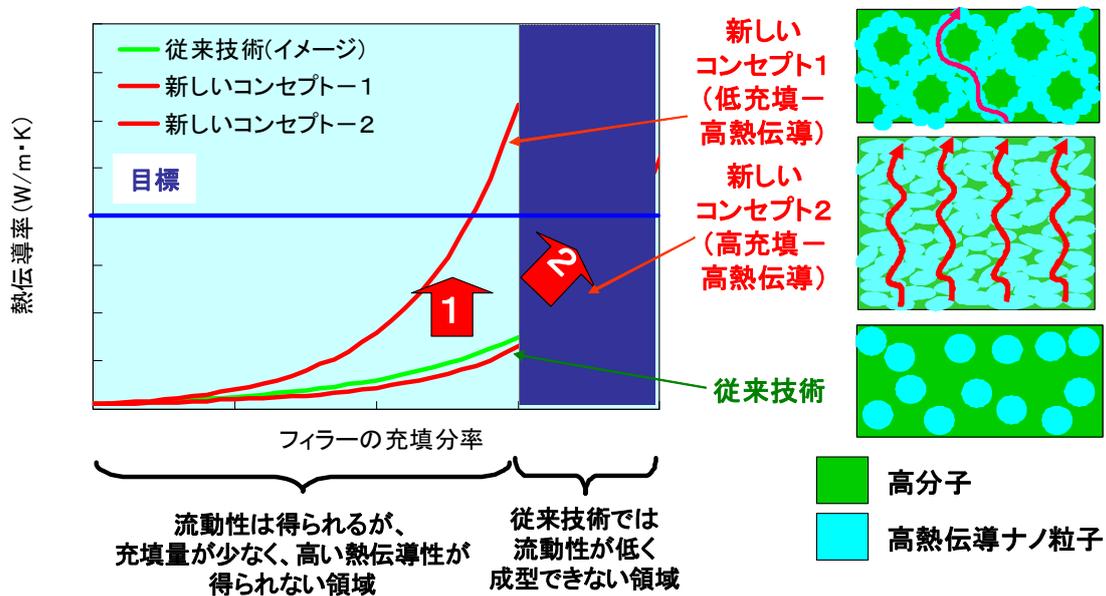


図3. 1-3 相反機能と従来技術の問題点

プロジェクトの推進に当たり設定した目標値は図3. 1-4の通りである。

金属チタン (~20W/m·K)、アルミナ (~40W/m·K) 程度の高熱伝導性を持ち、樹脂の電気絶縁性、成形性をあわせ持つ超ハイブリッド材料の開発を目指す。

	中間目標	最終目標
熱伝導率	≥ 20W/m·K	≥ 40W/m·K
粘度	≤ 1000 Pa·s	≤ 100 Pa·s
比重	≤ 3.5	≤ 2.5
耐衝撃強度	≥ 15 J/m	≥ 24 J/m
電気抵抗値	≥ 10 ¹² Ω·cm	≥ 10 ¹² Ω·cm

図3. 1-4 超ハイブリッド材料開発プロジェクト目標値

相反機能の達成のための、各基盤技術（材料技術、統合処理）と戦略との関係を図3. 1-5に示す。

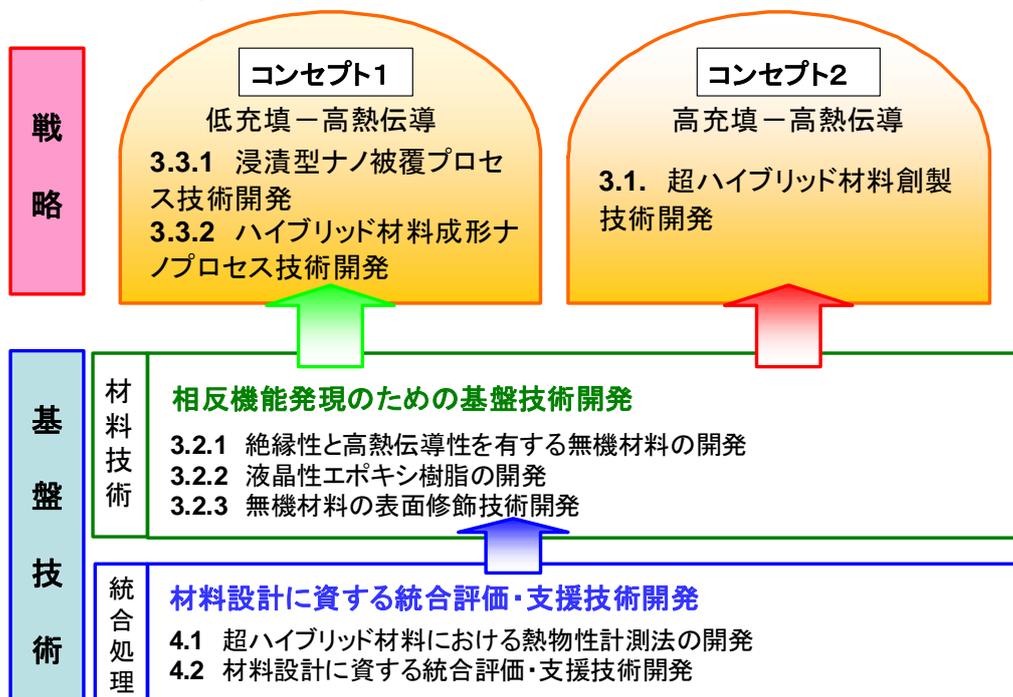


図3. 1-5 相反機能達成のための要素技術と戦略

また、相反機能発現のための基盤技術開発における構成要素のポイントを図3. 1-6に示す。

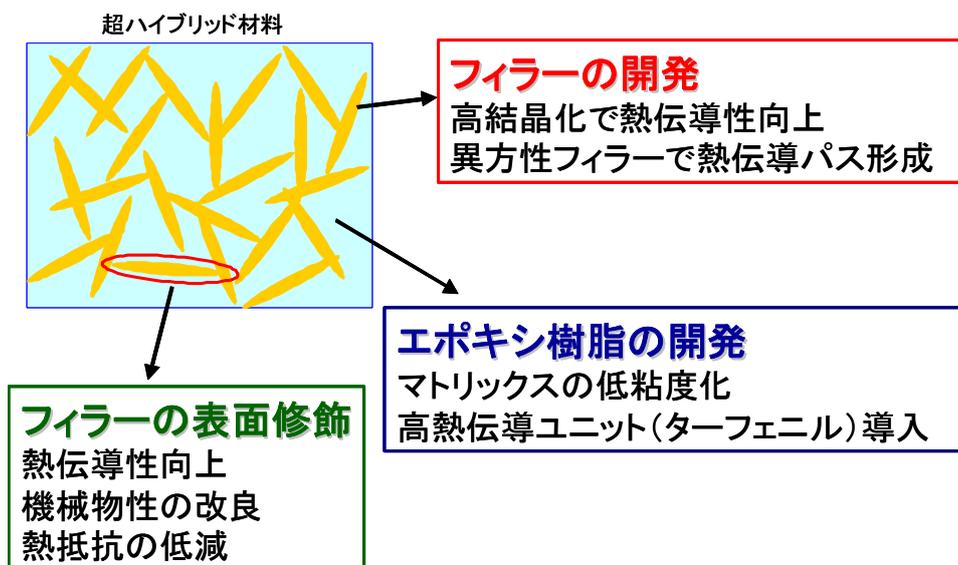


図3. 1-6 相反機能発現のための基盤技術開発におけるポイント

鋭意検討の結果、各物性項目は表3. 1-1に示すとおり、設定した中間目標値を達成した。また、各研究開発項目の成果をまとめたものを表3. 1-2～5に示す。詳細は次節以降に説明する。今後は中間目標達成の機構を解析して、最終目標値の達成に結び付けるとともに、開発された技術を広く展開することについても検討する。

表3. 1-1 中間評価までの目標達成状況

	中間目標	最終目標	現状-1	現状-2	中間目標達成度
熱伝導率 W/m・K	≥ 20	≥ 40	24	41	◎
粘度 Pa・s	$\leq 1,000$	≤ 100	170	450	◎
比重	≤ 3.5	≤ 2.5	1.8	1.9	◎
耐衝撃強度 J/m	≥ 15	≥ 24	22	33	◎
電気抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 10^{12}$	$\geq 10^{12}$	$\geq 10^{14}$	$\geq 10^{14}$	◎

表3. 1-2 ②相反機能発現のための基盤技術開発の成果

研究開発項目	目標	成果	達成状況	コメント
②-1 絶縁性と高熱伝導性を有する無機ファイバーの開発	【中間目標】 ①BNナノ粒子、BNナノシートの合成条件確立。 ②表面修飾可能な非酸化物無機ナノ材料を開発。 ③電気絶縁表面被覆法の開発。 【最終目標】 無機ナノ材料について、高熱伝導を達成できる粒子の合成。	①高結晶高純度BNナノシートの合成に成功。 ②Si ₃ N ₄ ナノワイヤー合成に成功。 ③Agナノロッド、Auナノシートの合成に成功。AgナノロッドのTi(OiPr) ₄ 絶縁被覆に成功。	○	窒化ケイ素ナノワイヤーの合成条件を確立し、ハイブリッド処理用試料を提供する。
②-2 液晶性エポキシ樹脂の開発	【中間目標】 高熱伝導で力学延伸や磁場配向に適した液晶性エポキシ樹脂の開発・合成を行う。 【最終目標】 メソゲン基配向を維持したまま成形性を改善した樹脂の開発。	・ドメイン高配向が可能な主鎖にターフェル骨格を有する液晶エポキシの合成に成功。 ・高配向と易成形性が期待されるターフェル型ツインメゲンエポキシの合成にも着手、高重合度のエポキシモノマー含有で液晶性発現を見出す。	◎	・ターフェル型エポキシにファイバーを複合化した系で磁場効果を検討。 ・ターフェル型ツインメゲンエポキシの大量合成プロセス検討。
②-3 無機ナノ粒子-樹脂ハイブリッド化技術開発	【中間目標】 無機ナノ粒子表面への官能基導入手法確立。 【最終目標】 官能基の効率的導入、ナノ粒子被覆樹脂粒子利用によりそのプロセス技術開発への適用。	・BN粒子表面へのエポキシ基含有鎖の導入条件確立。 ・BN粒子表面修飾により粘度低下、力学強度(引張剪断強度)向上、熱伝導率向上を確認。	◎	新しいコンセプト2のファイバーの崩壊現象を解析し、基盤技術として超ハイブリッド系レオロジーを掘り下げる。

表3. 1-3 ③相反機能材料創製プロセス基盤技術開発の成果

研究開発項目	目標	成果	達成状況	コメント
③-1 浸漬型ナノ被覆プロセス技術開発	【中間】 ①液晶性エポキシ延伸紡糸の基礎検討と技術の見極め。 ②塗布性や接着性の確認および熱伝導率の見極め。 【最終目標】 樹脂表面にナノ粒子を均一かつ緻密に並べるナノ粒子被覆樹脂作製のプロセス技術を開発する。	①長さ378mのヒーターが必要(現実的に不可能)であること判明。 ②熱伝導率の目標値100W/mKに対して20W/mK程度の結果となった。	—	本検討項目は技術的難易度が非常に高いことを確認した。 技術推進会議(H20年12月25日)のコメントもあり、高充填-高熱伝導コンセプトに注力することとした。
③-2 ハイブリッド材料成型ナノプロセス技術開発	【中間目標】 ①ハニカム構造による熱伝導性改善効果を確認する。 ②市販材料を用い、成型プロセス側から高熱伝導性の検討を行う。 ③磁場発生装置を用い液晶エポキシ樹脂の基礎検討を行う。 【最終目標】 熱伝導に異方性のある放熱材料を開発する。	①表面修飾BN粒子被覆フェノール樹脂粒子のハニカム構造で熱伝導率2倍(35vol%時)。 ②櫛型構造成型体で熱伝導制御の可能性を見出した。 ③液晶エポキシ樹脂の熱特性を磁場配向により評価し、約2倍の高熱伝導率化を達成。	◎	研究開発項目②で得た知見を融合し、レオロジー問題を解決して目標とする相反機能を満足した超ハイブリッド材料の試作品を開発する。

表3. 1-4 ④材料設計に資する統合評価・支援技術開発の成果

検討項目	目標	成果	達成状況	コメント
④-1 超ハイブリッド材料における熱物性計測法の開発	<p>【中間目標】</p> <p>①高熱伝導性ナノ粒子の薄膜、粒子-樹脂複合構造の熱物性評価手法を整備。</p> <p>②熱物性データを材料開発へとフィードバック。</p> <p>【最終目標】</p> <p>①ハイブリッド材料用熱物性分布計測技術の開発(既存装置の高度化)。</p> <p>②データを蓄積し研究開発項目④-2へ提供。</p>	<p>①熱物性分布計測技術の高度化を前倒しで着手した。</p> <p>②周期スポット加熱放射测温法によりナノ粒子薄膜試料、ナノ粒子/樹脂繊維複合材料の熱物性評価を実施した。</p>	◎	ナノ粒子薄膜の定量的評価結果に基づき、熱伝導性パス開発の方向性修正。測定データは開発パートの方針決定の基準として活用。
④-2 材料設計に資する統合評価・支援技術開発	<p>【中間目標】</p> <p>①項目②、③の微視的計測を中心にして、計測値を収集、解析、統合処理を体系化を行う。</p> <p>②巨視的評価手法の検討を行う。</p> <p>【最終目標】</p> <p>①相反機能発現に関わる知識の体系化を行う。</p>	<p>①産総研熱物性データベースを統合処理、体系化のフレームワークとして試行導入し熱物性データなどを蓄積した。微視的解析では分子レベルでの考察を行い理論限界を解析した。</p> <p>②熱物性測定実データから、巨視的評価解析を試行し、高次のゆらぎ特性に系を特徴づける情報が含まれる可能性を見出した。</p>	◎	ミリからマイクロ、ナノの多段階の材料スケールに対応したハイブリッド材料の機能評価測定データの蓄積を充実させる。ゆらぎ解析などの手法材料機能評価基準を探索する。

表3. 1-5 ①超ハイブリッド材料創製技術開発の成果

研究開発項目	目標	成果	達成状況	コメント
①超ハイブリッド材料創製技術開発	<p>【中間目標】</p> <p>ユーザー候補企業等から、実用化するための課題に関する情報を収集し、金属チタン(～20W/m・K)程度の高熱伝導性と各目標値を達成する。</p> <p>熱伝導率≥20W/m・K 粘度≤1000 Pa・s 比重≤3.5 衝撃強度≥15 J/m 電気抵抗値≥10¹²Ω・cm</p> <p>【最終目標】</p> <p>アルミナ焼結体(～40W/m・K)程度の高熱伝導性を持ち、樹脂の電気絶縁性、成形性をあわせ持つ超ハイブリッド材料を開発し、各目標値を達成する。</p> <p>熱伝導率≥40W/m・K 粘度≤100 Pa・s 比重≤2.5 衝撃強度≥24 J/m 電気抵抗値≥10¹²Ω・cm</p>	<p>高充填-高熱伝導コンセプトに基づき中間目標を達成した。</p> <p>熱伝導率=24W/m・K 粘度=170Pa・s 比重=1.8 衝撃強度=22J/m 電気抵抗=10¹⁴Ω・cm</p> <p>家電メーカーA社に30W/m・Kのサンプルを持ち込み協議した。コスト重視でない、全く新しい製品への搭載を継続して議論することを確認した。</p> <p>家電メーカーB社より熱伝導シート材の照会があり、三菱化学グループ会社にて試作を検討することになった。</p> <p>顧客情報より、熱伝導部材は必ずしも厚さ方向のみの熱伝導性だけでないことが分かった。</p>	◎	<p>熱伝導シート材料を試作し、顧客へサンプルワークを行うことで、熱伝導以外の要求性能を把握し、相反機能を解決するための基盤技術開発へ課題をフィードバックする。</p> <p>超高熱伝導性部材のサンプルを試作し、主要顧客と情報交換を行い、具体的な新規用途を探索する。</p>

3. 2 ②相反機能発現のための基盤技術開発

3. 2. 1 絶縁性と高熱伝導性を有する無機材料の開発（大阪大学担当）

3. 2. 1. 1 中間評価までの達成状況

無機材料が高熱伝導フィラーとしてポリマーに添加される場合、高熱伝導を達成するためには 40vol%以上の多量のフィラーが必要となる。そこで、より少量のフィラー添加量で高熱伝導性達成を発現させるために、高熱伝導フィラーとして知られている窒化ホウ素 (BN) ナノ粒子、ナノチューブの合成を検討した。その結果、コバルト (Co) を触媒として使用することで高結晶性の BN ナノ粒子の合成に成功している (図 3. 2. 1-1、図 3. 2. 1-2)。また、高熱伝導性ではあるが、導電性を有する金属ナノ粒子を合成し、その表面を絶縁被覆することで、絶縁性と高熱伝導性を達成する試みも行った。金属ナノ粒子としては、銀 (Ag) ナノロッド (図 3. 2. 1-3) および、コスト面でより実用的な銅 (Cu) ナノロッドを検討した。さらに、セラミックス系の熱伝導フィラーとして窒化ケイ素 (Si_3N_4) ナノワイヤーの合成についての検討も行った。Cu ナノロッドの合成条件は、Ag ナノロッドとは異なり容易にアスペクト比の大きなロッドを合成することはできなかったが (今後さらに最適化が必要である)、 Si_3N_4 ナノワイヤーに関しては、一部合成条件の最適化が必要であるものの、実験室レベルでの合成法を見出した (図 3. 2. 1-4)。 Si_3N_4 の表面層は Si-O になっており、シリカ粒子分散の知見を生かすことができるため、応用への障害が少ないことが期待される。現在、セラミックスの高熱伝導フィラーとしては、窒化アルミニウム (AlN) や窒化ホウ素 (BN) が用いられているが、高い異方性と熱伝導率を併せ持つ Si_3N_4 ナノワイヤーは AlN、BN の熱伝導率を損なうこと無く材料物性を向上できる可能性が高いと期待される。

導電性を有する金属ナノ材料の絶縁処理技術に関して、酸化チタン (TiO_2) 被覆による絶縁処理技術も開発した。

Coを触媒として高結晶性BNナノ粒子の合成に成功

BNの合成: Co触媒の添加効果 → ホウ酸(H₃BO₃) + 尿素(NH₂CONH₂)

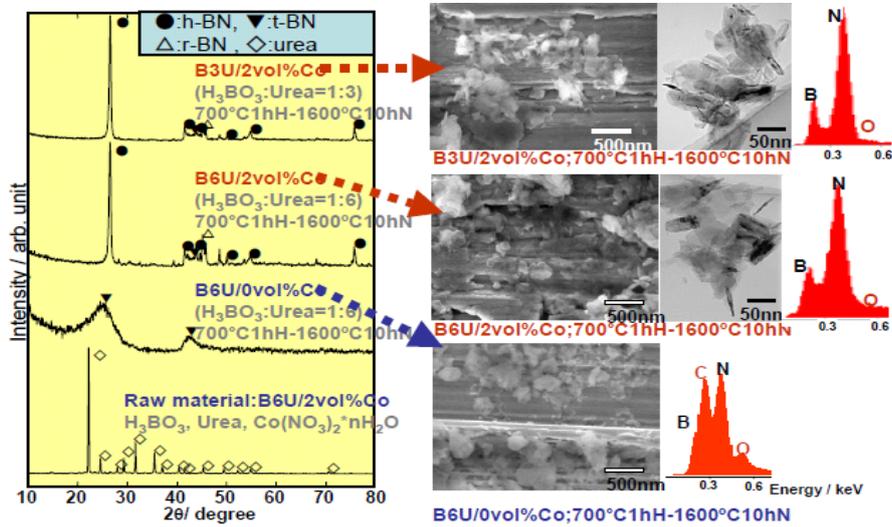


図 3. 2. 1 - 1 高結晶性 BN ナノ粒子の合成

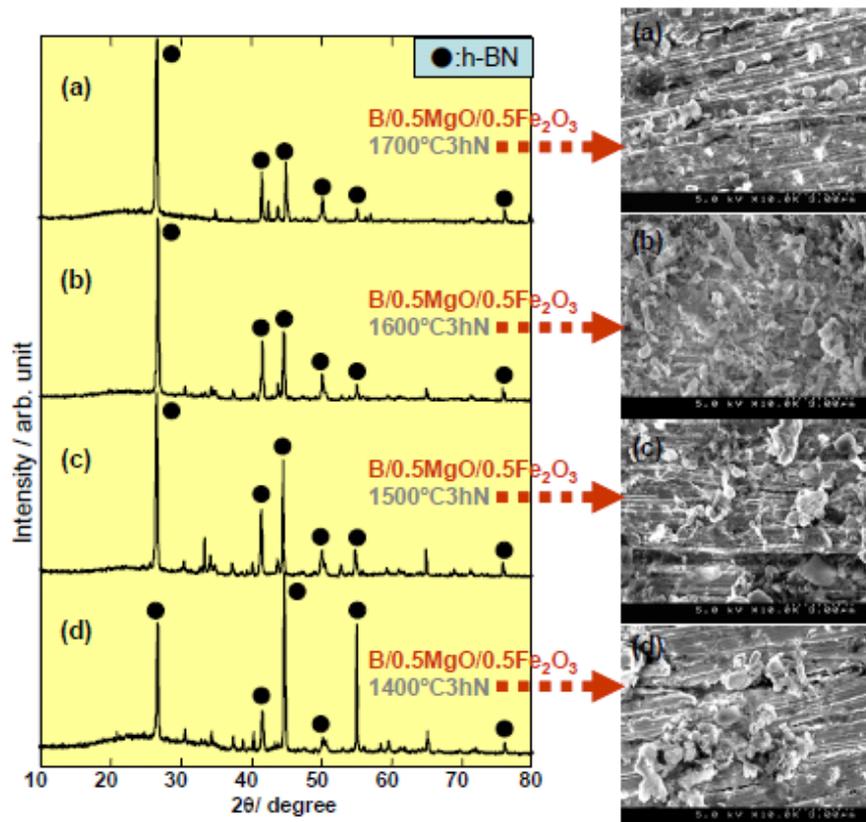


図 3. 2. 1 - 2 BN ナノチューブの合成

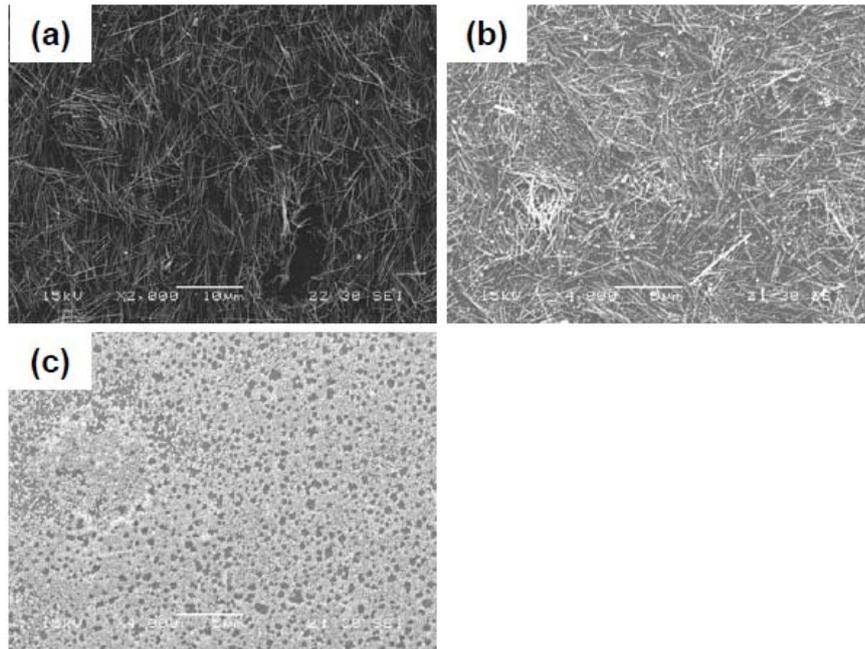


図3. 2. 1-3 ポリオール法により合成した Ag ナノロッドの電子顕微鏡写真

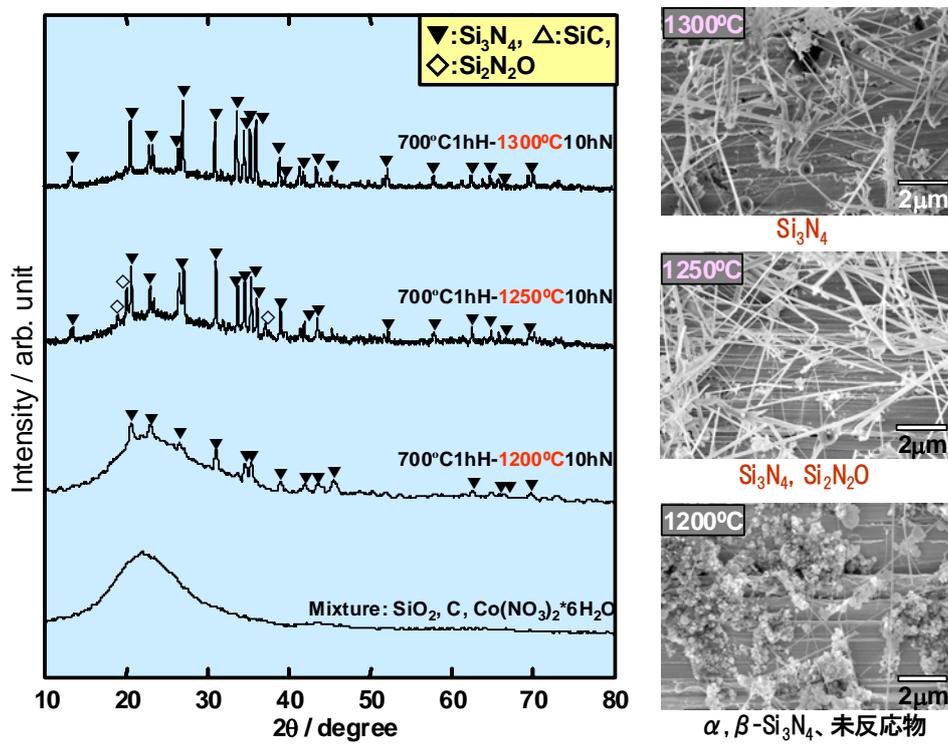


図3. 2. 1-4 窒化ケイ素ナノワイヤーの合成 (X線回折と電子顕微鏡写真)

3. 2. 1. 2 これまでの成果まとめ

BN ナノ粒子の合成

触媒として少量の Co を添加することで、ホウ酸と尿素から高結晶性の BN ナノ粒子の合成に成功した。

金属ナノファイラー

- ・ Ag ナノロッドの合成および異方成長のメカニズムを解明した。
- ・ Ag ナノロッドの合成で得られた知見をもとに、Cu ナノロッドの合成を行ったが、ロッド状物質の収率が低く、更なる最適化検討が必要であることが判った。
- ・ チタン酸テトライソプロポキシドを添加したポリオール法を開発することにより、絶縁被覆 Ag ナノロッド (TiO₂ 被覆 Ag ナノロッド) の合成に成功した。

セラミックスファイラー

- ・ 触媒として少量のコバルトを添加し、1250°C、10 時間の熱処理の後、1400°C 熱処理を行うことで Si₃N₄ ナノワイヤーの合成に成功した。

3. 2. 1. 3 研究発表・講演、論文、特許等の状況

研究発表・講演

1) Large-scale synthesis of micrometer-scale single-crystal gold nanosheets by polyol process

J. Jiu, K. Suganuma, K. Kim, T. Nemoto, R. Kozawa, and S. Isoda

2008 International Materials Research Conference, Chongqing, China, June 9 - 12, 2008

2) Synthesis of Ag nanorods and application to soft die attaching,

J. Jiu, K. Murai, K.S. Kim and K. Suganuma,

7th IEEE Conference on Polymers & Adhesives in Microelectronics & Photonics, Germany, August 17-20, 2008.

3) Preparation of Silver Nanorods: Affect of Additive Agent

Jinting Jiu, katsuaki Suganuma, Keunsoo Kim,

The 12th SANKEN International Symposium. Osaka, January 22, 2009

論文

1) Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process

Jinting Jiu , Keiichi Murai, Doseop Kim, Keunsoo Kim, Katsuaki Suganuma

Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 333–338

特許等

なし

その他の公表（プレス発表等）

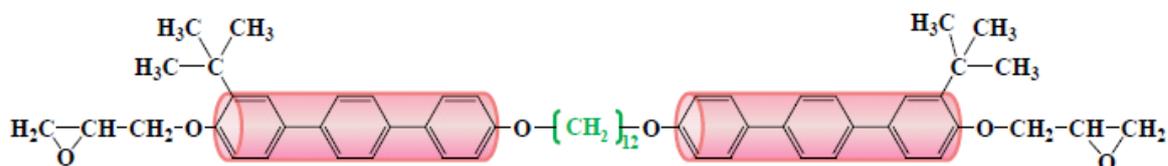
なし

3. 2. 2 液晶性エポキシ樹脂の開発 (三菱化学、関西大学担当)

3. 2. 2. 1 中間評価までの達成状況

既存の液晶性エポキシ樹脂の欠点であるシッフ塩基の加水分解性を改善するために、化学的に安定な構造をメソゲン基とする樹脂の合成を行った。その際に、柔軟鎖を導入することで低融点化を計り、分子量分布を有するエポキシ樹脂が得られた(図3. 2. 2-1)。合成により得られた中間体ジフェノールのエポキシ化生成物の GPC 測定を行った結果、最終生成物のピーク位置及びピーク面積比は原料である中間体ジフェノールとほぼ変化がないことが観察された。平均繰り返し単位数は、中間体ジフェノールと同様に分布を示し、それぞれ $n=0.9, 0.3, 0.1$ となった。また FT-IR 測定を行ったところ、エポキシ化後、 915cm^{-1} にエポキシ基に起因するピークが新たに観察された。また、 1030cm^{-1} の芳香族エーテルに起因するピークの増加、 $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ のヒドロキシル基に起因するピークの減少も観察された。このことから、エポキシ化は達成されたものと考えられる。

さらに、得られたエポキシ樹脂モノマーの熱的な挙動を把握するために、DSC 測定(図3. 2. 2-2)、偏光顕微鏡観察(図3. 2. 2-3)を行った。その結果、原料である中間体ジフェノールとアミンが当量系及び2倍量系のみ一部液晶相に起因すると考えられる複屈折パターンが観察され、4倍量系では全く観察されなかった。また、液晶相を一部示すと考えられる温度範囲においても、2倍量系が 10°C 弱であったのに対し、当量系が約 40°C と差異が観察された。



ターフェニル型ツインメソゲンエポキシの合成に成功

図3. 2. 2-1 合成したターフェニル型ツインメソゲンエポキシ樹脂

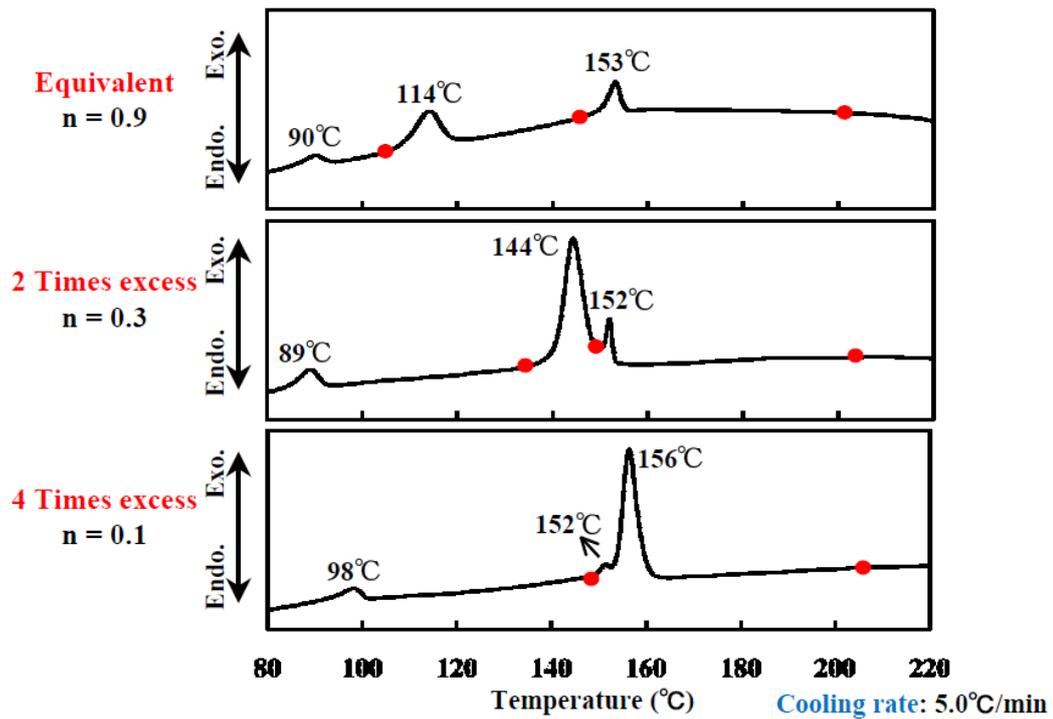


図 3. 2. 2-2 繰り返し単位数の異なるエポキシ樹脂の DSC チャート

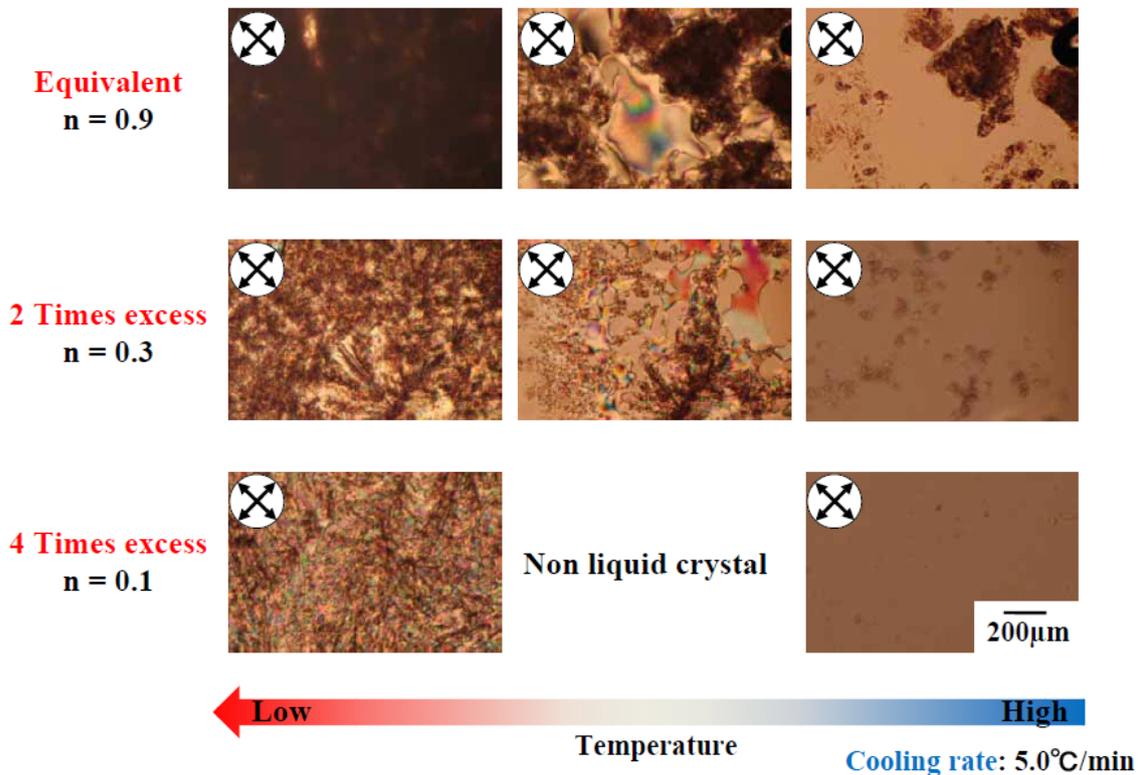


図 3. 2. 2-3 合成エポキシの液晶性

3. 2. 2. 2 これまでの成果まとめ

平成 20 年度は、昨年度合成方法を確立した液晶性エポキシ樹脂を用いた磁場配向制御と熱伝導性についての検討を行い、磁場印加によって高い熱伝導性を有する硬化物が調製

可能であることを明らかとした（3. 3 相反機能材料創製プロセス基盤技術開発の項参照）。

3. 2. 2. 3 研究発表、講演、論文、特許等の状況

研究発表・講演

- 1) 原田美由紀、長沼香保里、松本真実、越智光一、第58回ネットワークポリマー講演討論会要旨集 p.269-270, 2008
- 2) 原田美由紀、○安藤純一郎、長沼香保里、越智光一、日本接着学会関西支部第4回若手研究者の会要旨集 P-4, 2008

論文

なし

特許等

なし

その他の公表（プレス発表等）

なし

3. 2. 3 無機材料の表面修飾技術開発（大阪市工研担当）

3. 2. 3. 1 中間評価までの達成状況

無機ナノ粒子表面を修飾することにより、

- a. 無機粒子の2次凝集抑制による粘度低下
- b. 樹脂と反応（相互作用）する官能基の導入による力学強度の向上
- c. フィラー間のフォノン伝導性向上による熱伝導率の向上

などの作用や効果が期待できると考え、その検証を行うための修飾条件の検討を行った。

官能基を有する有機鎖で粒子表面を修飾するための条件を確立した。また、修飾粒子を含む樹脂複合材料を作製し、熔融粘度、力学的強度、熱伝導率において、表面修飾の効果があることを示した（図3. 2. 3. 1-1）。また、ハニカム構造形成に関して、有機フィラー表面への無機熱伝導フィラー粒子被覆処理を実施したが、処理時に熱伝導フィラー粒子が変質し、かつ成型時に被覆粒子間剥離が発生したためハニカム効果は確認できなかった。表面修飾した無機粒子で被覆した表面被覆熱伝導粒子を作製し、ハニカム構造を形成させることで低充填量では熱伝導率の改善効果があることがわかった。

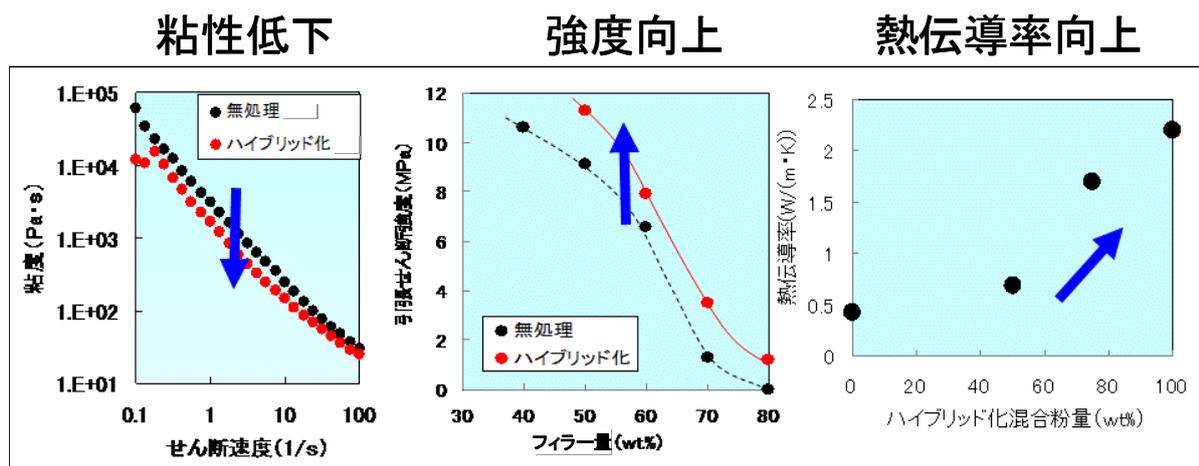


図3. 2. 3. 1-1 有機無機ハイブリッドの期待効果

3. 2. 3. 2 これまでの成果まとめ

粒子の表面修飾

無機ナノ粒子の表面を官能基含有の有機鎖で修飾するため、分散処理条件や表面修飾の反応条件を検討し、その表面修飾処方確立した。また、修飾粒子を用いて樹脂材料を作製し、力学的強度や熔融粘度において、表面修飾の効果があることを示すとともに、修飾粒子間に化学結合を形成することで熱伝導率も大きく向上することを示した。

ハニカム構造検証

無機ナノ粒子を用いてナノ粒子被覆樹脂粒子を作製、ハニカム構造を形成し、熱伝導性と構造の関係を調べた。表面処理をしていないBN被覆では、被覆時にBN粒子が変質し、かつ成型時に被覆粒子間に剥離が発生したため熱伝導率が低下、ハニカム構造の効果を確認できなかった。

認できなかったが、表面修飾した粒子を用いた場合、低充填量域では熱伝導性向上に大きな効果があることがわかった。

3. 2. 3. 3 研究発表・講演、論文、特許等の状況

研究発表・講演

- 1) 平野寛、長谷川喜一、上利泰幸、「熱分解 GC/MS を用いたシランカップリング剤処理の評価」、第 58 回ネットワークポリマー講演討論会、平成 20 年 10 月 9 日、合成樹脂工業協会
- 2) 上利泰幸、「複合高分子材料のフィルム面方向の有効熱拡散率の測定」、第 29 回日本熱物性シンポジウム、平成 20 年 10 月 10 日、日本熱物性学会
- 3) 加藤孝、永原孝俊、中村貴史、上利泰幸、越智光一、「重合性液晶材料 (PLCs) を利用したアクリル系配向フィルムの熱伝導特性」、第 29 回日本熱物性シンポジウム、平成 20 年 10 月 10 日、日本熱物性学会
- 4) 上利泰幸、「複合系高熱伝導性樹脂の現状」、第 36 期第 4 回特別講演会、平成 21 年 1 月 28 日、エポキシ樹脂協会
- 5) 上利泰幸、「新しい放熱材料の開発と熱伝導性の解析」、セミナー (放熱材料の設計と熱伝導フィラーの分散・充填技術とその評価)、平成 21 年 2 月 23 日、技術情報協会
- 6) 上利泰幸、「高熱伝導性プラスチックの開発とその現状」、第 232 回プラスチック技術講演会、平成 21 年 3 月 10 日、プラスチック技術協会

論文

なし

特許等

なし

その他の公表 (プレス発表等)

なし

3. 3 ③相反機能材料創製プロセス基盤技術開発

3. 3. 1 浸漬型ナノ被覆プロセス技術開発（三菱化学担当）

3. 3. 1. 1 中間評価までの達成状況

エポキシ樹脂材料の延伸・紡糸技術について基礎検討を実施したが、安定的に繊維化することは極めて難しいことがわかった。このため、延伸紡糸エポキシ樹脂繊維の代替材料として、溶液紡糸の液晶性樹脂繊維および液晶性樹脂フィルムを用いた。これに窒化ホウ素微粒化フィラーでの塗布検討を実施し、各種フィルムで塗膜形成の条件探索を行った結果、樹脂繊維への被覆処理、被膜作製は可能であることを確認した。

平成20年度の研究において、2次元窒化ホウ素（BN）ナノ粒子は単分散状態でディップ塗布することにより、基材表面に配向した連続膜を形成させることは可能であったが、BN ナノ粒子は極めて凝集力が強く、塗布可能な有機溶剤系において分散安定性を確保できる分散処方確立できなかった。

3. 3. 1. 2 これまでの成果まとめ

エポキシ樹脂材料の延伸・紡糸技術について基礎検討^{1, 2)}を実施したが、安定的に繊維化することは極めて難しいことがわかった。代替材料として、溶液紡糸の液晶性樹脂繊維と液晶性樹脂フィルムを用い、窒化ホウ素微粒化フィラーでの塗膜形成条件の探索を行った。現時点での最良塗布液にて樹脂繊維への被覆処理を実施し、被膜作成可能であることを確認した。

2次元BNナノ粒子は単分散状態でディップ法により塗布することで、基材表面で配向した連続膜を形成させることは可能であることが判明したが、BNナノ粒子は極めて凝集力が強く、検討した範疇においては塗布可能な有機溶剤系においては分散安定化を確保できる分散処方は確立できなかった。

エポキシ紡糸には長さ378mのヒーターが必要（現実的に不可能）であること、BN塗布繊維は熱伝導率の目標値100W/(m・K)に対して、20W/(m・K)程度であることを確認した。

3. 3. 1. 3 研究発表、講演、論文、特許等の状況

研究発表・講演

なし

論文

なし

特許等

なし

その他の公表（プレス発表等）

なし

3. 3. 2 ハイブリッド材料成形プロセス技術開発（油化電子、関西大学担当）

3. 3. 2. 1 中間評価までの達成状況

a. ハニカム構造による熱伝導性改善効果の確認

ハニカム状モデル構造により、熱伝導フィラー含有量を低減化できる可能性があることが判った。これは、熱伝導フィラーのパーコレーションを低濃度で実現させていることによる。しかし、本研究にて目指している $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上の高熱伝導率を実現するためには、熱伝導フィラーの含有率をさらに上げる必要がある。このためには、ハニカム状構造のエポキシ樹脂+熱伝導フィラーの領域の熱伝導率を高くする必要があり、この領域の熱伝導フィラーの含有量を大幅に上げるか、熱伝導フィラーを高熱伝導化するなど、高熱伝導化の手法が必要である。

課題としては、高熱伝導化（熱伝導フィラーの高含有時）における効果確認の必要があるが、これには、加工性を考慮した改良が重要である。

b. 熱伝導パス形成基礎検討

成形品形状と熱伝導フィラー形状を組み合わせることで、熱伝導フィラーの配向を制御し、熱伝導性パスの方向を制御できる可能性があることが判った。

課題としては、本手法は、熱伝導率（熱伝導パス）の方向性を制御できるが、全体の熱伝導率を大幅に改善することはできないので、フィラーの熱伝導率、フィラー間接触熱抵抗、樹脂の熱伝導率などの改善が必要である。

c. 磁場発生装置の製作

磁場発生装置の設計・作製を行った。磁場測定を行い、設計仕様通りであることを確認した。

関西大学に設置し、液晶エポキシ樹脂の磁場中での配向硬化条件を最適化することで、液晶ドメインの高配向化とともに未配向硬化品と比較して約2倍の熱伝導率向上を達成した。

3. 3. 2. 2 ハニカム状構造による熱伝導性改善効果の確認

熱伝導フィラーが存在する相を限定する（相分離構造効果、ハニカム状構造効果）ことにより、熱伝導フィラーの充填量見合いの熱伝導率を大きくすることができた。その結果を、図3. 3. 2. 2-1に示す。

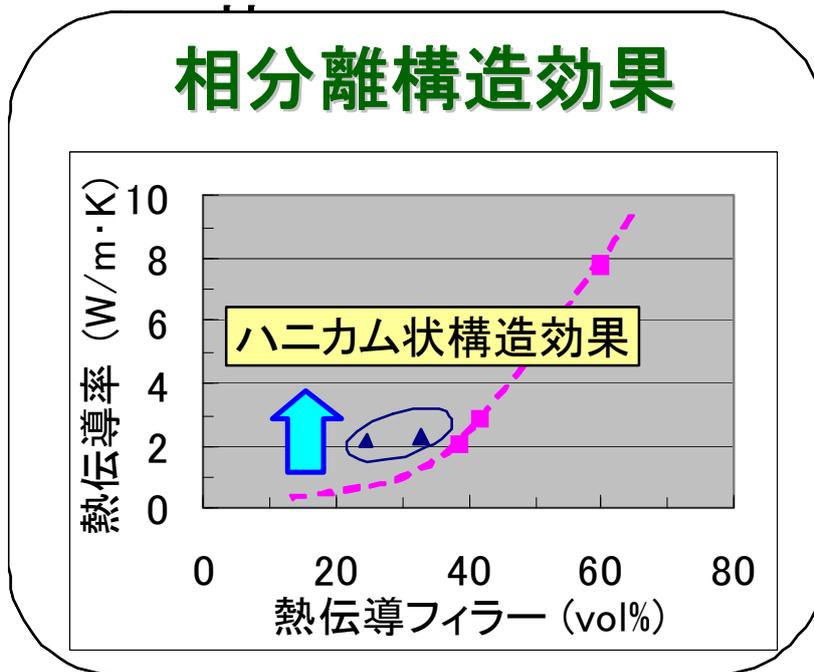


図 3. 3. 2. 2-1 相分離構造効果による熱伝導率の向上

3. 3. 2. 3 熱伝導性パス形成の基礎検討

耐熱性樹脂をマトリックスとし熱伝導フィラーを配合した系において、成形方法による構造制御の考え方の模式図とその結果を図 3. 3. 2. 3-1 に示す。厚さ方向の熱伝導特性が向上していることがわかる。

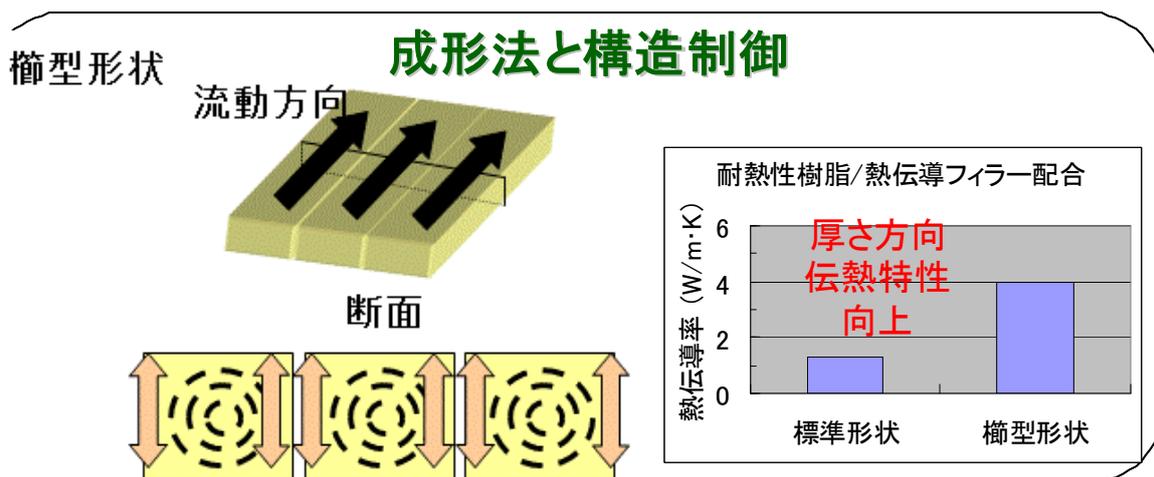


図 3. 3. 2. 3-1 成形法による構造制御と熱伝導率

3. 3. 2. 4 磁場発生装置の製作と磁場配向評価

本装置を関西大学に設置し、液晶エポキシ樹脂の磁場配向実験を行った。

メチル分岐含有ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の磁場配向制御

硬化方法

(3-メチルターフェニルジグリシジルエーテル (DGETP-Me) /4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM) の硬化)

DGETP-Me 2.0g (5.2×10^{-3} mol) を 220°C に設定したホットプレート上で完全に溶融させた。これを 240、170、120°C に設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め溶融させた化学当量の DDM 0.52 g (2.6×10^{-3} mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240°C、170°C、120°C の恒温槽中で 10 分間硬化させた。

(磁場印加条件下における DGETP-Me/DDM 硬化)

上記と同様に、DGETP-Me 2.0g (5.2×10^{-3} mol) を 220°C に設定したホットプレート上で完全に溶融させた。これを 240、200、170°C に設定したホットプレート上へ移し、そこへ予め溶融させた化学当量の DDM 0.52 g (2.6×10^{-3} mol) を加え、1 分間攪拌混合した。これを、それぞれ 240、170、120°C に設定した磁場印加装置内で 5 分間硬化させた。また、磁場強度が 1T となるように設定した。

分析条件

(偏光顕微鏡観察)

相構造の観察は偏光顕微鏡(BH-2、OLYMPUS(株)製)を用いて行った。モノマーの液晶性の検討には、ホットステージ(TPC-2000、ULVAC(株)製)を用いた。観察条件は、倍率 200 倍(接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 20 倍)もしくは 100 倍(接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 10 倍)、昇温速度 5°C/min とした。硬化物の相構造の観察では硬化物を約 40 μ m に研磨し、観察サンプルとした。

(X 線回折測定)

硬化物の相構造の確認は X 線回折測定により行った。測定には、X 線回折装置 (NANO-Viewer MicroMax-007HF、Rigaku(株)製) 及びイメージングプレート (R-AXIS IV、Rigaku(株)製) を用いた。測定試料は厚さ 2.2 mm とし、Cu ($k\alpha$ 、 $\lambda=1.54\text{\AA}$) ターゲットを用い、管電流 40 mA、管電圧 30 kV、測定範囲 $2\theta=0 \sim 25^\circ$ 、照射時間 5 min とした。なお、磁場印加系の X 線入射方向は磁場印加方向と垂直とした。

(熱拡散率測定)

硬化物の熱拡散率はレーザーフラッシュ法により測定した。サンプルサイズは直径 10mm、厚み 500 μ m とした。レーザー照射に伴う露光漏れをなくすため、両面にカーボンスプレー (グラファイトコート、日本船舶(有)) を噴霧し、室温で乾燥させた。熱拡散率測定にはレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC-7000 ULVAC-RIKO(株)製) を用いた。測定条件はレーザー照射波長 694.3nm、パルス幅 1ms、常温測定とした。また、磁場印加系の測定方向は、磁場印加方向と平行に測定を行った。熱拡散率は以下の式を用いて求めた。

$$\alpha = 0.1388 \cdot l^2/t_{1/2}$$

α : 熱拡散率 (cm^2/s)

$t_{1/2}$: 試料表面の温度変化が半分に至るまでの時間 (ハーフタイム) (ms)

l : 試料厚み (mm)

(熱伝導率の算出)

熱伝導率は、熱拡散率、比熱容量及び密度の積から算出した。

磁場印加による硬化物の配列構造の変化

それぞれの硬化条件で調製した硬化物の相構造について検討するため、XRD 測定を行った。その結果、240℃硬化系においては、ラウエ像は均一なデバイ環を示し、回折パターンは $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードなピークのみが観察された。さらに、方位角方向の測定ではピークが観察されなかった。これらのことから、240℃硬化系では、等方相硬化物が得られ、磁場印加の影響を受けていないと考えられる。これに対し、170℃、120℃硬化系においては、不均一なデバイ環の分布が観察された。特に 120℃硬化系では、低角度においてスメクチック相に起因するピークが観察された。これらのことから、170℃、120℃硬化系では、磁場印加方向と平行にメソゲン基が配列したネマチック相、または、スメクチック相のモノドメイン構造を形成した硬化物が得られたと考えられる (図 3. 3. 2. 4-1)。

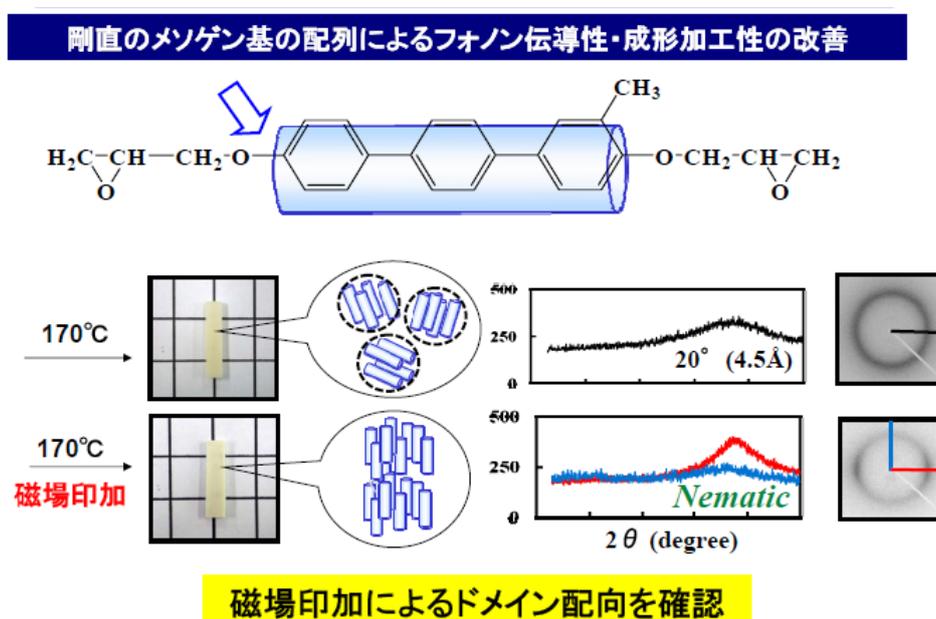
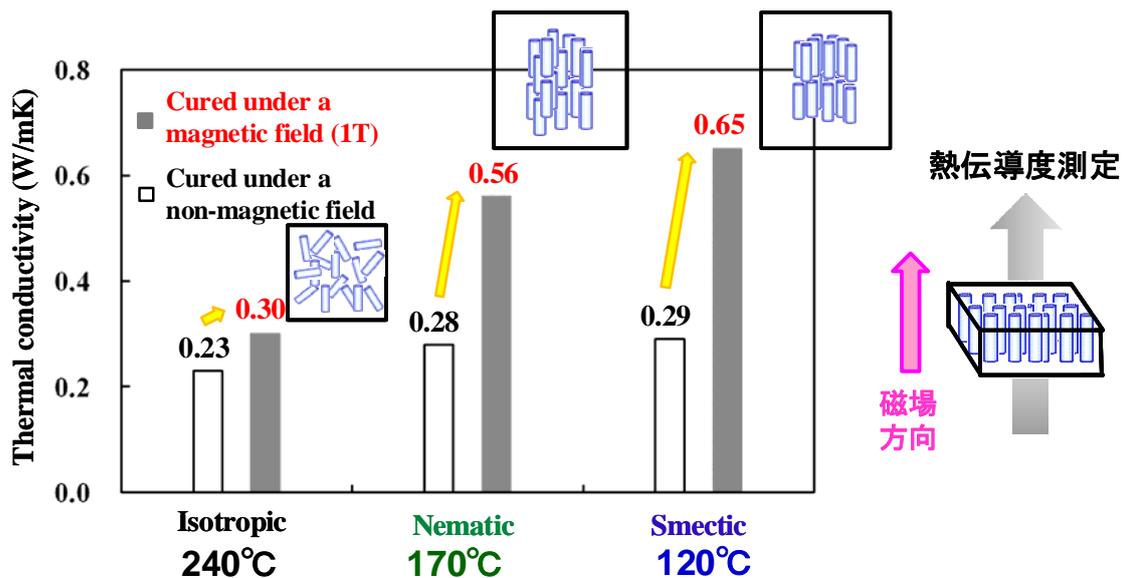


図 3. 3. 2. 4-1 ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の磁場中での配向硬化

また、方位角方向測定から配向度を算出した結果、170℃硬化系では 0.75、120℃硬化系では 0.55 となった。得られた硬化物の熱伝導率の測定を行い、ポリドメイン、モノドメイン構造の違いが与える影響について検討した。磁場印加なしの系では、等方相硬化物に比べ、ネマチック相、スメクチック相硬化物が僅かに高い値を示した。これは、ドメインを形成することで、熱の伝達経路が形成されたため、熱拡散率が向上したものと考えられる。一方、磁場印加系では、ネマチック相、スメクチック相の順にメソゲン基の配列性が向上するのに伴って高い熱伝導率を示した。モノドメイン構造を形成することで、ドメイン形成及びメソゲン基の配列性の影響が顕著に現れたものと考えられる。また、マクロに異方性を持つモノドメイン硬化物では分子鎖が一方向に配列することで、熱伝導経路が形成されたことで、より高い熱伝導性を示したと考えられる (図 3. 3. 2. 4-2)。



磁場配向により、熱伝導率が2倍以上に向上した

図 3. 3. 2. 4-2 ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の磁場配向硬化による熱伝導率の改善

3. 3. 2. 5 これまでの成果まとめ

a. ハニカム状構造による熱伝導性改善効果の確認

ハニカム状構造モデルを作製し、標準構造と熱伝導特性を比較した。同じ熱伝導率を発現するのに、ハニカム状構造の方が、熱伝導フィラー含有量を少なくすることができることがわかった。

b. 熱伝導パス形成基礎検討

熱伝導フィラーの配向を制御することで、厚み方向に大幅に熱伝導率を改善できることが判った。

c. 磁場発生装置の製作と磁場配向評価

磁場発生装置の設計・作製を行った。磁場測定を行い、設計仕様通りであることを確認した。本装置を関西大学に設置し、液晶エポキシ樹脂の磁場配向実験を行った。液晶ドメインの高配向化が可能であり、磁場配向しない場合と比較して約2倍の熱伝導率改善を達成した。

3. 3. 2. 6 研究発表、講演、文献、特許等の状況

研究発表・講演

なし

文献

なし

特許等

なし

その他の公表（プレス発表等）

なし

3. 4 ④材料設計に資する総合評価・支援技術開発

3. 4. 1 超ハイブリッド材料における熱物性計測法の開発（産総研担当）

3. 4. 1. 1 中間評価までの達成状況

薄膜および微小領域の熱物性計測手法に関する調査を行った。ナノ粒子から成る薄膜には、膜厚方向の評価には、パルス加熱サーモリフレクタンズ法が最適である。一方、面内方向にはスキヤニング・レーザー加熱 AC 法が適用できる。前者については産総研保有の装置であり、後者はアルバック理工社に試験を依頼できるため、必要に応じて使い分けながら評価することが可能である。

ハイブリッド材料の分布評価手法については、現時点では熱物性顕微鏡が唯一の手段である。本測定法では試料表面をあらかじめ平滑にしたうえで金属膜の被覆が必要であるが、ハイブリッド材料を加工することに問題はないと思われる。

開発パートによるハイブリッド材料の熱物性評価も担当し、開発ステージに対応した評価手法の調査を行い、その情報をもとに評価体制を整備し材料評価データの生産と開発パートへのフィードバックを行った。多数のナノ粒子薄膜サンプルの熱物性評価を実施した結果、評価データとしては高熱伝導性が得られなかったが、正しい評価結果を開発パートへと直ちに提供することで開発方針の転換と評価結果が役立てられた。

3. 4. 1. 2 ハイブリッド材料評価のための微小領域および薄膜の熱物性測定法の調査

AIST では各段階における材料の熱伝導性評価を担当し、それぞれの段階に対して最適な計測評価手法を用いて材料評価を進めるが、評価開始に先立ち計測技術の調査と検討を行う。ナノ粒子を配列した薄膜の熱伝導性評価では、高熱伝導性を確保するための基準となるものであり、定量的な薄膜の熱物性評価技術が必要である。一方、ハイブリッド化後の材料評価については、微小領域の熱物性計測技術とバルクの熱物性技術の両面からの評価が有望である。

薄膜の評価技術調査

a. 3ω 法 (2ω 法)¹⁾

3ω 法は、図 3. 4. 1. 2-1 のように測定対象の非導電性薄膜の表面に金属細線パターンを形成し、角周波数 ω ($=2\pi f$, f は周波数) の電流を流してジュール加熱した際の細線の温度変化 (交流温度) を測定して熱伝導率を求める手法である。ここで、細線はヒーターであるとともに抵抗の温度係数を用いた温度センサーを兼ねている。細線へ加えた角周波数 ω の交流電流によるジュール熱は角周波数 2ω で振動することから、細線温度の上昇に依存して細線の抵抗値も角周波数 2ω で変化する。このときの電圧の振動は角周波数 ω の交流電流と角周波数 2ω の抵抗成分の積で表せるので 3ω の成分が含まれる。薄膜の熱伝導率はこの 3ω の交流電圧振幅から算出する。基板のみの場合と薄膜を基板に作製した場合の 2 通りについて、細線の交流温度をそれぞれ ΔT_s 、 ΔT_{s+f} とすると、薄膜の熱伝導率 λ_f は以下で表される。

$$\lambda_f = \frac{Pd_f}{2b\{\Delta T_{s+f} - \Delta T_s\}} \quad (3.4.1.2-1)$$

ここで P は細線に印加される単位長さあたりの電力、 d_f は薄膜の厚さ、 $2b$ は細線の幅である。それぞれの交流温度は、電圧変動の角周波数 3ω 成分の振幅 $V_{3\omega}$ を求めることで以下のように表すことができる。

$$\Delta T = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha I_0 R_0} \quad (3.4.1.2-2)$$

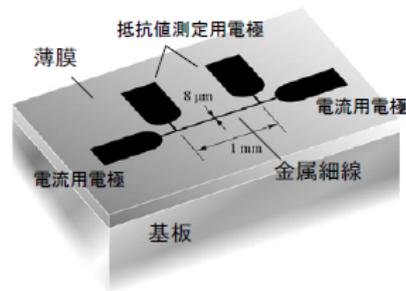


図 3. 4. 1. 2-1 3ω 法の測定原理

ここで I_0 は交流電流の振幅、 R_0 は基準温度における細線の抵抗値、 α は細線の抵抗の温度係数である。本測定は非導電性薄膜に対して有効な方法であり、NISTのFeldmannらによって執り行われたSi基板上のSiO₂ 薄膜の熱伝導率測定ラウンドロビンテストの結果（1997年の米国熱物性会議において発表）を踏まえてISO/TTA4:2002(E)²が作成された。しかしながら、標準規格として確立するに至らず、推奨測定法を提案するにとどまっている。本測定手法のナノ粒子薄膜の評価法としての適応判断について表 3. 4. 1. 2-1 に示す。

表 3. 4. 1. 2-1 3ω 法の適応判断

表④-1) - 1 3ω 法の適応判断		
項目	詳細	BN 粒子膜を想定した判定
測定物性	熱伝導率	○
熱物性の評価方向	膜厚方向	△ (熱伝導パスは薄膜面内方向)
測定対象の注意点①	電気伝導性を有しない薄膜	○
測定対象の注意点②	低熱伝導性の薄膜 (SiO ₂ や Lowk など)	×
基板の制限	あり Si 基板	△
特記事項	東レリサーチセンター ¹⁾ にて依頼試験実施されており、国内での実績多数。 試験片加工に時間と費用がかかり、多数の評価は困難。	

なお、近年アルバック理工社から 3ω 法を簡便にした 2ω 法が開発された。本測定法は基本的に 3ω 法と類似であり適応性については、表 3. 4. 1. 2-1 にならうものと考えられる。

b. スキャニング・レーザー加熱 AC 法^{4,5)}

図 3. 4. 1. 2-2 のように、無限の長さかつ厚さが無視し得る短冊状薄板を、帯状のレーザー光により周波数 f で周期的に加熱する。熱流は薄板を一次元的に伝播し、加熱位置からある距離 X だけ離れた場所の温度を熱電対で測定する。ここで、 k_a を温度応答の振幅成分の距離 X に対する対数減衰率、 k_p を同じく位相の変化率とすると試料面方向の熱拡散率 κ は式 (3. 4. 1. 2-3) の関係で表される。ここで、 l は熱拡散長である。

$$l = \sqrt{\frac{\pi f}{\kappa}} = \sqrt{k_a k_p} \quad (3. 4. 1. 2-3)$$

薄膜を測定する場合には、薄板の半面のみ成膜した試料を用意する。成膜領域と非成膜領域の見かけの熱拡散率をそれぞれ κ_f および κ_s とすると薄膜の熱伝導率は次の関係で求まる。

$$\lambda_f = a_s C_s \left\{ \frac{C_f}{C_s} + \left(1 + \frac{d_s}{d_f} \right) \left(\frac{\kappa_f}{\kappa_s} - 1 \right) \right\} \quad (3. 4. 1. 2-4)$$

ここで、 C_s 、 C_f は基板と薄膜の体積あたりの比熱容量、 d_s 、 d_f は基板と薄膜の厚さである。

本測定法は、面内方向の熱拡散率を測定することを特徴とする。基本的には薄板またはフィルム状の試料を対象とするものであり、薄膜を測定する場合には専用のガラス基板上に成膜することが必要である。

表 3. 4. 1. 2-2 に本測定法の適応判断について示す。

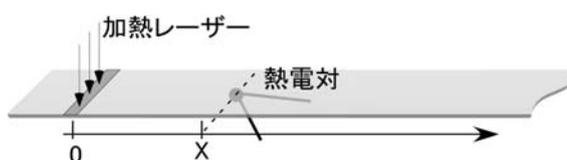


図 3. 4. 1. 2-2 スキャニング・レーザー加熱 AC 法の原理

表 3. 4. 1. 2-2 スキャニング・レーザー加熱 AC 法の適応判断

表④-1) -2 スキャニング・レーザー加熱 AC 法の適応判断		
項目	詳細	BN 粒子膜を想定した判定
測定物性	熱拡散率	○
熱物性の評価方向	面内方向	○ (熱伝導パスは薄膜面内方向)
測定対象の注意点	高熱伝導性の薄膜	○
基板の制限	あり 専用のマイクロシートガラス	△
特記事項	加熱位置と測温位置が離れているので、広い面積に均質な薄膜が作製されていることが必要。	△
総合判定	アルパック理工にて依頼試験受け付け。基板との比較測定であるため、検出感度がどのくらいであるかは未定。	△

c. パルス加熱サーモリフレクタンス法 (ピコ秒、ナノ秒サーモリフレクタンス法) ^{6,7)}

薄膜を超短パルスレーザーで瞬間的に加熱し、温度変化を別の測温パルス光のサーモリフレクタンス効果により測定する。薄膜内での熱拡散現象をそのまま測定するため、基板の影響を受けにくい。装置のセットアップは図 3. 4. 1. 2-3 に示すように、加熱光と測温光を同一箇所照射して加熱後の温度減少を解析する表面加熱・表面測温型 ^{8,9)}と、加熱光を基板側から透過させて薄膜の裏面を加熱し、薄膜表面の温度上昇を測定する裏面

加熱表面測温型がある。過渡温度は、測温パルス光と加熱パルス光間の遅延を制御することで測定されるが、これはどちらかのパルス光の光路長さを可変とすればよい。表面加熱表面測温型サーモリフレクタンス法は米国で盛んであり、Maris、Cahillらのグループによりガリウムヒ素／アルミニウムヒ素（GaAs/AlAs）超格子薄膜¹⁰、窒化ガリウム（GaN）薄膜¹¹、Low k 膜¹²、光記録膜¹³などの測定がなされている。一方、裏面加熱表面測温型は産総研で開発された手法で、幾何学的配置がバルク材料の熱拡散率標準測定法のレーザーフラッシュ法と同一であることから、膜厚を代表長さとする熱拡散の特性時間と膜厚を用いて薄膜の熱拡散率を定量的に算出することができる^{14,15}。現在、本手法による膜厚100nm前後の金属薄膜における熱拡散時間の標準供給が産業技術総合研究所からなされており¹⁶、加えて先端分野の薄膜材料^{17,18}評価に供されている。

本測定法は、金属のサーモリフレクタンス現象を利用するため無機薄膜をそのまま測定することができない。無機薄膜を測定する場合には、通常金属膜により対象とする薄膜をサンドイッチし、3層膜構造の解析を行う¹⁹。

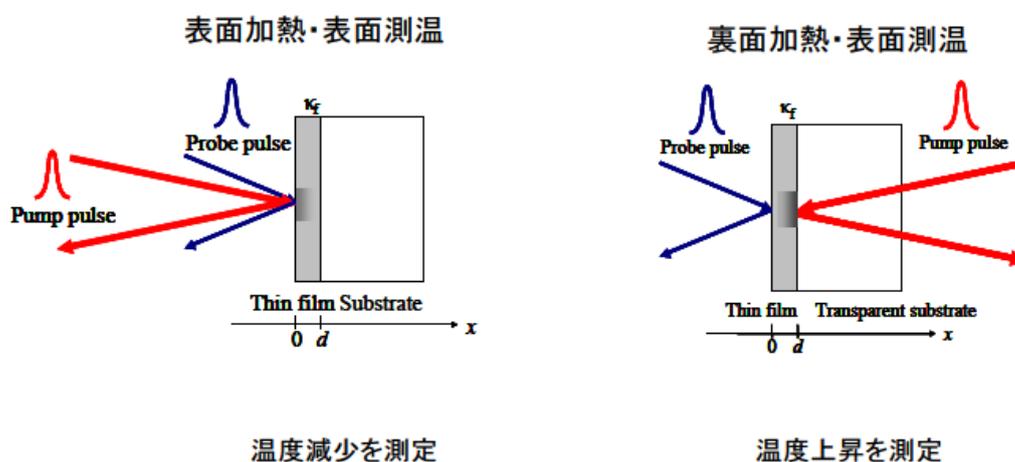


図3. 4. 1. 2-3 パルス加熱サーモリフレクタンス法の測定原理

表3. 4. 1. 2-3 パルス加熱サーモリフレクタンス法の適応判断

表④-1) - 3 パルス加熱サーモリフレクタンス法の適応判断		
項目	詳細	BN 粒子膜を想定した判定
測定物性	熱拡散率	○
熱物性の評価方向	膜厚方向	△ (熱伝導パスは薄膜面内方向)
測定対象の注意点	金属薄膜。金属以外の材料の場合は、金属反射層による3層構造を作成する。	△ (実質的に材料による制限はない)
基板の制限	裏面加熱・表面測温型の場合には透明な基板。表面加熱・表面測温型は基板を選ばない。	○
特記事項	膜厚範囲は 100nm～数 μm まで広範。唯一の絶対測定法である。	○
総合判定	産総研において、膜厚により複数の計測装置がある。熱伝導性による制限がない。	△

微小領域の評価技術調査

微小領域の熱物性は、ナノ粒子をハイブリッド化した有機粒子や最終的な有機材料の熱物性の分布状況の評価に対して必要となる。各種の微小領域計測技術が存在するが、本プロジェクトにおける適応性としては、有機材料中の数 μm の高熱伝導領域の評価に用いることができるかが判断材料となる。

微小領域の熱物性を評価するためには基本的に領域に対応したプローブ（温度センサー）が必要となる。図3. 4. 1. 2-4に、現在微小領域計測技術で用いられているプローブの概要を説明する。熱電対や放射温度計はもっとも簡便に温度計測ができるが、計測領域のスケールとしては mm が一般的である。1 mm 以下の領域の温度（または温度変化）をスポット的に測定するには、光を温度プローブに用いることが行われる。このとき、温度検知の物理的原理としては物質のサーモリフレクタンス現象や、試料近傍の空気層の屈折率変化が利用される。光源としてはビームの指向性の高いレーザーが一般的である。光を利用したプローブでは光学的に集光が可能である 1μm 前後が限界である。それよりも小さい領域においては、AFM プローブに温度センサーを組み合わせたものや近接場光をプローブにした手法が開発されている。以下、各測定技術について報告する。

「応答」を測定するものは温度センサー。



微小領域の測定には、「微小なプローブ」が必要！

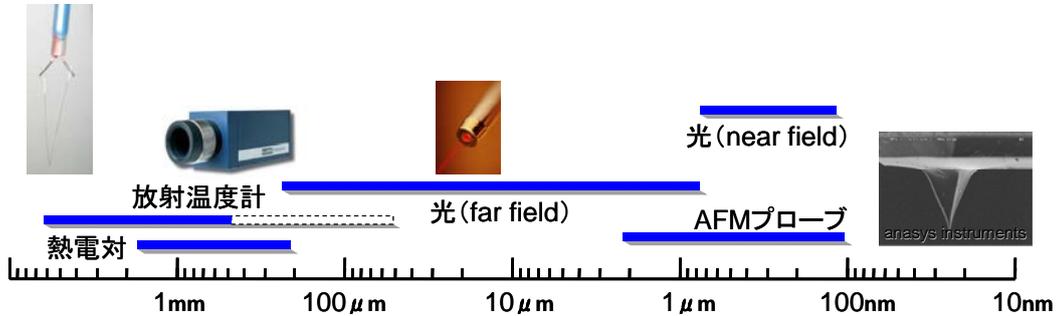


図3. 4. 1. 2-4 微小領域に用いられる温度測定プローブの種類

d. 熱物性顕微鏡

本測定法はレーザー光をプローブに用いて顕微鏡光学系により微小領域に焦点を絞ることで微細な熱物性の分布を測定する手法である。温度の検知はサーモリフレクタンス法により行い、そのため対象とする材料表面に金属の反射膜を施して測定する。被測定物に金属薄膜が施された図3. 4. 1. 2-5のようなモデルを考える。 κ_f , b_f , d および b_s はそれぞれ、金属薄膜の熱拡散率、熱浸透率、膜厚および被測定物の熱浸透率である。表面に角周波数が ω である正弦変調を受けた加熱光を照射すると、表面の温度応答は加熱光に対しある位相遅れを伴った周期的な応答を示す。周期加熱 $F(t)$ は次式により与えられるとする。

$$F(t) = \sin \omega t \quad (3. 4. 1. 2-5)$$

ここで、1次元的な熱拡散を仮定した場合、表面温度応答 $T(t)$ は以下のように表わされる²⁰⁾。

$$T(t) = A \sin(\omega t - \delta) \quad (3. 4. 1. 2-6)$$

$$\delta = \frac{3}{4} \pi + \arctan \left(\frac{\cosh^2 \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}}}{\cos^2 \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}}} \times \frac{\left(\tanh \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2} + \beta} \right) \left(\tanh \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2} + \beta^{-1}} \right)}{(\beta - \beta^{-1}) \tan^2 \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}}} \right) \quad (3. 4. 1. 2-7)$$

$$\tau_f = d^2 / \kappa_f \quad (3. 4. 1. 2-8)$$

$$\beta = b_s / b_f \quad (3. 4. 1. 2-9)$$

ここで、 δ は周期加熱に対する表面温度応答の位相遅れを表す。温度波の位相は、加熱

部に強度一定の検出光を照射し、金属薄膜の反射率変化を測定することで求めることができる。したがって、金属薄膜の膜厚および熱物性値が既知であれば、位相遅れ δ から被測定物の熱浸透率を得ることができる。本測定法は産総研が保有しており、イットリウム・ホウ素・銅・酸素（YBCO）系超電導膜の熱特性分布評価^{21,22}の実績がある。

熱物性顕微鏡の適応判断を表3.4.1.2-4に示す。

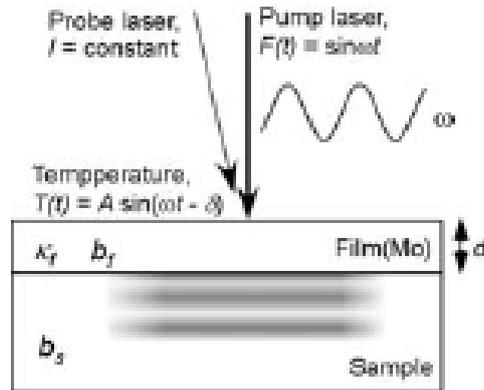


図3.4.1.2-5 熱物性顕微鏡の測定原理

表3.4.1.2-4 熱物性顕微鏡の適応判断

表④-1)-4 熱物性顕微鏡の適応判断		
項目	詳細	ハイブリッド材料の分布評価に対する判定
測定物性	熱浸透率	△（熱伝導率換算には比熱と密度の仮定が必要）
分解能	5μm 前後	○
測定対象の注意点	材料の表面は平滑であること。表面に金属膜のコーティングができること	△（材料加工が可能ならばよい）
定量性	基準となる材料との比較による。試料と同等の信頼性のある基準材料が用意できれば高い。	△
特記事項	微小領域測定で定量性が確保できる数少ない方法である。	○
総合判定	産総研において装置を保有。評価実績あり。	△

e. 近接場光プローブ

近接場光技術は、非接触で物質表面の微小領域を調べる新しい方法として近年脚光を浴びた。近接場光プローブにより物質表面を光学的に誘起し、局所的な光学情報を取り出すことができるため、従来の探針を用いた測定技術に比べて格段に情報量の多い測定ができると考えられた (図 3. 4. 1. 2-6、7)。近接場光プローブは波長よりも小さい開口を持つ光ファイバ先端から浸み出す近接場光 (伝播しない光電場) を利用する。この光は微弱であるが、開口径とほぼ同スケールの領域に存在し、距離の対数に反比例して減衰するため、微小プローブとしては最適である。米国では、およそ 10 年前に微細配線の温度分布の計測例²³⁾が報告されており、国内では、慶応大のグループが温度測定の基本開発研究²⁴⁾を進めている。本測定手法は高い可能性を有するが、定量性を確保した測定にまでこなれておらず、現時点では将来技術に留まる (表 3. 4. 1. 2-5)。

・小さい開口部を作成することで、波長よりも小さい光 (近接場光) のスポットを得ることができる。



近接場光は通常の光と異なり、
 ・伝播しない
 ・距離の $1/e$ に比例して減衰

図 3. 4. 1. 2-6 近接場光の特徴

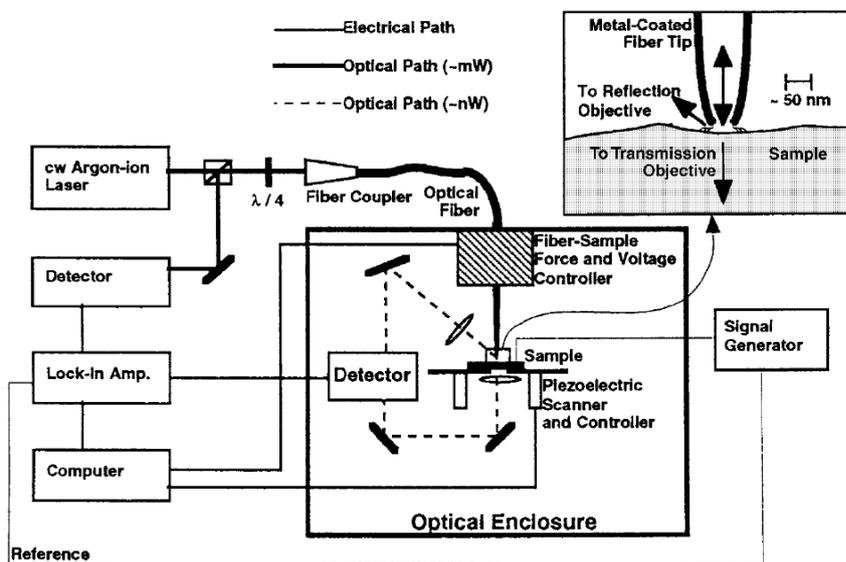


Figure 1. Schematic of the experimental apparatus and the tip-surface interaction region.

図 3. 4. 1. 2-7 近接場光プローブを用いた微小領域熱物性装置の原理図

表3. 4. 1. 2-5 近接場光プローブの適応判断

表④-1) - 5 近接場光プローブの適応判断		
項目	詳細	ハイブリッド材料の分布評価に対する判定
測定物性	温度測定	△ (物性値の算定には解析が必要)
分解能	1 μ m 以下	○
測定対象の注意点	現状は専用のサンプルに対して検証実験が行われている段階	×
定量性	検討中	×
特記事項	現時点では実用化されていない	×
総合判定		×

f. 熱顕微鏡 (SThM)

本測定技術は、ナノスケールの形状測定技術として広く普及している原子間力顕微鏡 (AFM) から派生した技術である。プローブにヒーターを兼用した熱電対を組み込み、微小領域の加熱とそのときの熱流測定を行う。現在は米国の Anasys Instruments 社が熱測定プローブの販売を行っている。本測定法の最も得意とする分野は、微小領域の熱分析 (融点、転移点測定) である。最新の分解能としては 100 nm オーダーとされており、定量性はないが熱伝導性イメージ像の習得も可能である。熱顕微鏡の適応判断を表3. 4. 1. 2-6に示す。

表 3. 4. 1. 2-6 熱顕微鏡 (SThM) の適応判断

表④-1) - 6 走査型熱顕微鏡 (SThM) の適応判断		
項目	詳細	ハイブリッド材料の分布評価に対する判定
測定物性	熱分析、熱伝導性	△ (基本的には融点や転移点の測定、熱伝導性イメージは定性的評価)
分解能	100 nm	○
測定対象の注意点	ポリマー系の測定が得意	○
定量性	定性測定	×
特記事項	微小領域の加熱 550℃まで可能	-
総合判定	東レリサーチセンターを始めとしていくつかの試験機関で依頼測定可。	×

3. 4. 1. 3 ナノ粒子薄膜の熱物性評価

ナノ粒子塗布膜の熱物性評価

平成 20 年度は、開発パートにおいて熱伝導パス形成を目的とした高熱伝導ナノ粒子を薄膜化した材料の開発が進められた。開発パートにおいて、微小な樹脂構造表面にナノ粒子を薄膜状にコーティングしてナノ粒子薄膜の面内に熱を伝達し、さらにその樹脂構造単位同士を物理的接触によりつなげる方式が考案された。したがって、ナノ粒子薄膜の面内方向における熱伝導性評価は、熱伝導パスの性能を決定する重要な項目である。AIST はスキャニング・レーザー加熱 AC 法を改良した「スポット周期加熱距離変化法」を用いて、開発パートが作成した各種ナノ粒子を出発材料とする薄膜状試料の評価を行った。

スポット周期加熱距離変化法の基本原理を図 3. 4. 1. 3-1 に示す。熱拡散率 α の無限等方物体のある点を $P_0 \exp(i\omega t)$ により周期加熱したとき、その周りの温度応答 T_{ac} は、

$$T_{ac} = \frac{P_0}{4\pi r \rho c k} \exp[-kr - i(\omega t - kr)] \quad (3. 4. 1. 3-1)$$

ここで、 P_0 は加熱量、 ω は角周波数、 r は点熱源からの距離、 ρ は密度、 c は比熱、 k は温度周期の波数で熱拡散長 l と逆数の関係にあり、

$$k = \frac{1}{l} = \sqrt{\frac{\pi f}{\kappa}} \quad (3. 4. 1. 3-2)$$

で与えられる。ここで f は加熱源の周波数である。

温度応答 T_{ac} の位相差 θ は、

$$\theta = -kr = -\sqrt{\frac{\pi f}{\kappa}} r \quad (3.4.1.3-3)$$

で表される。したがって、加熱点からの距離 r あるいは周波数 f を変化させて位相差を測定すれば熱拡散率 κ を決定することができる。

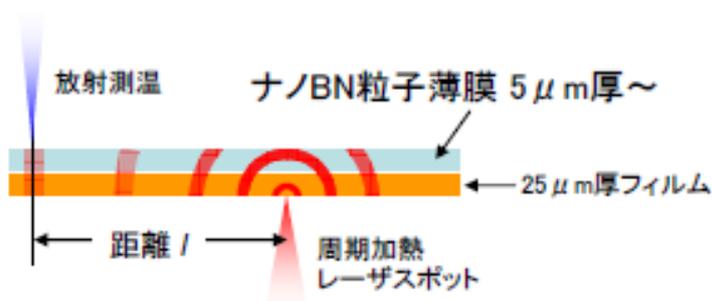


図 3. 4. 1. 3-1 スポット周期加熱距離変化法の概要図

評価サンプルは、成膜条件の比較や検討を容易にするため微小樹脂構造上ではなく厚さ 25 μm のカプトンフィルムまたは PET フィルム上にナノ粒子薄膜を作成した。サンプルの 1 点をレーザースポットにより周期的に加熱を行い、加熱点から離れた位置における温度変動を放射温度計により計測し、式 (3. 4. 1. 3-3) の関係を用いて熱拡散率を算出する。ただし、測定した試料は粒子薄膜の層 (厚さ 5~25 μm) と基材であるフィルム層 (同 25 μm) の 2 層構造であることから、上記の結果から得られる熱伝導率 (熱拡散率)

はこの構造による平均であるとした。ここで、平均の熱伝導率 $\bar{\lambda}$ は粒子薄膜の熱伝導率 λ_f と基材層の熱伝導率 λ_b の体積分率 (=厚さ比率) による合成であると仮定する。

$$\bar{\lambda} = \frac{d_f}{d_f + d_b} \lambda_f + \frac{d_b}{d_f + d_b} \lambda_b = \frac{d_f}{d_f + d_b} \kappa_f C_{p_f} \rho_f + \frac{d_b}{d_f + d_b} \kappa_b C_{p_b} \rho_b \quad (3.4.1.3-4)$$

ここで、 d は厚さ[m]、 C_p は比熱容量[J/(kg·K)]、 ρ は密度[kg/m³]、 κ は熱拡散率[m²/s] であり、添字の f は粒子薄膜および b は基材であることを示す。

また、

$$\bar{\lambda} = \kappa \frac{C_{p_f} \rho_f d_f + C_{p_b} \rho_b d_b}{d_f + d_b} \quad (3.4.1.3-5)$$

より

$$\bar{\kappa} = \frac{\kappa_f C_{p_f} \rho_f d_f + \kappa_b C_{p_b} \rho_b d_b}{C_{p_f} \rho_f d_f + C_{p_b} \rho_b d_b} \quad (3.4.1.3-6)$$

式 (3. 4. 1. 3-6) を用いて、スポット周期加熱距離変化法により求めた平均熱拡散率をもとに粒子薄膜の熱拡散率を解析した。なお、解析に使用した基材や粒子バインダーの物性値を表 3. 4. 1. 3-1 に示す。

表 3. 4. 1. 3 - 1 粒子薄膜の解析に用いた物性値

materials	Cp (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (kgm ⁻³)	k (m ² s ⁻¹)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
BN	799.8	2280	*2.2 × 10 ⁻⁴	*390
kapton	1100	1420	1.0 × 10 ⁻⁷	0.16
PET	1180	1600	0.9 × 10 ⁻⁷	0.17
ABE-300	**1100	1146	—	—

*バルクでの参考値 **一般的なアクリル樹脂物性値からの推測

3. 4. 1. 4 ハイブリッド樹脂材料のための熱物性分計測装置の開発

ハイブリッド樹脂材料は、樹脂中に無機構造を有する材料であり、成形材料が場所に寄らず均質な物性を持つためには高度な制御技術が必要となる。例えば、放熱性材料において、部分的なハイブリッド構造の乱れは熱伝導性のムラにつながり、放熱性能を落としてしまう。(図 3. 4. 1. 4 - 1) したがってハイブリッド材料の熱物性分布評価技術は材料開発に必須となる項目である。

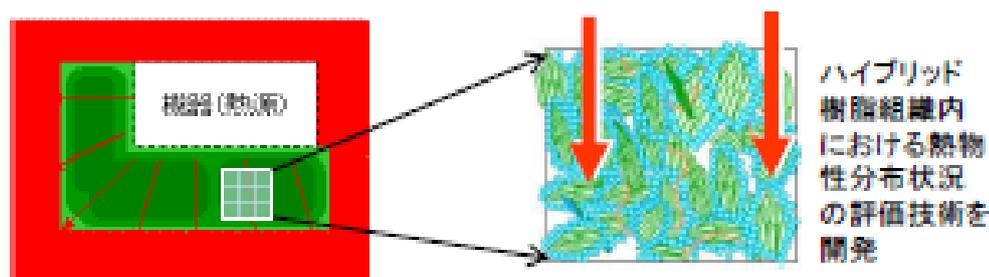


図 3. 4. 1. 4 - 1 放熱用ハイブリッド材料と熱物性分布計測

AIST では、平成 19 年度に行った計測技術調査に基づき、ハイブリッド材料の熱物性分布評価技術として熱物性顕微鏡が最適であることを明らかにした。現在、本測定技術についてハイブリッド材料評価に対応するための高度化を実施している。熱物性顕微鏡のハイブリッド材料対応のための方針は、おもに下記の 3 点である。

- a. 低熱伝導率側へ測定範囲の拡大
- b. 測定分解能の最適化
- c. S/N 比向上 (有機材料へのダメージ回避)

a. については、従来の熱物性顕微鏡は主にセラミクス材料や金属材料を対象としているため、1 W/(m・K)以下の材料についての測定事例が存在しない。本測定技術では、物性値の導出に基準試料を必要とするため、今回新たに有機材料を用いた基準試料の作製を行った。なお、低熱伝導率側の基準については、ハイブリッド材料の樹脂マトリックス部分の評価に必要となる。b. については、従来の熱物性顕微鏡は 10 μ m 前後の分解能において 100 μ m² 程度の領域を評価とする装置であるが、これよりも広い面積になると測定点が分散した多点測定のイメージとなり、実際の熱物性分布状況の把握が困難になる。そこで、高い分解能を必要とする際には従来の性能とし、且つより広い面積において分布状況を評

価できるように分解能を低くすることも可能にする。c. については、有機材料部分は熱伝導率が低く且つ融点が高い材料であるので、レーザー加熱により過昇温してしまい材料の変質が危惧される。そこで、光学系に修正を加え、S/N 比の向上を進めることで低パワーのレーザー光による測定を可能にすることを旨とする。本稿では、優先順位が高い有機材料を用いた基準試料の作成について述べる。

熱物性顕微鏡の詳細な装置原理については、すでに述べているため、ここでは簡単に説明する。図 3. 4. 1. 4-2 に示すように加熱レーザー光によって試料表面に周期加熱を行い、そのときの温度変動周期（位相）を測定レーザーにより検出する。測定サンプルの表面には測定レーザーを反射するための金属膜（Mo 膜）を施す必要があるが、レーザーによる非接触測定であり顕微鏡光学系を用いることで高い分解能を達成できる。また、本測定方法によって得られる値は熱浸透率 $b[\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{K})]$ であり、熱伝導率 $\lambda[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ とは以下の関係にある。

$$b = \sqrt{C\lambda} \quad (3. 4. 1. 4-1)$$

ここで、 $C[\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})]$ は単位体積あたりの比熱容量である。

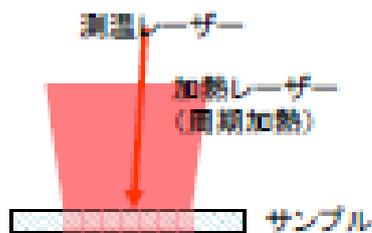


図 3. 4. 1. 4-2 熱物性顕微鏡の原理概要

装置構成を図 3. 4. 1. 4-3 に示す。従来装置では、加熱レーザーと測定レーザーを同軸にして試料へと照射するが、本装置では測定レーザーと加熱レーザーのスポット径を独立に調整できるようにするため、光路を分離している。また、装置外観写真を図 3. 4. 1. 4-4 に示す。

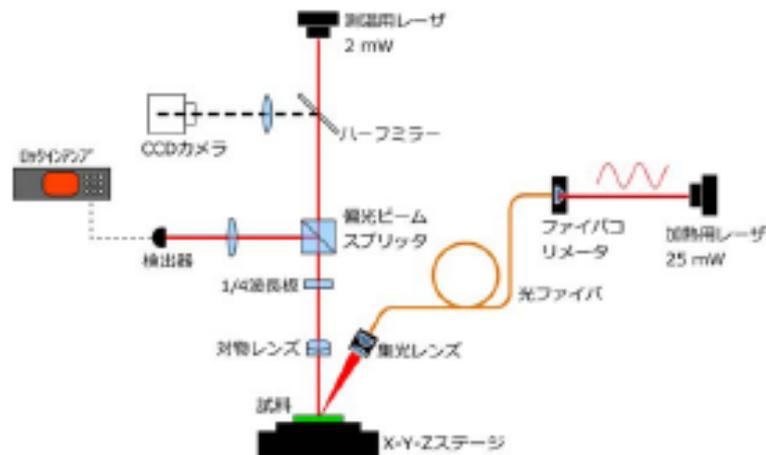


図 3. 4. 1. 4-3 熱物性顕微鏡の装置構成図

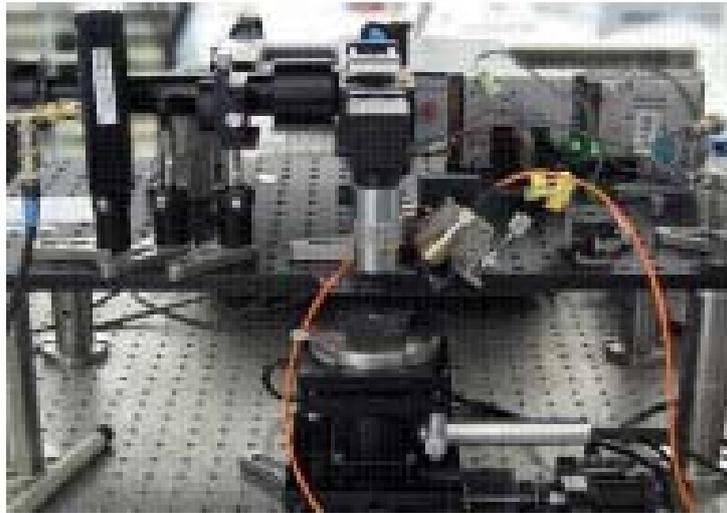


図 3. 4. 1. 4-4 熱物性顕微鏡の装置外観

本装置の基準試料として、熱物性顕微鏡でよく用いられる Pyrex、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に加え、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネートの 3 種類を作成した。試料は 1 cm×1 cm 角の大きさとし、表面は光沢のある鏡面とした。これらの試料に dc スパッタリング法を用いて、厚さ 100 nm のモリブデン (Mo) 薄膜を反射膜として施した (図 3. 4. 1. 4-5)。

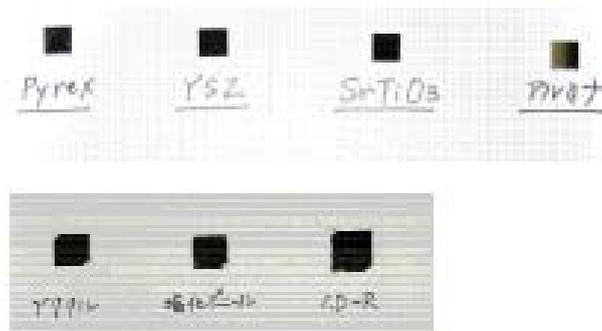


図 3. 4. 1. 4-5 評価用の基準試料

また、これらの試料の熱伝導率および熱浸透率を表 3. 4. 1. 4-1 に、熱物性顕微鏡による測定結果を図 3. 4. 1. 4-6 に示す。なお測定に使用した装置は現在改修作業を進めている段階にあることから、ここでは Pyrex を基準とした位相値について比較を行った。用意した基準試料の全てで位相信号の測定が可能であった。位相値は熱浸透率に対して一義的に変化をし、位相値により熱物性評価が可能であることを示している。今後は、これらの基準試料を利用し装置の高度化を進めていく予定である。

表 3. 4. 1. 4 - 1 各基準試料の熱新棟率測定結果

	アクリル	塩化ビニル	ポリアクリレート	パイレックスガラス	ZrO ₂ (YSZ)	SrTiO ₃	Al ₂ O ₃
熱伝導率, Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.21	0.15	0.19	1.1	3.1	11.2	21
熱膨張率, Jm ⁻² K ⁻¹	510	550	520	1350	2800	5800	7900

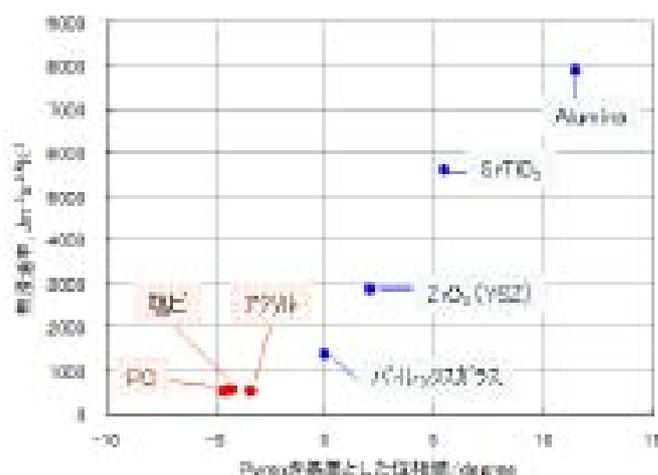


図 3. 4. 1. 4 - 6 基準用試料の熱物性顕微鏡による位相測定結果

3. 4. 1. 5 これまでの成果まとめ

薄膜および微小領域の熱物性計測手法に関する調査を行った。ナノ粒子から成る薄膜には、膜厚方向の評価には、パルス加熱サーモリフレクタンス法が最適である。一方、面内方向にはスキャニング・レーザー加熱 AC 法が適用できる。前者については産総研保有の装置であり、後者はアルバック理工社に試験を依頼できるため、必要に応じて使い分けながら評価することが可能である。

ハイブリッド材料の分布評価手法については、現時点では熱物性顕微鏡が唯一の手段である。本測定法では試料表面をあらかじめ平滑にしたうえで金属膜の被覆が必要であるが、ハイブリッド材料を加工することに問題はないと思われる。

次年度からの評価の進展については、まずナノ粒子を薄膜状としたものに対して、高熱伝導性が確保されているかを薄膜計測技術により検証し、次のハイブリッド化した段階では微小領域の熱物性計測技術により最適な分布構造を有することを評価し、バルク材料としての熱物性値と相互比較しながら開発を進める方向と考えられる。

本サブテーマでは、開発パートによるハイブリッド材料の熱物性評価を担当した。開発ステージに対応した評価手法の調査を行い、その情報をもとに評価体制を整備し材料評価データの生産と開発パートへのフィードバックを行った。具体的には、開発の進展に合わせて薄膜状サンプルや繊維複合サンプル評価を実施し、またハイブリッド樹脂サンプルのための評価技術の開発を進めた。

中間評価までの期間において、多数のナノ粒子薄膜サンプルの熱物性評価を実施した結果、評価データとしては高熱伝導性が得られなかったが、正しい評価結果を開発パートへ

と直ちに提供することで開発方針の転換と評価結果が役立てられた。

3. 4. 1. 6 研究発表・講演、論文、特許等の状況

研究発表・講演

なし

論文

なし

特許等

なし

その他の公表（プレス発表等）

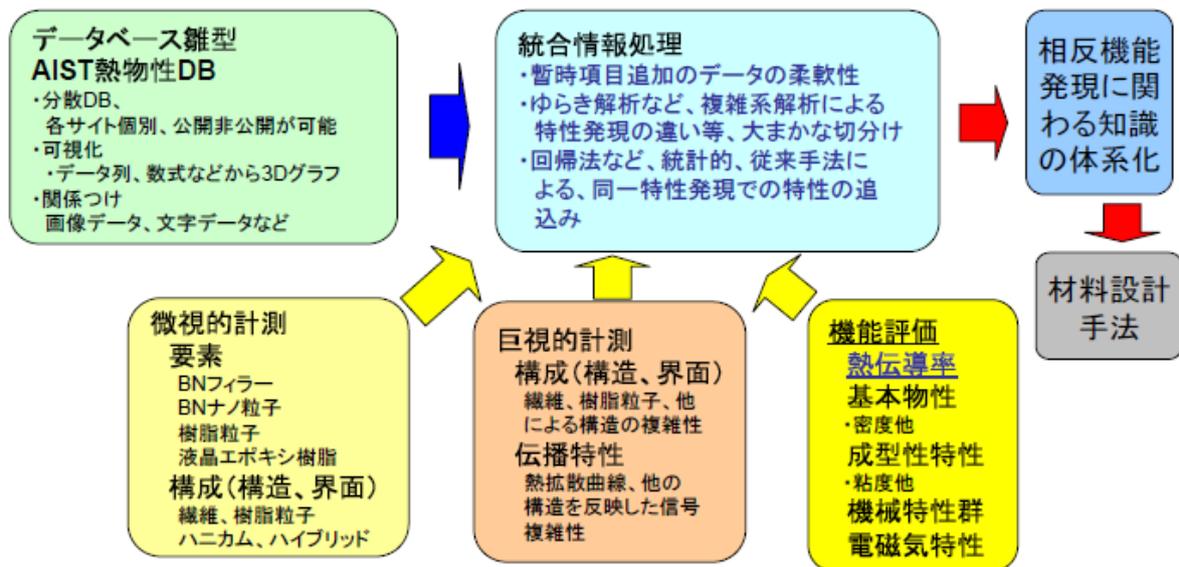
なし

3. 4. 2 材料設計に資する統合評価・支援技術開発（三菱化学担当）

3. 4. 2. 1 中間評価までの達成状況

AISTのDBの中に構成する形で不足するデータを補い、統合処理、体系化の中核となるDBは構築できた（図3. 4. 2. 1-1）。DBの入力項目には、熱物性機械特性、成型性などの相反する機能を発現させるための解析に必要な項目以外に、後々熱設計等の部材設計に活かせるような種々の項目も組み込んだ。しかし、物性測定が熱伝導率中心であり、相反する機械特性、成型性の測定には至っていない。

一方、実際に窒化ホウ素（BN）を塗布した膜の熱物性顕微鏡データへのゆらぎ（複雑系）解析適用可否について、AISTより提供をうけたデータを用いて解析を実施した。その結果、ゆらぎ解析の有用性、解析による高熱伝導材料開発の可能性を試行の範囲であるが見出せた（図3. 4. 2. 1-2）。現時点では、開発中の材料データを用いているため、解析が行えても、その性状が不明確で比較検討ができない場合があった。



各種計測、評価結果等の情報を収集、解析、統合処理、材料開発各パートへフィードバック

図3. 4. 2. 1-1 熱物性 DB 統合処理体系化の全体像

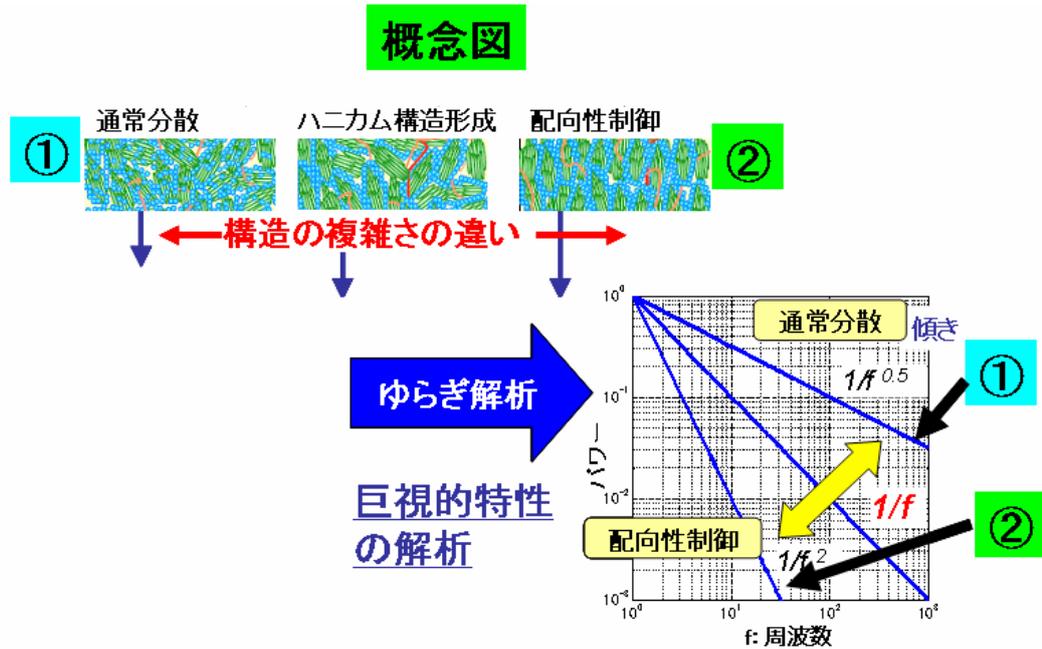


図 3. 4. 2. 1-2 巨視的解析の概念（ゆらぎ解析）

3. 4. 2. 2 これまでの成果まとめ

産総研の熱物性 DB を統合処理、体系化のフレームワークの中心として試行導入した。AIST の DB の中に構成する形で不足するデータを補い、統合処理、体系化の中核となる DB は構成できたが、得られたサンプルの測定が熱伝導率中心であるため、相反する機械特性、成形性の測定には至っていない。

一方、BN 塗布膜を熱物性顕微鏡により測定し、データをゆらぎ（複雑系）解析へ適用した結果、試行の範囲ではあるが、ゆらぎ解析の有用性を見出すことが出来た。

3. 4. 2. 3 研究発表・講演、論文、特許等の状況

研究発表・講演

なし

論文

なし

特許等

なし

その他の公表（プレス発表等）

なし

3. 5 ①超ハイブリッド材料創製技術開発

3. 5. 1 中間評価までの達成状況

中間目標レベルの相反機能を達成するためには、構成成分である高熱伝導フィラー自身や樹脂マトリックスを高熱伝導化することのみによっては困難であり、目標の高熱伝導率を達成するには成形性を確保しつつ高充填化しやすいという特性を有する粒子を用いることが最重要であると判断した。すなわち、新しいコンセプト（コンセプト2）では、粒子を設計することで最密（最適）充填配置を可能とし、かつ成形加工性も保持することを特徴としている。この高充填－高熱伝導コンセプト（図3. 5. 1－1）に基づき、中間目標を満足する複合材料を得た。

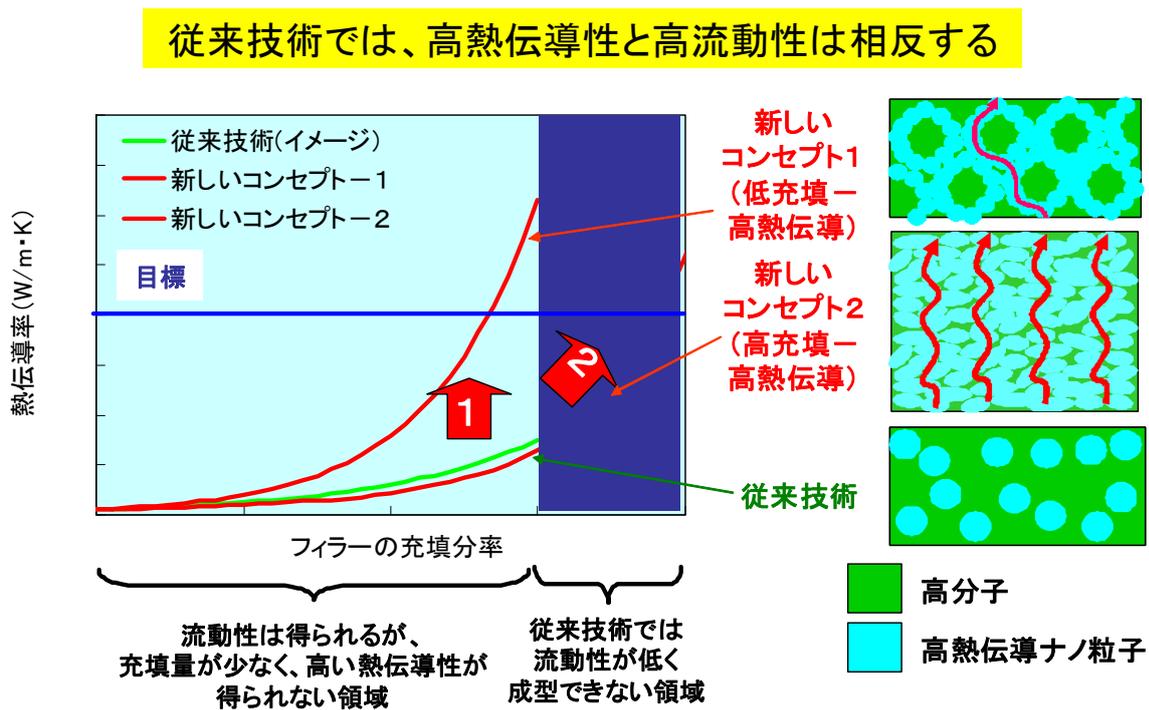
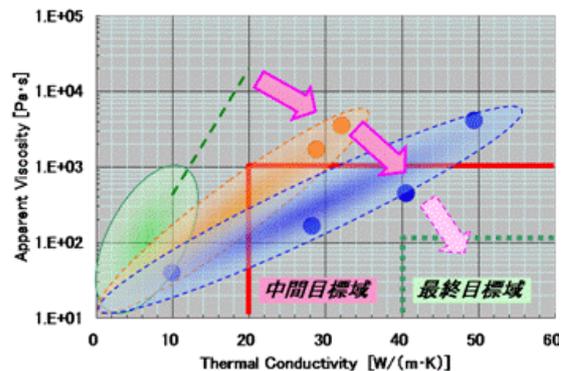
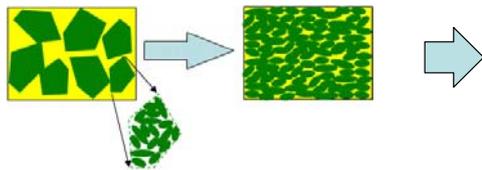


図3. 5. 1－1 超ハイブリッド高熱伝導材料開発戦略

中間目標達成の推定原理としては、自明のものも含めて、次のようなことを考えている。すなわち、フィラー自体が高熱伝導率であること、また複合材としてそれを達成できるだけの高充填率であること、次にフィラー凝集体が適した設計であること、自己潤滑性を有していること、さらにそれらが加工性においても有効であること、さらに樹脂マトリックスの粘度を低下させて、加工性を改善したこと、があげられる。加えて、加工時に壁面との間に低粘度相を排出してすべりを起こす可能性や成形時にフィラーが配向し、有効に接触したりすることで高熱伝導化することも考えられる（図3. 5. 1－2）。

また、ユーザーニーズを把握することを目的として、各家電メーカーに高熱伝導サンプルをを持ち込んだところ、熱伝導の方向やその他の機械物性など用途に応じてさまざまあることも分かった。

凝集体の最適粒子径分布化



	中間目標	最終目標	現状-1	現状-2	中間目標達成度
熱伝導率 W/m·K	≥ 20	≥ 40	24	41	◎
粘度 Pa·s	$\leq 1,000$	≤ 100	170	450	◎
比重	≤ 3.5	≤ 2.5	1.8	1.9	◎
耐衝撃強度 J/m	≥ 15	≥ 24	22	33	◎
電気抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 10^{12}$	$\geq 10^{12}$	$\geq 10^{14}$	$\geq 10^{14}$	◎

図3. 5. 1-2 中間目標の達成度とその位置づけ

3. 5. 2 これまでの成果のまとめ、今後の予定

高熱伝導性フィラーを設計することにより、高充填かつ易加工性を両立させるというコンセプトを検討した結果、中間目標を満足する複合材料を得た。

また、ユーザー候補企業のニーズ調査から、熱伝導材料は、熱伝導の方向や機械的強度など用途に応じてさまざまな要求特性があることがわかった。

新しいコンセプトに基づき、中間目標値を達成することができたが、その原理については必ずしも解明されておらず、今後はその機構を解析して、最終目標値の達成に結び付けるとともに、この新しいコンセプトの他の系への展開等を通じて、事業化に結び付けていきたい。

3. 5. 3 研究発表・講演、論文、特許等の状況

研究発表・講演

なし

論文

なし

特許等

なし

その他公表（プレス発表等）

なし

4. 研究開発項目毎の成果

(東レ・ダウコーニング株)

4. 1 概要

超臨界流体技術を利用し、機能性ナノ粒子とポリシロキサンからなるハイブリッド材料を合成する技術開発を行った。ポリシロキサン前駆体の構造および反応条件を制御することにより、表面に含ケイ素有機層を有し、粒子径が100nm以下の微粒子を含む、多方面に応用可能なハイブリッド微粒子を合成する技術を開発した。

本技術を応用し、微粒子の酸化状態を制御することにより、安価な原料を出発物質とし、次世代電子デバイス用放熱性ポリシロキサンに適用可能なハイブリッド微粒子の高効率合成手法を開発した。一方、耐熱性微粒子を使用し、表面含ケイ素有機基の構造を制御することにより、耐熱性と加工性に優れた次世代耐熱性ポリシロキサン封止材料を開発することに成功した。

4. 2 ③相反機能材料創製プロセス基盤技術開発 (国立大学法人 東京大学)

4. 2. 1 研究開発の背景

本研究開発では、環境負荷低減化技術として注目され、近年材料製造への応用も盛んに検討されている高温高压水(超臨界水)の技術を応用し、プロセス基盤技術開発を行うことにした。高温高压水の特徴および応用例を図4. 2. 1-1に示す。

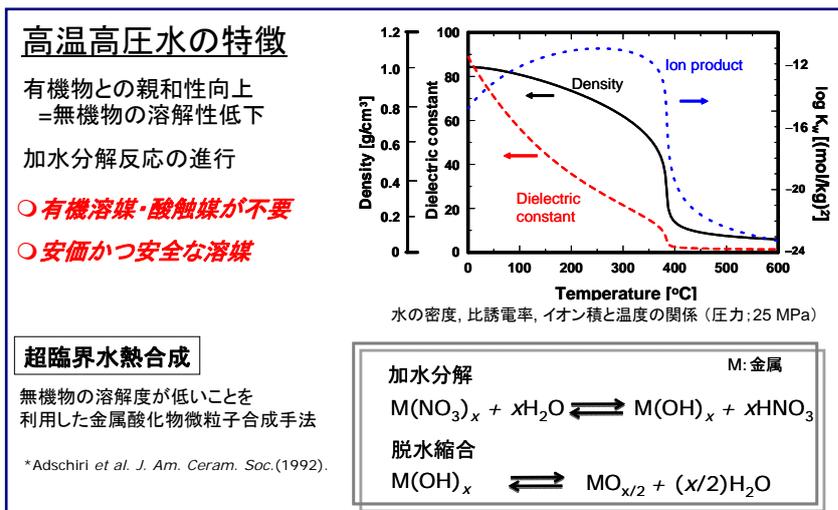


図4. 2. 1-1 高温高压水の特徴および応用例

具体的には、結晶性の高いナノ粒子が短時間で生成し、かつその表面修飾も同時に達成可能と報告されている水熱合成in-situ表面修飾による有機-無機ハイブリッドナノ粒子合成法を検討した。その概念図、および高温高压水によるポリシロキサン合成の特徴を図4. 2. 1-2に示す。これら高温高压水を利用した2つの類似技術を組み合わせることは、ポリシロキサンとナノ粒子から成るポリシロキサン系超ハイブリッド材料創製に有用であると考えられる。

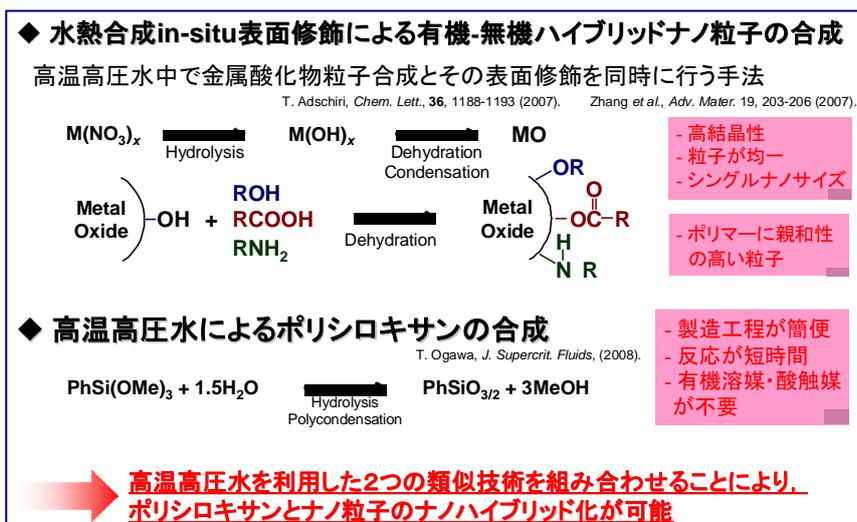


図4.2.1-2 超ハイブリッド材料創製のための高温高压水を利用する要素技術

4. 2. 2 基盤技術開発の目標と達成状況

本基盤技術開発の目標と達成状況を図4.2.2-1にまとめた。いずれも後述する①「ポリシロキサン系超ハイブリッド材料創製技術開発」に有効な基盤技術に関する。流通系装置開発において、検討スケジュールから若干遅れがあるものの、二種の材料に対する基盤技術開発は、ほぼ予定通り進捗している。

検討項目	検討結果	達成状況
耐熱性材料(シリカ系ハイブリッド) ◆ ハイブリッド微粒子構造に対する合成条件依存性 ◆ 粒子構造が材料物性に与える影響	◆ 表面修飾率が制御されたポリシロキサン修飾ナノ粒子の合成に成功 ◆ シリカナノ粒子を硬質ポリシロキサンに良分散させる技術提案	◎ ◎
放熱性材料(金属系ハイブリッド) ◆ 表面修飾剤、金属種の影響 ◆ 合成手法が表面修飾、粒子径、金属酸化状態に及ぼす影響 ◆ 流通式装置によるプロセス提案	◆ エポキシシロキサンの高い表面修飾効果を確認 ◆ 二段階加熱反応による表面修飾、酸化状態の制御を確認 ◆ 流通式装置による製造のための要素技術を確立	◎ ◎ ○

図4.2.2-1 本基盤技術開発の目標

4. 2. 3 検討内容

4. 2. 3. 1 耐熱性材料基盤技術開発

(1) ハイブリッド微粒子の合成とキャラクタリゼーション

シリカ粒子表面に有機官能基としてポリシロキサンを導入する技術として、高温高压水を用いた表面修飾反応を検討した。実験は回分式反応器を用い、ポリシロキサン前駆体とコロイダルシリカを原料とし、高温高压水中で所定時間反応を行った。300℃、シリカ/ポ

リシロキサン重量比率1、反応時間10分の実験で得られたハイブリッド微粒子(#1)のTEM像を図4.2.3.1-1に示す。ポリマー中に10-20nmのシリカ粒子が粗大凝集することなく均一に分散していることが分かる。IRスペクトルより、得られた粒子にはフェニル基、メチル基に由来するピークが見られたことから、表面上にポリシロキサンが結合していることが分かった。以上により、シリカ粒子の表面修飾が短時間で十分進行したことが確認できた。また、TG測定により、表面修飾量（ハイブリッド微粒子に対する重量比）は18wt%であることが示された（図4.2.3.1-2）。ほぼ均一に表面修飾反応が起こったと仮定すると、表面1nm²当たり5個のモノマーユニットが存在することが示唆された。

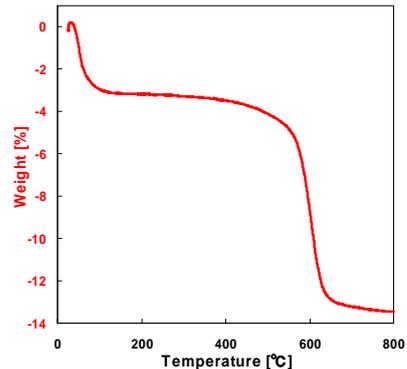
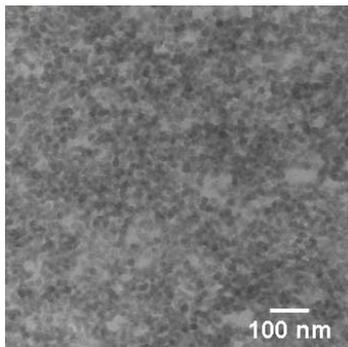


図4.2.3.1-1 TEM写真（ハイブリッド微粒子） 図4.2.3.1-2 TGプロファイル（同粒子）

（2）微粒子合成条件依存性及び表面修飾メカニズムの検討

表面修飾のメカニズムを検討するため、表面修飾率（グラフト率）の反応時間依存性を調べた。結果を図4.2.3.1-3に示す。反応初期ではグラフト化ポリマー量はほとんど増加せず、一方反応後半では、グラフト率は大きく増加した。このことから、ポリシロキサンによるシリカ微粒子のグラフト化反応は2段階で進行していることが示唆された。

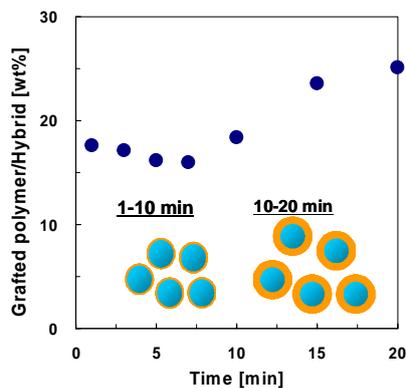


図4.2.3.1-3 グラフト率の時間依存性

続いて、コロイダルシリカの代わりにシリカナノ粒子と水を原料として実験を行った。300°C、シリカ/ポリシロキサン重量比率1における、表面修飾量に対する時間依存性をコロイダルシリカを原料とした実験と比較して図4.2.3.1-4に示す。シリカナノ粒子を原料とした場合、表面修飾量はコロイダルシリカ原料の場合と比べて大幅に少ないことが明らかになった。原料シリカナノ粒子はある程度凝集していることから、コロイダルシリカが反応開始時に液相中で均一に分散していることが表面修飾量に影響していると考えられる。

さらに、粒子の表面状態が表面修飾量に与える影響を調べるため、粒子の表面状態と粒径の異なる3種類のシリカナノ粒子を用いて同様の検討を行った。それぞれ得られた微粒子の表面修飾量を図4.2.3.1-5に示す。平均粒径が10 nmのシリカナノ粒子に関して、粒子表面親水性のものと疎水性のもの比較したところ、同条件において疎水性のものの方が表面修飾量は少なくなることが明らかになった。また、表面が親水性であっても、粒径が10 μm のものでは表面修飾量は非常に小さかった。これらの結果から、粒子の表面積や表面水酸基量が表面修飾量に大きく影響するといえる。

その他、温度・反応時間・修飾剤添加量などの条件が表面修飾量に与える影響を検討し、条件により表面修飾量及びその構造を制御することが可能となった。

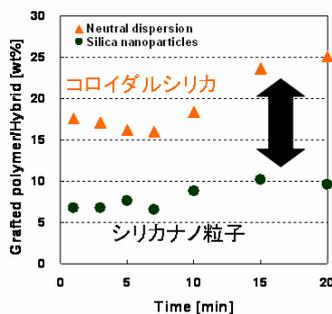


図4.2.3.1-4 表面修飾量の反応時間依存性

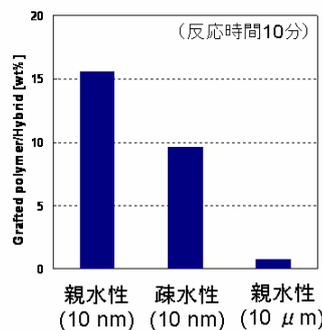


図4.2.3.1-5 シリカ微粒子の表面特性と表面修飾量の関係

(3) 合成したハイブリッド微粒子を含むハイブリッド材料特性の初期評価

これらの結果を踏まえ、表面修飾量の異なるハイブリッド微粒子を合成し、ポリマー中に分散させることでハイブリッド材料としての初期評価を行った。合成したハイブリッド微粒子（表面修飾量6wt%、18wt%）に加え、比較のために表面処理をしていない10nmシリカ粒子を充填材として用い、シリカ微粒子分散ポリシロキサンを150 $^{\circ}\text{C}$ で加熱硬化した。得られた硬化物の写真を、充填材なしで同条件において硬化させたポリマーの写真とともに図4.2.3.1-6に示す。未処理のシリカ粒子を用いた(b)は非常にもろくひび割れを起こしたが、ハイブリッド微粒子を用いた場合((c)、(d))は粒子がほぼ均一に分散し、ひび割れを起こすことはなかった。また、表面修飾量の違う(c)と(d)を比較すると、修飾量が多い(d)のほうが粒子の均一性が高く、外観に優れていた。硬化前の微粒子分散ポリシロキサンに関して粘度測定を行ったところ、表面修飾量が多いほど粘度が低くなることが分かっており、これらの結果から、表面修飾量が少ない場合はシリカ粒子表面が完全に修飾剤で覆われておらず、部分的に微粒子の凝集を起こしてしまうと考えられる。

以上の検討により、合成条件がハイブリッド微粒子の表面構造や修飾量に与える影響、さらには修飾量が材料物性に与える影響を明らかにすることができた。



図4.2.3.1-6 合成したハイブリッド微粒子により作成した硬化物の外観（充填物なしの場合、10nmシリカ粒子を用いた場合との比較）

4. 2. 3. 2 放熱性材料基盤技術開発

（1）in-situ金属微粒子表面修飾に関する基礎的な検討

金属微粒子合成と同時に目的の有機官能基を粒子表面に導入する技術として、高温高压水を用いたin-situ金属微粒子表面修飾技術の検討を行った。その概要を図4.2.3.2-1に示す。硝酸銅水溶液と様々な表面修飾剤を用いた検討により、エポキシシロキサンを用いたときに表面修飾と同時に粒子を金属まで還元できることが明らかになった。

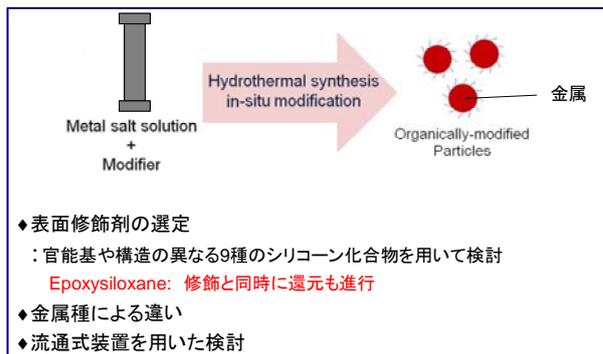


図4.2.3.2-1 高温高压水を用いたin-situ金属微粒子表面修飾技術

次に、金属種の違いが表面修飾や生成物に与える影響を検討した。鉄、亜鉛、ニッケル、銀の硝酸塩水溶液を原料とし、エポキシシロキサンを表面修飾剤として用いて合成した微粒子の特徴を表4.2.3.2-1にまとめて示す。金属種により、微粒子のサイズやモルフォロジーが大きく異なることが明らかになった。また、鉄、亜鉛、ニッケルでは得られた粒子は金属酸化物であり、EDSスペクトルでSiが観測されたことから得られた微粒子はハイブリッド化されたと判断できる。一方、銀の場合は得られた微粒子は金属銀であり、Siが観測されなかった。以上の検討で得られた鉄、亜鉛、ニッケルは銅や銀に比べて高温高压水への溶解度が低い¹⁾ことが知られており、溶解度が低いほど過飽和度が高いために小さく均一な微粒子が生成すると考えられる。また、鉄、亜鉛、ニッケルのように金属酸化物が生成する金属種では表面修飾が良好に進行するが、銅や銀のように金属まで還元される金属種の場合は、金属粒子表面上に修飾サイトである水酸基が少ないため表面修飾の効率が低いと考えられる。以上により、表面修飾と還元を切り分けて考えることが重要であることが示された。

表4.2.3.2-1 種々の金属塩からのハイブリッド微粒子合成結果

金属塩種	生成粒子	粒子形状, サイズ	表面修飾
硝酸銅	Cu	形状, サイズ共に不均一	△(アモルファス部分)
硝酸鉄	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	球形, サイズ均一 (約30 nm)	○
硝酸亜鉛	ZnO	棒状, サイズ不均一	○
硝酸ニッケル	NiO	形状, サイズ共に不均一	○
硝酸銀	Ag	形状, サイズ共に不均一	×

(2) 表面修飾メカニズムの検討

上記の結果を踏まえ、より詳細な表面修飾のメカニズムを検討するため、酸化銅ナノ粒子を出発物質とした表面修飾実験を行った。エポキシシロキサンによる酸化銅の表面修飾及び還元を種々の反応条件で検討したところ、条件を制御することにより、表面修飾と還元を二段階に分けることが可能となった。この結果、有機ケイ素を表面に有する銅のハイブリッド微粒子が合成できることが分かった。

(3) 流通式装置開発

有機ケイ素修飾ハイブリッド微粒子を合成する流通系装置設計を行った。流通式装置により、装置の巨大化を伴わず合成のスケールアップが可能であり、また、還元剤や修飾剤の混合タイミングを容易に変えることができるため、前項で述べたような表面修飾と還元を切り分けた合成プロセスを構築することが可能である。設計装置を用い、350℃においてエポキシシロキサンを用いたin-situ表面修飾を試みたところ、反応時間二秒程度の非常に短い反応で粒径が概ね100nm以下の有機ケイ素修飾酸化銅微粒子が合成できた。しかしながら、一部は金属銅に還元されて反応器内に蓄積する問題が明らかになった。従って、還元の起こらない表面修飾剤を用い、修飾後に還元剤を別途添加するプロセスが有効であると考えられる。

また、本装置では原料塩の加熱方法として、常温の原料塩水溶液に大量の予熱水を混合する、急速昇温法と呼ばれる方法を採用している。この急速昇温を行う混合部の設計が、生成する粒子形状や粒径、反応器の閉塞等に大きく影響することがわかっており、流通式装置でハイブリッド微粒子合成を行う際の重要なファクターになる。このような混合方法の最適化の知見は、本系のみならず高温高压水を用いた微粒子合成に広く重要であり、流体シミュレーションと組み合わせることにより、混合状態と粒子生成反応の関係性を明らかにし、一般的な設計指針を得ることができると考えており、現在検討中である。

4. 2. 4 参考文献

1) 陶究、化学工学、**71**、492-495、(2007)

4. 3 ①ポリシロキサン系超ハイブリッド材料創製技術開発 (東レ・ダウコーニング株)

4. 3. 1 研究開発の背景

自動車、コンピューター、ディスプレイ等のエレクトロニクス関連商品の軽薄短小化はとどまるところを知らず、これに伴って各部品が発する熱的ストレスは高集積化によって高まる一方である。この熱的条件から部品を保護し、熱を積極的に逃がす放熱材料が求められている。デバイス隙間充填材等の典型的な用途を図4.3.1-1に示す。流動性に優れ、耐熱性、電気特性も良好であるポリシロキサン(シリコーン)もその候補材料の一つであり、熱伝導性の良好な無機粒子を高度に充填した放熱性ポリシロキサン材料が開発されてきた。次世代エレクトロニクス部材用の放熱性高分子材料としては、放熱性および基材への接着性に優れ、微細かつ正確な塗布による加工性が優れているといった相反機能(いわ

ゆるトレードオフ)を有する材料が要望される。しかしながら、ポリシロキサンを含む現行の放熱性高分子材料では、上記の要望を満足できない可能性が高い。

一方、省エネルギーの観点から、SiCに代表される次世代半導体の実用化がここ数年で視野に入ってきた。一例を図4.3.1-2に示す。これら次世代半導体の能力を有効に活かすためには、その封止技術、材料も非常に重要であり、具体的には高耐熱性、低熱膨張性、良成形加工性を満足する相反機能を有する材料が要望されている。ポリシロキサンもこれら用途の候補材料として活発に検討されているが、通常の技術で製造した耐熱性無機粒子充填材含有ポリシロキサンでは加工性に劣るため、耐熱性無機粒子の表面修飾技術を含めた技術的ブレークスルーが必要である。

本研究開発では、微粒子を適宜選択することにより、上述した相反機能を満足させるような二種の機能性微粒子含有ポリシロキサン系超ハイブリッド材料の開発を行った。

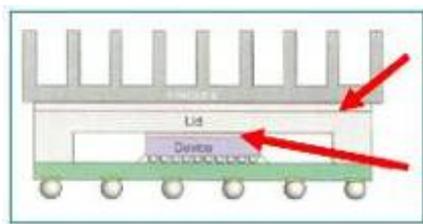


図4.3.1-1 放熱性材料の応用例



図4.3.1-2 次世代半導体SiCの応用例

4. 3. 2 技術的課題および目標設定

次世代の半導体周辺材料の開発には、上述したようなトレードオフを満足させる技術開発が必要である。開発対象を次世代半導体封止材料とした場合、耐熱性に優れ、加工性(流動性)の良好な材料が求められている。耐熱性の尺度を熱膨張係数(CTEと略)とし、加工性の尺度を粘度とすると、図4.3.2-1に示した相関が得られる。ポリイミドのように耐熱性に優れた材料は、加工性に劣るというトレードオフが存在する。実際シリコンに耐熱性微粒子を高度に充填した耐熱性シリコンでは、その耐熱性は満足できる領域にあるものの、加工性が非常に悪く、使い勝手の悪い材料となっている。

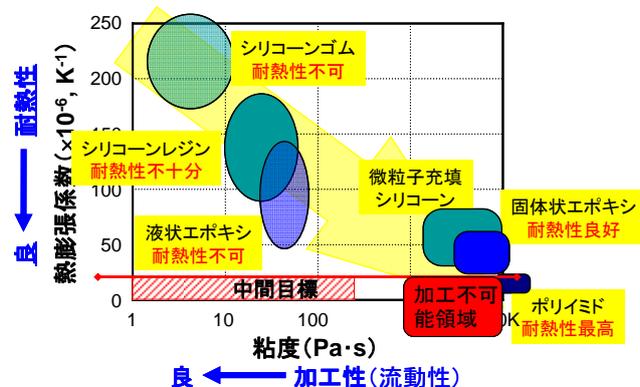


図4.3.2-1 耐熱性高分子材料の耐熱性と加工性の相関図

本研究開発においては、超ハイブリッド中に導入する微粒子を表面エネルギーの小さいポリシロキサンで表面修飾することにより、微粒子の高度な分散を達成することによりこ

のトレードオフを解消するという技術手法を採用した。このような有効な表面修飾のためには、その反応条件以外にポリシロキサンサイズ、付与した官能基が重要と考えられる。一方、弊社研究グループでは、環境負荷低減技術として有望な高温高压水を使用したシロキサン前駆体の加水分解・縮合反応を検討し、触媒を使用することなくポリシロキサンが生成することを見出している。¹⁾ その反応をハイブリッド製造技術に応用する基盤技術開発を行うと同時に、上述のポイントに注力しながら材料開発も行った。

4. 3. 3 材料系の選定

上述したように、本研究開発では導入する微粒子を適宜選択することにより、相反機能を満足させるような二種のポリシロキサン系超ハイブリッド材料、すなわち放熱性超ハイブリッド材料および耐熱性超ハイブリッド材料の開発が可能と考えられる。以下にそれぞれの初期技術開発の概要を記す。

4. 3. 3. 1 ポリシロキサン系放熱性超ハイブリッド材料の初期技術開発概要

熱伝導性微粒子とポリシロキサンからなるポリシロキサン系放熱性ハイブリッド材料創製に適用する技術開発を行った。概要を図4.3.3.1-1に示す。

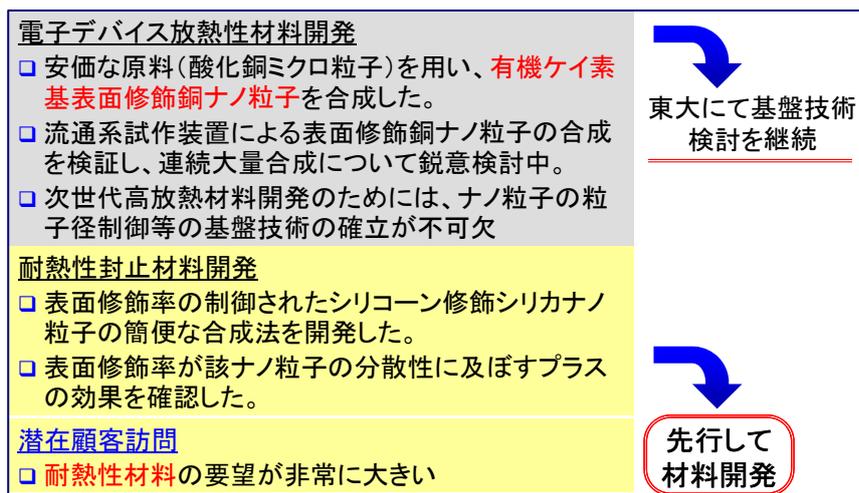


図4.3.3.1-1 初期技術開発概要

本技術開発では、入手可能な微粒子を使用するハイブリッド微粒子の合成手法について詳細に検討した。反応条件により微粒子の酸化状態を制御することにより、表面に均一な含ケイ素有機層を有するハイブリッド微粒子が生成することを見出した。合成した微粒子は保存安定性も良好であることが分かった。

また、合成時の条件制御が容易で、生成物の特性管理がしやすい流通系での合成技術についても検討した。金属酸化物ナノ粒子の流通系による合成技術については、阿尻らが詳細に検討しているため、²⁾ その技術を参考に検討を進めた。各原料の混合様式、反応温度、反応時間等の制御により、表面に含ケイ素有機層を有するために疎水性を示すハイブリッド微粒子の連続大量合成の可能性が示された。ただし、この技術はまだまだ確立しているとは言えず、東京大学で基盤技術検討を継続することとしている。

4. 3. 3. 2 ポリシロキサン系耐熱性超ハイブリッド材料の初期技術開発概要

高温高压水技術による、シリカ等の耐熱性ナノ粒子をポリシロキサンで表面修飾する技術開発を行った。概要を図4.3.3.1-1に併せて示す。ポリシロキサン前駆体の構造、合成時の条件（温度、時間、酸性度等）を適正化することにより、表面修飾率の制御されたハイブリッドナノ粒子を簡便な方法で合成する手法を開発した。続いて、合成したハイブリッドナノ粒子をポリシロキサン組成物中に組み込み、耐熱性ハイブリッド材料を合成する検討を行った。表面修飾率の異なるハイブリッドナノ粒子をポリシロキサン中に混合したところ、その表面修飾率が高いほど組成物の粘度は低下した。これは、該ナノ粒子のポリシロキサンに対する親和性が、表面修飾率が高いほど向上することを示唆している。また、これら組成物を硬化したところ、表面修飾率の高いナノ粒子ほどポリシロキサン中での分散性に優れていた。このことから、当初予想されたとおりに、ポリシロキサン中にナノ粒子を良好に分散させるためには、その表面修飾が非常に重要であることが確認された。

4. 3. 3. 3 材料開発の優先度

上記に初期検討の結果をまとめたように、使用する微粒子の種類を変更することにより、放熱性および放熱性の二種類の超ハイブリッド材料の開発可能性が示された。一方、効率的に開発を行うため、どちらか一方の材料系において材料開発を先行させることにした。その選定基準としては、技術以外に市場からの要望の大きさも重要である。このたび潜在的な顧客4社を訪問し、現在検討中のハイブリッド材料の概要について説明したところ、電子デバイス放熱性材料よりも、耐熱性パッケージ材料の開発要望が高いことが判明した。この結果を受け、今後の材料開発は、耐熱性超ハイブリッド材料に注力することにした。

4. 3. 4 開発目標と達成状況

前項に記したように、現在は耐熱性超ハイブリッドの材料開発に注力している。この材料に対する開発目標と達成状況を表4.3.4-1にまとめた。

表4.3.4-1 ポリシロキサン系耐熱性超ハイブリッド材料の開発目標と達成状況

耐熱性材料開発	中間目標	最終目標	到達値	達成状況	コメント
粘度 (Pa·s)	≤ 200	≤ 100	41	◎	制御された表面修飾技術
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	≤ 20	≤ 15	50	○	今年度中に達成見込み
貯蔵弾性率低下率 (%) [100×(1-G' ₃₀₀ /G' _{rt})]	≤ 10	≤ 10	76	○	今年度中に達成見込み
長期耐熱性 (力学強度変化率) (% :250 °C, 100 hrs)	-----	-----	± 0	◎	250°C耐熱材料。日本初

加工性の尺度である粘度については、使用した耐熱性微粒子に適切な表面修飾を施すことにより、未修飾微粒子を使用した材料に比べて大幅な粘度低下（すなわち加工性の向上）が見られ、中間目標を達成した。一方、耐熱性の尺度であるCTEは、現時点では中間目標を達成できていない。

CTEは、加工性（粘度）とトレードオフの関係にある。また、ポリマー成分の架橋密度増加により減少することが知られている。³⁾ 一方、上述したように粘度は中間目標値を大幅に下回っている。従って、(1)適切に表面修飾した微粒子の配合量増加により粘度の値を多少犠牲にし、(2)ポリシロキサン成分の架橋密度を増加させることにより、CTEを大きく低下させることは可能であり、中間目標値の達成も視野に入る（図4.3.4-1）。また、貯蔵弾性率低下率についても同様で、ポリマー成分の架橋密度増加により大きく減少することが経験的に知られている。従って、上記(1)、(2)の組み合わせにより、中間目標値の達成は可能と考えられる。

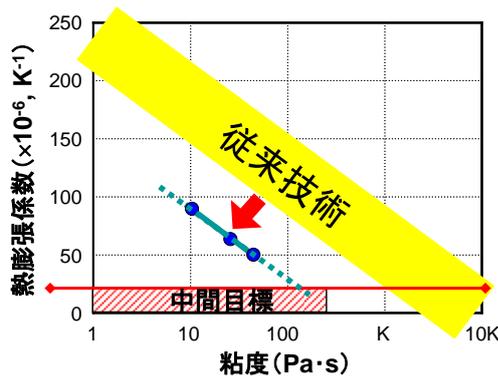


図4.3.4-1 中間目標達成のアプローチ

一方、今回開発中の耐熱性材料については、一定の昇温速度で加熱しながら重量減少を測定する短期耐熱性ではなく、高温下に長時間さらすことによる長期耐熱性が重要である。現在までの試作品は、上述したように耐熱性の尺度であるCTE、貯蔵弾性率低下率については目標値を達成していないが、表4.3.4-1に併せて示したように長期耐熱性は良好である。

さらに、放熱性材料に対する開発目標と達成状況を表4.3.4-2にまとめた。

表4.3.4-2 ポリシロキサン系放熱性超ハイブリッド材料の開発目標と達成状況

放熱性材料開発	中間目標	到達値	達成状況	コメント
粘度 (Pa·s)	≤ 200	800	△	東大での基盤技術の結果を反映して材料化予定
熱抵抗値 (K·cm²/W)	≤ 0.03	0.79	△	

初期検討での結果は芳しくなく、中間目標値を達成していない。微粒子表面および粒子径が制御されたナノ粒子を適切に使用することにより、粘度および熱抵抗値の低い放熱性ハイブリッド材料の創製が期待できる。この材料化技術は、東大での基盤技術の結果を待って開始することにした。

今回開発した表面修飾技術は汎用性があり、金属酸化物を使用する種々の機能性ハイブリッド材料に展開可能と考えられる。また、既存のシランカップリング剤を使った表面処理技術では不十分であった粒子にも適用でき、優位性、競争力があると期待される。

4. 3. 5 材料開発検討内容

4. 3. 2項で述べたように、耐熱性微粒子の適切な表面修飾は、ポリシロキサン中への良分散およびハイブリッド材料の粘度低下のためには非常に重要である。一方、粒子径10nm程度の微粒子を使用する限り、ポリシロキサン組成物の粘度が非常に高いため、その微粒子表面修飾を最適化しても加工性の良好なハイブリッド材料を創製することは困難と考えられた。この結果を踏まえ、粒子径を幾分大きくした微粒子および種々の有機ケイ素化合物を使用し、表面修飾微粒子の合成検討を行った。主たる検討項目はa. 微粒子の構造および形状、b. 有機ケイ素化合物の構造、およびc. 反応温度である。また表面修飾反応としては、有機ケイ素化合物-微粒子間の脱水縮合が主反応である。

微粒子表面上の修飾基に関する定量的知見を得るため、加水分解法により表面修飾率を算出した。この値は0.05-3重量%であり、微粒子の構造、粒子径、および表面修飾剤の構造に依存した。

続いて合成した表面修飾ハイブリッド微粒子を使用し、超ハイブリッド材料を調製し、評価した。まず、ハイブリッド材料の粘性に与える種々の因子の影響を調べた。粘度測定結果をまとめて図4.3.5-1に示す。

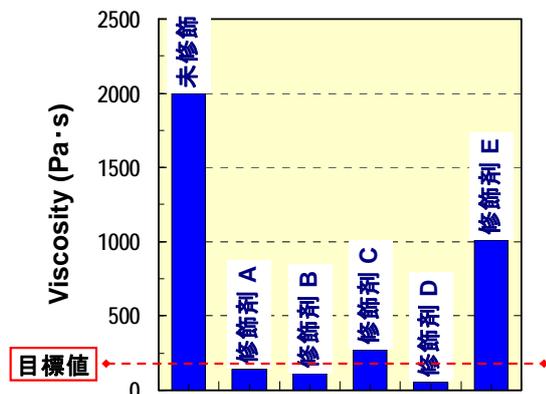


図4.3.5-1 種々の表面修飾ハイブリッド微粒子を使用したハイブリッド材料の粘度

組成物粘度は微粒子の形状および表面修飾剤である有機ケイ素化合物の構造に大きく依存することが確認された。表面修飾率を概算したところ、表面積 1nm^2 あたり0.2-1.5個の修飾基がついていることが示唆され、これも大きな因子であることがわかった。ただしこれらの因子の影響をすべて理解できているわけではなく、この理解が最適なハイブリッド微粒子の開発にとって非常に重要である。

さらに、開発したハイブリッド材料の耐熱性を調べた。まず短期耐熱性としてTGA分析を行った。結果を図4.3.5-2に示した。250°Cまでは重量減少がなく、300°Cにおいても0.1%未満の重量減少であり、耐熱性が良好であることを確認した。ただし、TGAで測定した結果は短期の耐熱性であり、実際の使用可能性判断には不十分である。そのため、オーブン中で一定時間保持して重量減少および材料外観を調べる長期耐熱性を検討した。250 °Cで100時間加熱後の硬化物外観を図4.3.5-3に示す。加熱後若干黄変が見られたが、分解・変形はなく、力学物性（まげ強度）は保持されることが確認された。従って、この材料の耐熱性は良好であると考えている。

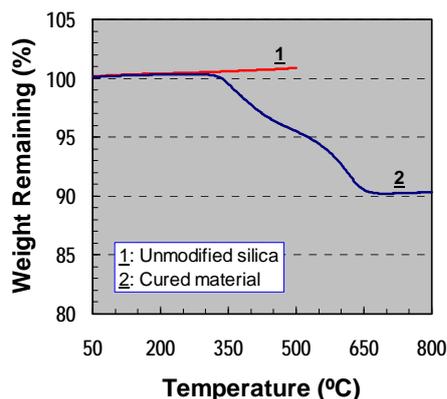


図4.3.5-2 TGAプロファイル (10 °C/min; 空气中)

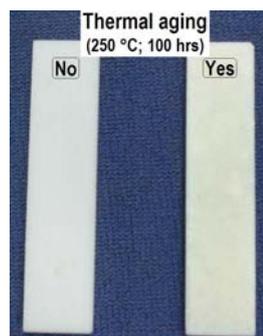


図4.3.5-3 250 °C、100時間加熱後の硬化物外観

4. 3. 6 まとめと今後の課題

前述の通り、組成物粘度とCTEおよび貯蔵弾性率低下率はトレードオフの関係にある。耐熱性微粒子の表面修飾を最適化して低粘度化を図ると同時に、その含有量を増加させ、CTEおよび貯蔵弾性率低下率を減少させる。また、耐熱性微粒子の粒子径制御も必須検討項目である。

より低熱膨張、高弾性率の材料創製のためには、しかしながらこれだけではまだ不十分であり、ポリシロキサン分子設計、すなわち架橋密度を増加させることが必要である。さらに、耐熱性微粒子を硬化反応に組み込むための表面デザイン、および高度な硬化を達成するための硬化条件最適化により、架橋密度が増加し、弾性率低下抑制、熱膨張係数低下につながると考えられる。

4. 3. 7 知的財産の取得および成果の普及

本技術開発で取得した知的財産および他の成果の一覧を表4.3.7-1にまとめた。

表4.3.7-1 知的財産、対外発表、および他の成果

1. 知的財産		
1) ポリシロキサン組成物およびその製造方法	特願2008-327407	ポリシロキサン//表面修飾金属粒子組成物および高温高圧水を利用した製造方法
2) ポリシロキサン組成物およびその製造方法	特願2008-327512	ポリシロキサン//表面修飾金属酸化物粒子組成物および高温高圧水を利用した製造方法
3) ポリシロキサン組成物	明細書作成中	耐熱性に優れたポリシロキサン//表面修飾金属酸化物粒子組成物
2. 論文発表		
1) Supercritical hydrothermal synthesis of silicon-functional metal and metal oxide nanoparticles, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2009 , 1619.		
3. 学会発表		
1) 高温高圧水によるポリマー系ナノハイブリッド材料の合成	化学工学会第73年会 (2008-3)	
2) 高温高圧水によるケイ素系ハイブリッド材料の合成	高分子学会第57年次大会 (2008-5)	
3) 高温高圧水を利用したケイ素系材料の無触媒合成	高分子学会第57年次大会 (2008-5)	
4) 高温高圧水を利用したシリカ含有ハイブリッド材料の合成	化学工学会第74年会 (2009-3)	
5) Surface modification of copper nanoparticles with organosiloxanes in supercritical water	9 th International Symposium on Supercritical Fluids (2009-5)	
4. その他		
市場の評価を仰ぐため、潜在顧客に第一次開発品を供試		

4. 3. 8 参考文献

- 1) T. Ogawa, et. al., *J. Supercri. Fluids*, **2008**, 45, 80.
- 2) T. Adschiri, et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4901-7.
- 3) K. Shibayama, et. al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1965**, 3, 2637.

IV. 実用化の見通しについて

1. 実用化の見通し

1. 1. (財) 化学技術戦略推進機構

1. 1. 1. 電気材料分野

1. 1. 1. 1. 実用化のイメージ

本プロジェクトにて開発を行っている封止材、接着剤、絶縁金属基板、放熱シート、接着シートは、パワーデバイスへの適用を考えている（図 1. 1. 1. 1-1）。本プロジェクトにて電気・電子材料及び部材の高性能化が図られ、それを現在の Si パワーデバイスの放熱構造へ用いた場合、さらなる Si パワーデバイスの高出力化を可能とさせる。さらに、Si パワーデバイスより低い電力損失、高速スイッチ、高温動作を示す次世代パワーデバイスである SiC、GaN パワーデバイスの周辺部材としての適用も考えられる。このような高性能化されるパワーデバイスの応用分野のイメージ（図 1. 1. 1. 1-2）としては、運輸関連分野、家電関連製品分野、産業機器分野、照明分野、エネルギー供給用途分野等であり、多くの分野への展開が期待することができ、その影響は非常に大きい。またパワーデバイスの市場規模は 10 兆円（2050）規模となることが予測されており、パワーデバイスに適応した材料開発は非常に期待することができる。

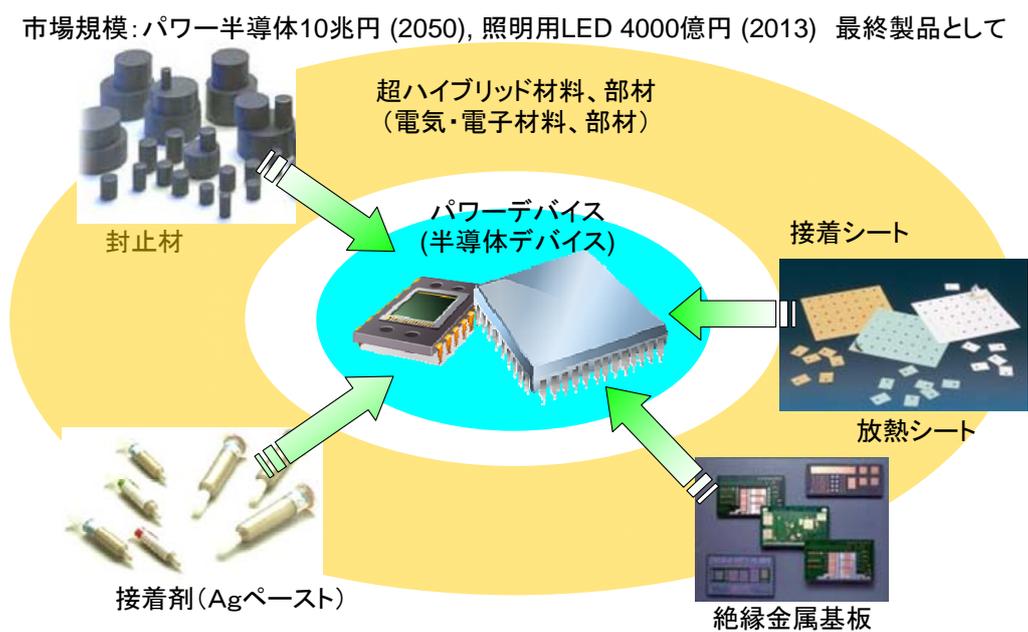


図 1. 1. 1. 1-1 実用化のイメージ 1

市場規模: パワー半導体10兆円 (2050), 照明用LED 4000億円 (2013) 最終製品として

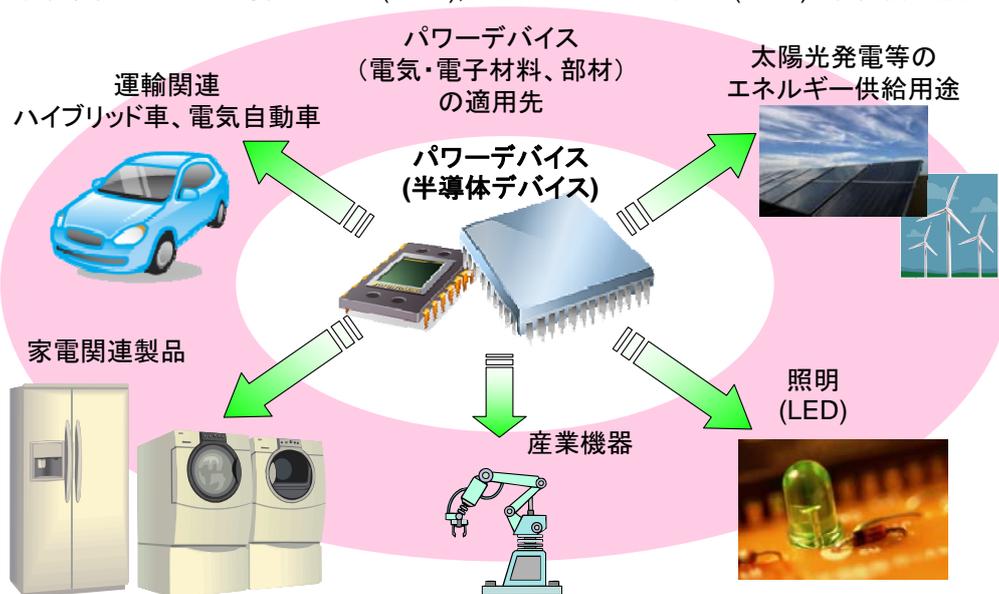


図 1. 1. 1. 1-2 実用化のイメージ 2

1. 1. 1. 2. 実用化までのシナリオ (実用化課題)

本プロジェクトにおける各種開発品の実用化 (サンプル供試) へ進める上での課題として信頼性が挙げられる。各種環境下にて材料の主特性である熱伝導性、絶縁性等が変化しないかを耐熱試験、耐湿試験、ヒートサイクル試験等で確認する必要がある。さらに接着シート及び絶縁金属基板開発品においては機械特性及び接着性という課題が挙げられる。また封止材及び接着剤においては実使用する上で重要となる成形性及び加工性の課題を克服する必要がある。

1. 1. 1. 3. 実用化までのシナリオ (スケジュール)

本プロジェクトにおける開発品の実用化へのスケジュールを図 1. 1. 1. 3-1 に示

CO₂削減効果: 1億t/年

		2010	2015	2020
電気電子材料	パワーデバイス 周辺材料		実用化 (サンプル供給) → 顧客評価、改良 → システム適用 → 適用拡大 ↓ 量産化	
	ICパッケージ 周辺材料		実用化 (サンプル供給) → 顧客評価、改良 → システム適用 → 適用拡大 ↓ 量産化	
光学材料	光学材料		実用化 (サンプル供給) → 顧客評価、改良 → システム適用 → 適用拡大 ↓ 量産化	
プロセス	超臨界技術	大量合成技術 確立	システム改良、適用分野拡大 →	

図 1. 1. 1. 3-1 スケジュール

した。各開発品の課題を克服後にユーザー企業へサンプル供試し、実用化を図る。さらにサンプル供試後にユーザー企業と技術討論を繰り返し、要求特性のカスタマイズ化を行う。またユーザー企業でのモジュール化した際の信頼性評価後に材料供給体制が間に合うよう量産体制を確立する。

1. 1. 1. 4. 波及効果

本プロジェクトにおいて樹脂複合材である電気・電子材料部材を実用化することによって、パワーモジュールの高性能化、小型化、低コスト化につながり、次世代パワーデバイスの適用拡大を推し進めることが可能と考えられる。この次世代パワーデバイスの適用拡大は、輸送機器分野だけではなく、建築分野、エネルギー分野等への波及も見込まれ、省エネルギー化、CO₂排出削減へ大きく貢献する。1つの例として、パワーデバイスを用いることによるハイブリッド自動車及び電気自動車へのガソリン自動車からの置き換えにおいて、年間約1億tものCO₂の排出量の削減につながる予測が示されている。

1. 1. 2. 光学材料分野

1. 1. 2. 1. 実用化のイメージ

超ハイブリッド技術を光学材料分野に応用することにより、従来のプラスチック製光学材料を越え、『ガラス領域に迫る特性』を発現し、かつ『易加工性を維持』した新領域の光学材料を提供することを目指す。主な材料ターゲット領域としては、反射防止材料関連などの薄膜系光学材料およびレンズやLED封止剤などのバルク系光学材料などである。この事により、加工プロセスのエネルギー的負荷の大きな従来の光学ガラス材料分野においては、ある程度材料代替が可能となると考えられる。更には価格面、光学特性面、加工特性面で既存材料では対応できなかった領域に対しても材料展開が可能となるため、新たな材料市場の形成も可能となると考えられる(図1.1.2.1-1)。

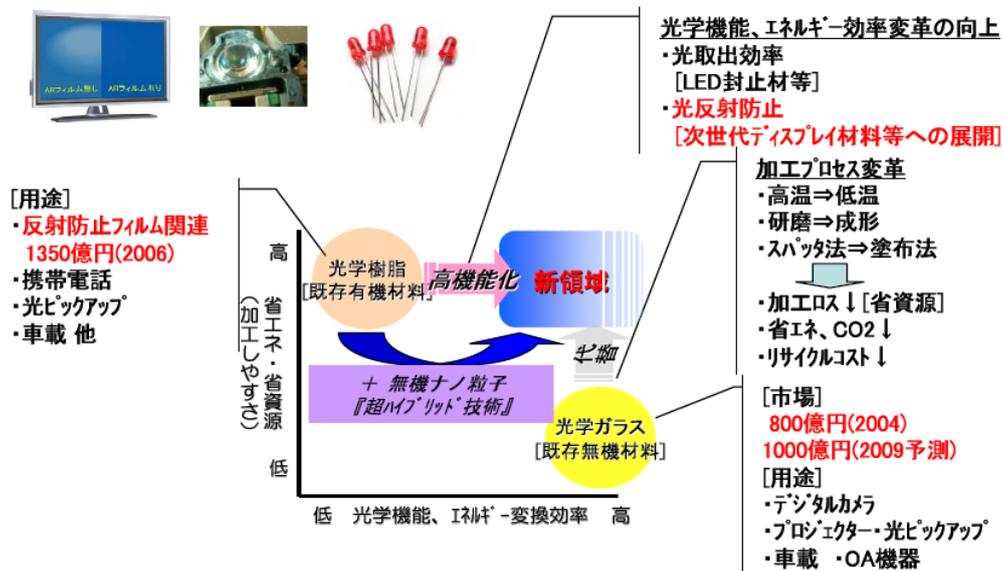


図 1. 1. 2. 1-1 実用化のイメージ

1. 1. 2. 2. 実用化シナリオ

(1) 薄膜材料：フィルム、コーティング等

高・低屈折率材料技術をベースにしてフラットパネルディスプレイ (FPD) 分野の商品開発を志向する。中でも特に LCD や PDP 等のディスプレイ向け反射防止フィルムに焦点を絞る (2006 年度における反射防止フィルム関連市場：1350 億円)。

FPD の大型化や高精細表示ニーズに対応できる反射防止フィルムの高性能化を本超ハイブリッド技術により耐久性や屈折率等の諸物性バランスを高次元で達成し、既存の無機系材料から有機系材料への転換を加速する。この事は即ち、従来のエネルギー消費型 Dry 法から環境負荷の小さな wet 法への変革も意味するものである (図 1. 1. 2. 2-1)。

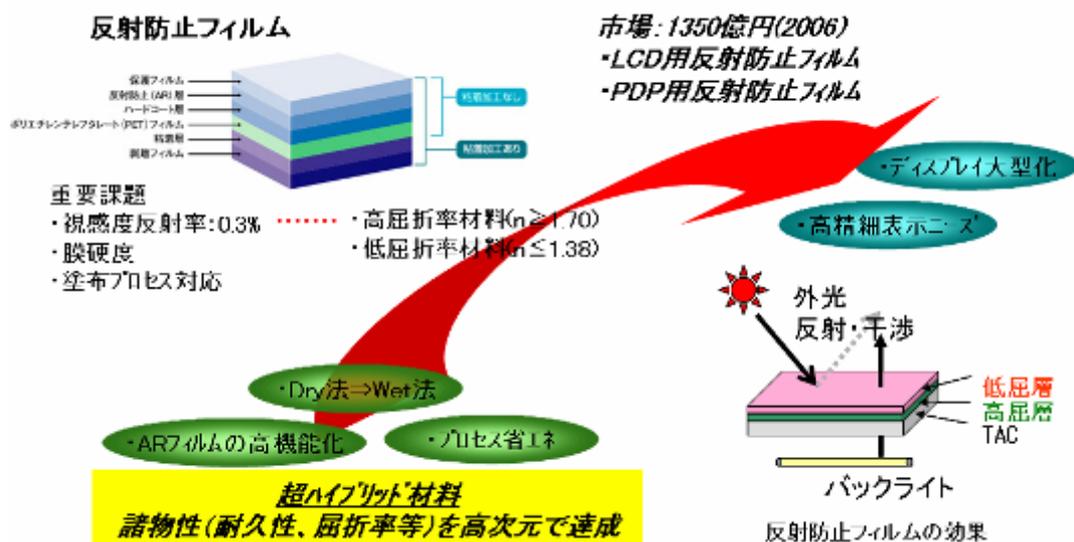


図 1. 1. 2. 2-1 実用化シナリオ
(薄膜材料：フィルム、コーティング等)

(2) バルク材料：レンズ、封止材等

主な想定用途としては、LED 封止材料、プラスチック光学レンズ材料、イメージセンサ用マイクロレンズ関連材料などのバルク系材料を想定している。共通する重要な材料ニーズは高屈折率化であり、本超ハイブリッド技術によりソリューションを提供する (図 1. 1. 2. 2-2)。

LED 封止材料では高屈折率化により光の取り出し効率向上が期待できる。同時に信頼性、耐久性の維持が必要とされる。市場規模予測としては 2010 年に樹脂として 105 トン、94 億円、2013 年に樹脂として 560 トン、240 億円程度と考えられている。

プラスチック光学レンズ材料では高屈折率化により、レンズ自体およびその周りの機械部分の小型軽量化やコスト低減が可能になる。高アッベ数、耐久性などの付帯性能が必要とされる場面も多い。市場規模予測としては 2010 年に樹脂として 4700 トン 110 億円、2013 年に 5300 トン 125 億円と考えられている。

イメージセンサ用マイクロレンズ材料および平坦化材では高屈折率化により、レンズの集光効果の向上が期待でき、イメージセンサの感度向上が期待できる。付帯性能に関してはレンズと同様。市場規模予測としては 2010 年に樹脂として 11.5 トン、14.5

億円、2013年に16トン、20億円と考えられている。



図 1. 1. 2. 2-2 実用化シナリオ
(バルク材料：レンズ、封止材等)

(3) 開発スケジュール

全5年間の本プロジェクト期間中は、基本技術開発や材料ポテンシャル把握等の基礎検討に重点を置き、ユーザー企業との連携のもとで活きた市場情報の収集を進める。

次の段階は具体的な商品化研究フェーズであり、付帯要求特性値達成、材料構成最適化、低コスト化検討などがその中心となると考えられる。重要と思われる付帯要求特性項目としては、薄膜材料系では対候性、最小反射率、密着性などが想定され、対してバルク材料系では色分散、複屈折、耐熱、寿命、吸水性などが想定される。また加工性という観点では、薄膜材料系では最適なWetプロセス条件開発、バルク材料系では成型加工性(射出成型性など)が重要なポイントになると思われる。

開発の最終段階が量産体制構築フェーズであり、事業構造形成、生産設備建設、品質管理体制構築などの検討が必要になるとと思われる(図1.1.2.2-3)。



図 1. 1. 2. 2-3 スケジュール

1. 1. 2. 3. 波及効果

本プロジェクトの成果は、光学材料分野における無機系材料から有機系材料への大規模な材料転換をもたらす事が期待される。反射防止分野やレンズ分野などにおける加工性に優れた有機系材料への転換は、加工プロセスに変革をもたらし、コスト低減を経由して、更なる材料適用領域・市場の拡大をも誘起する事が考えられる。

また LED 関連やディスプレイ関連においては、本プロジェクトの成果により、既存有機系材料の大幅な性能拡大が期待でき、デバイスとしてのエネルギー効率の向上にも大きく貢献しうるものである。

これら波及効果を、例えば省エネルギーというキーワードで試算したとするならば、原油換算 259 万 kL レベル、CO₂ 削減効果として 679 万 ton レベルという試算結果も得られている（石油連盟、京都府、電気事業連合会、日本電球工業会、パナソニック各資料より試算）。

1. 1. 3. 基盤技術

1. 1. 3. 1. 波及効果

基盤技術である超臨界水ナノ粒子合成の装置ロードマップを図 1. 1. 3. 1-1 に示した。通液部のクリーン化及び腐食対策をすることでコンタミネーションを削減でき、更に混合部での閉塞対策をすることで連続合成及び連続修飾が可能になる。また、大量合成および大量修飾に必要なスラリー投入システムおよび全量回収システム、回収後の濃縮・分離を一貫して行えるようシステム化を計ることで電気・電子材料分野及び光学材料分野だけでなく、他の用途への超臨界水ナノ粒子合成装置の展開が考えられる。例えば、超臨界法の特徴が活かせる宇宙航空・運輸分野、住宅・建築分野、IT 情報分野、エネルギー分野等が挙げられ、その波及効果は計り知れないものがある（図 1. 1. 3. 1-2）。



図 1. 1. 3. 1-1 超臨界水ナノ粒子合成装置のロードマップ



図 1. 1. 3. 1-2 波及効果

1. 2 三菱化学（株）

情報電子機器の小型・高集積化、自動車の環境負荷低減、燃費向上を目的とした取り組みが盛んに行なわれ、機器の省エネ、高効率化を達成するための方策として、実装部品の高密度化やハイブリッドカーの更なる高性能化が検討されている。これに伴い、機器が発する単位体積あたりの発熱量は増加する傾向にある。従来、放熱対策のためにはアルミニウムやマグネシウムなどの金属系材料が多用されてきた。より安価で成形加工性に優れたプラスチック系の複合材料で放熱性の高い材料を作製できれば、材料コストの低減はもとより、機器の軽量化にもつながるため、熱伝導性樹脂複合材料のニーズは多い（図1. 2-1）。既に一部の材料（放熱シート）で、ある程度の市場が形成されている。熱を伝える媒体として自由電子を用いた導電性放熱材料は既知の材料として数多く上市されているものの、特に増加傾向にある電子機器周りで使用可能なフォノン伝導を利用する絶縁性放熱材料については、未だ熱伝導性が低いレベルにあり、絶縁性で高い放熱特性（3~8W/(m・K)）を併せ持つ材料は各社開発段階にある。さらに将来的には、熱伝導率を大幅に改善することによって金属あるいはセラミックス代替まで視野に入れた製品も切望されている（図1. 2-2）。

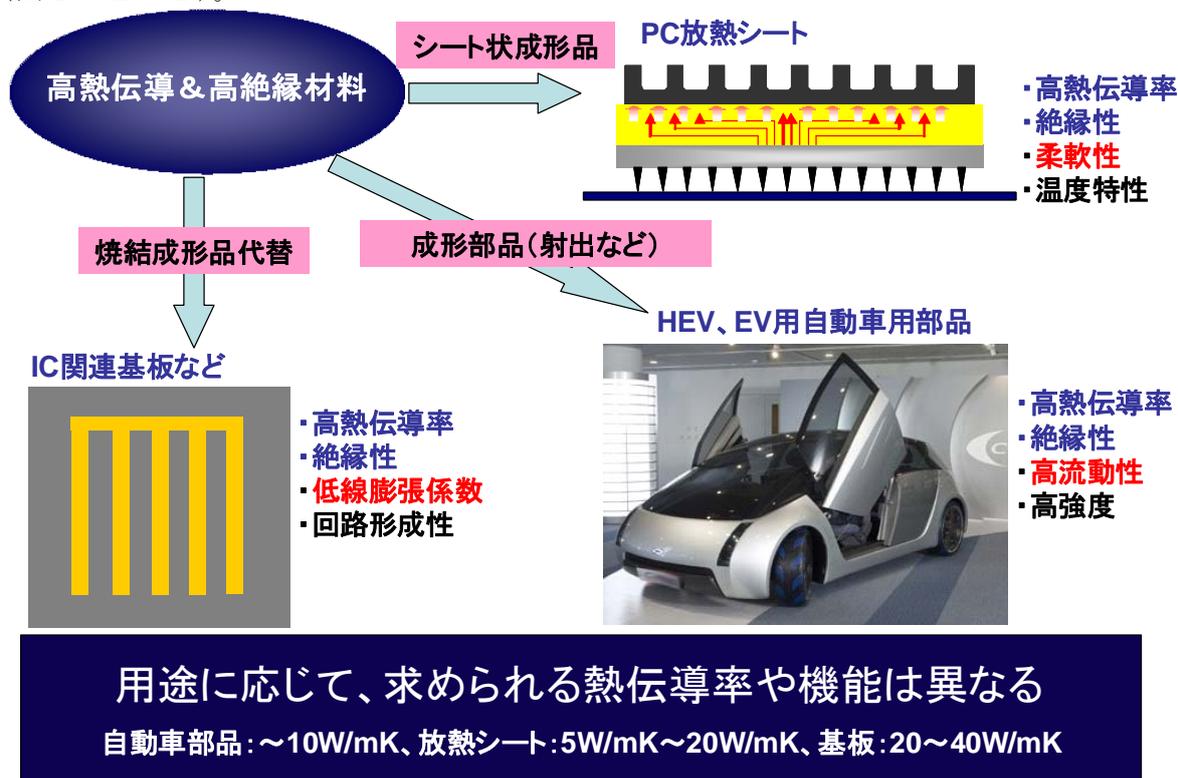


図1. 2-1 各種の絶縁・高熱伝導材料用途

自動車用機器、情報・通信端末、ゲーム機、家電などの高性能化

発熱部はチップ集積部、モーター部などに集中
電氣的な絶縁性・高い放熱を求める分野が増加

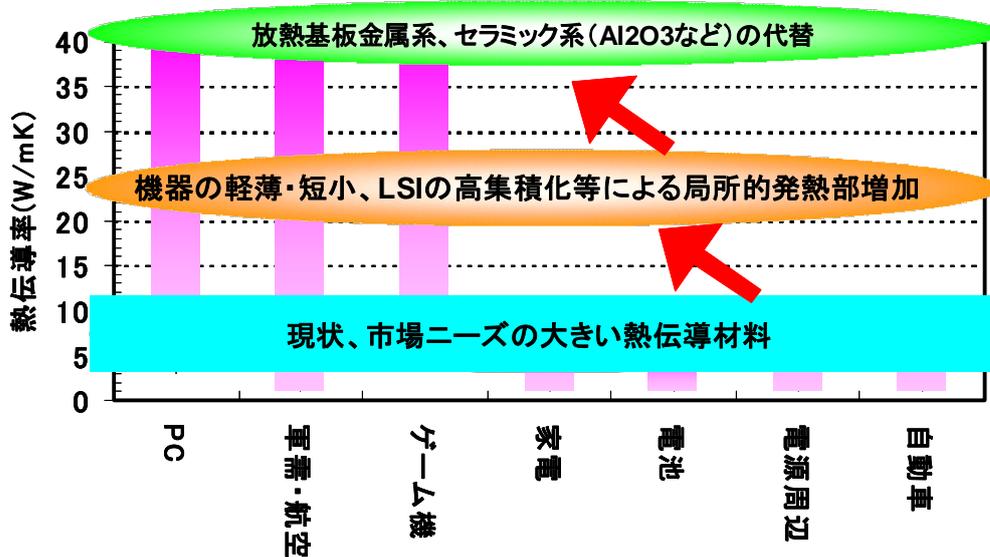


図1. 2-2 現段階での分野毎の熱伝導材料ニーズ

超ハイブリッド材料開発では、複合材料中に占めるフィラーの充填量と成形加工性の相反機能を達成する技術開発を行っている。このような状況下、特に熱伝導性の高いBN系フィラーを用いることで複合材料として中間目標である熱伝導率 (20W/(m·K)) と易成形加工性を両立可能な系が見出されている。そこで、これら熱伝導材料の実用化を念頭に、どのような性能の材料が現時点で市場要求性が高いのかを把握するために、具体的なメーカーでのニーズ調査を行った。その結果、5~10W/(m·K) 付近の熱伝導材料がさまざまな製品形態、分野で要望されていることが分かった。特に柔軟性などが要求される放熱シートは既に市場が形成されていることもあり、本研究で得られた絶縁・高熱伝導材料の早期事業化には最適と考えている。各開発パートの技術を集積することで各種の要求性能に合わせた配合最適化を行うことも可能と考えられる。この場合、 Si_3N_4 異方性フィラーやマトリックス樹脂としての液晶性エポキシ樹脂は初期成果出口としての利用可能性は必ずしも高くはないが、前述したように製品としての要求性能は絶縁・高熱伝導性とともにより製品強度なども必要となるため、 Si_3N_4 異方性フィラーの開発、フィラー樹脂界面制御のための表面修飾技術およびフィラー間熱抵抗低減のための樹脂マトリックス高熱伝導率化は必須の要素技術になると予想している。このような状況を踏まえて、実際の実用化については次のような見通しを持っている (図1. 2-3)。

- 開発した複合材料にて 5~10W/(m·K) 付近の市場ニーズに合わせた製品 (例えば放熱シート) の事業化を優先して考える。
- さらに機械的強度などを要求されるような分野へ異方性フィラーの特徴などを生かして製品化を目指す。
- 将来的に従来の複合材料では到達が困難であった超高熱伝導複合材料分野の製品開発を本検討で開発した技術を駆使して行う。

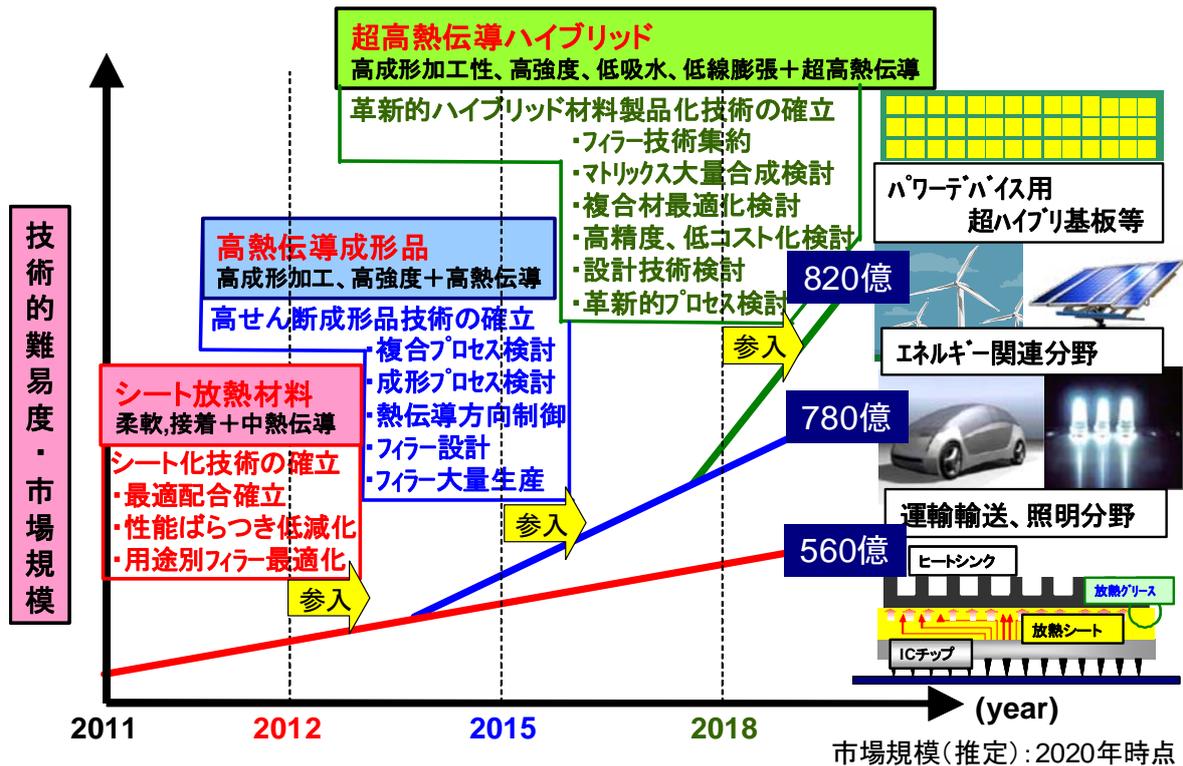


図1. 2-3 絶縁・高熱伝導材料の実用化スケジュール

波及効果について

実用化検討の初期には、情報端末機器などの比較的小型の製品について検討する。しかし、地球温暖化対策や省エネルギー化が進めば熱マネジメントを必要とする分野は、輸送機器分野、建築分野にまで広がると予想している。すなわち、輸送機器分野の代表である自動車や鉄道、さらには航空機のエンジン、ボディにまで採用される可能性がある。エネルギー分野では、特に太陽電池分野で、熱による発電効率低下などを抑制されるために採用される部材も増えてくると予想している。また、照明分野でもLEDの発する熱の対策用製品なども今後ますます増えるであろう(図1. 2-4)。加えて、化粧品、塗料などの機能性粉体の分野にも波及することが考えられる。現在の熱伝導材料の市場は500億円前後であるが、これら多方面の分野へ適用されれば、数千億円の市場になるものと予想している(図1. 2-5)。

		2010	2015	2020
輸送機器分野	バス トラック	成型部品 実用化	材料試験 要素試験 → 試作車の 試運用	実用化
	鉄道車両	成型部品 実用化	材料試験 要素試験 → 試作車の 試運用	実用化
建築分野	LED等 新照明 システム	シート実用化 成型部品 実用化	材料試験 → システム構築 検討	実用化
エネルギー	発電 システム	成型部品 実用化	材料試験 → システム構築検討 ↑ 超高熱伝導 基板	実用化

図1. 2-4 推定される各分野への波及時期

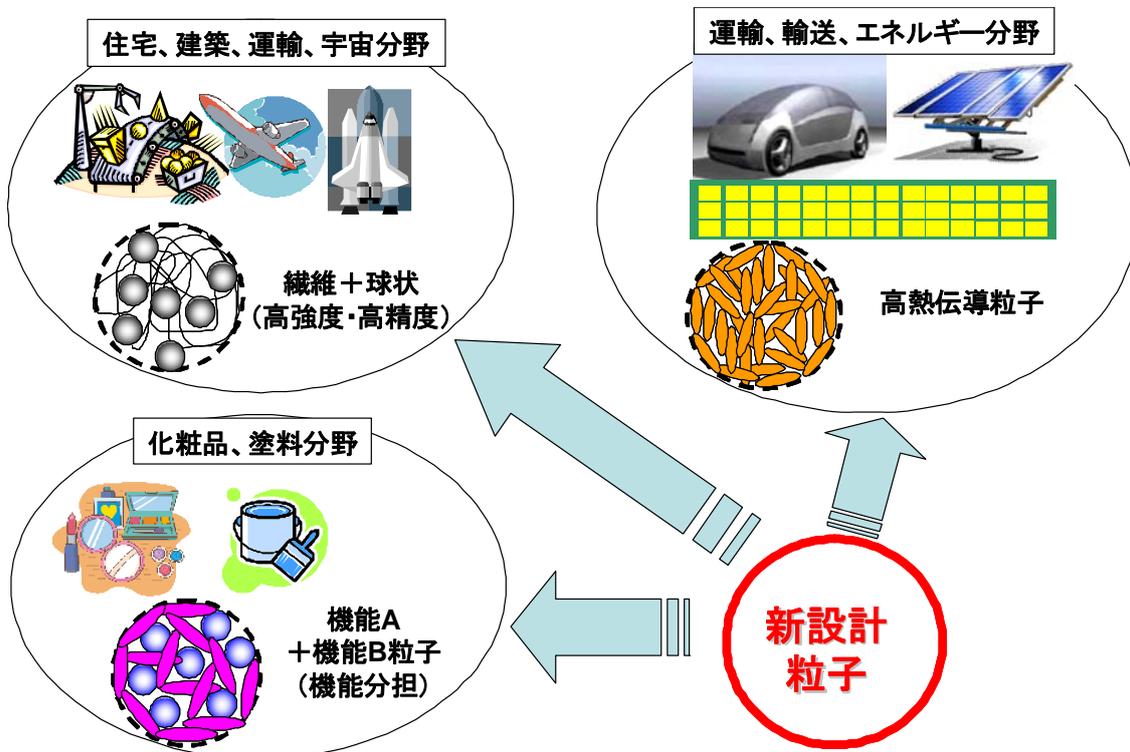


図1. 2-5 各分野への波及効果

IV. 実用化の見通しについて

1. 3 東レ・ダウコーニング (株)

1. 3. 1 実用化のイメージ

本研究開発では、次世代耐熱性封止材料をターゲットにしたが、想定している主要用途は SiC 基板用封止材料である。SiC 素子は高温での動作が可能のため、冷却機器の小型化が可能となり、その結果デバイスの小型化が可能となるため、次世代技術として大いに期待されている。ただし、その封止用材料の開発なしには SiC 素子の魅力を活かしきれないため、高耐熱性封止材料の需要は大きい。その市場規模は、2015 年で 30-50 億円と予測される。SiC 素子を組み込んだデバイスの典型的な応用例はインバーターであり、一例を図 1-3-1-1 に示す。インバーターの用途は幅広く、図 1-3-1-2 に示したように、電動自動車、白物家電、発電設備等での使用が期待されている。



図 1. 3. 1 - 1 小型化された SiC インバーターの一例

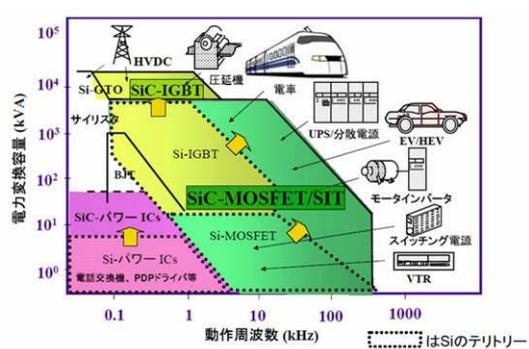


図 1. 3. 1 - 2 次世代パワー IC の用途展開

1. 3. 2 実用化のシナリオ

2009 年 7 月に最初の試作品を顧客に提出するが、その評価結果が良好であれば、ほぼシナリオ通りのスピードで材料開発が可能と考え、2013 年ころには実用化可能と予定している。製品の形態であるが、250 °C の連続使用に耐えうる業界初のペースト状硬化性材料となることを期待している。

1. 3. 3 波及効果

本研究開発による波及効果は二点あると考えている。第一は、含ケイ素有機基表面修飾技術を多種の金属、金属酸化物に応用し、種々の機能性ポリシロキサン系ハイブリッド材料を創製し、新規ビジネスを開拓することである。放熱性材料はその代表例である。第二は、本耐熱性封止材を利用して超低抵抗のパワーデバイスを開発し、広範囲の用途に組み

込むことにより、電力ロスを低減し、省エネルギーを達成することである。エンジニアリング振興協会によれば、この低減により、日本だけでも原発 4 基分の省エネ効果がある。

V. 成果資料

1. 各種展示会での成果の発表

大学・法人・企業名	展示内容
(株)アイテック	2007年後期 化学工学会（2007年9月12～15日） 超臨界水ナノ粒子合成技術の紹介 流通式粒子表面改質装置カタログ展示
(株)アイテック	びわ湖ビジネスメッセ2007（2007年10月24～26日） 超臨界水ナノ粒子合成技術の紹介 流通式粒子表面改質装置カタログ展示
(株)アイテック	先端材料展 INCHEM TOKYO 2007（2007年11月6～9日） 超臨界水ナノ粒子合成技術の紹介 流通式粒子表面改質装置（MOMI 超）展示
(株)アイテック	大阪ビジネスイキスポ2008（2008年5月22・23日） 超臨界水ナノ粒子合成技術の紹介 流通式粒子表面改質装置カタログ展示
(株)アイテック	特許流通シンポジウムin大阪（2008年9月12日） パネリストとして参加 超臨界水熱合成技術の紹介及び事業化について発表
(株)アイテック	2008年後期 化学工学会（2008年9月24～26日） 超臨界水ナノ粒子合成技術の紹介 流通式粒子表面改質装置カタログ展示
(株)アイテック	大阪府内中小企業とシャープ(株)とのビジネスマッチング商談会 （2008年10月23・24日） 超臨界水ナノ粒子合成技術の紹介 小型流通式粒子表面改質装置（MOMI 超ミニ）展示
(株)アイテック	「大阪ものづくり優良企業賞2008」（2008年11月28日） 超臨界水熱ナノ合成技術で特別賞を受賞
(株)アイテック	nano Tech 2009 国際ナノテクノロジー総合展（2009年2月18～20日） 超臨界水ナノ粒子合成技術の紹介 小型流通式粒子表面改質装置（MOMI 超ミニ）展示
(株)アイテック	2009年 元気企業大交流会inあまがさき（2009年3月19日） 東大阪市、尼崎市、大津市、堺市 商工会議所主催 堺市企業代表として、超臨界水熱ナノ粒子合成技術発表

㈱アイテック	「2009年元気なモノ作り中小企業300社」(2009年4月24日) 超臨界水熱ナノ合成技術で300社に選定される。
㈱アイテック	さかいIPC press 2009年7月号に、超臨界水熱合成技術、ナノ粒子合成技術及び小型流通式粒子表面改質装置(MOMI超ミニ)が紹介される。
電気化学工業(株)	'08.4月 FPD部品・材料EXPO
電気化学工業(株)	'08.5月 上海LED展
電気化学工業(株)	'09.4月 広州LED展
電気化学工業(株)	'08.10月 FPD International 2008
電気化学工業(株)	'09.4月 次世代照明技術展
電気化学工業(株)	'09.7月 上海LED展(予定)
JCII	2009.10 東北大 GREEN CHEMISTRY ポスター参加 7件 予定
JCII	2009.11 INCHEM TOKYO 2009 展示参加予定
長岡技術科学大学	JST新技術説明会に(2009.5.19 at JSTホール)にてナノセラミックスに関する研究内容を企業のニーズ発掘を希望する研究者、技術者に発表した。
長岡技術科学大学	国際セラミックス総合展(4月8日～10日 東京ビックサイト)を 実行委員会 委員長として主催し、有機無機ナノハイブリッド材料に関する研究成果を発表した。

東京工業大学	東工大「すずかけ祭」(H21年5月9～10日)における特設：『東工大新技術コーナー』で“高蛍光性ポリイミドとポリイミドハイブリッド材料”のブース展示(東工大安藤研究室)
三菱化学㈱	Supergreen 2009 - International Conference on Supercritical Fluid - (東北大学片平キャンパスさくらホール、2009.10.15～17) 高熱伝導材料のサンプル出典 (予定)
三菱化学㈱	INCHEM TOKYO 2009(東京ビッグサイト、2009.11.18～20) 高熱伝導材料のサンプル出典 (予定)

2. 新聞、雑誌記事

No	掲載紙	年月日	内容
1	日本経済新聞	2008/8/12	他社 済済 アイテック 超臨界応用第3の柱に
2	日刊工業新聞	2008/10/21	Business&Technology 超臨界水使いナノ粒子合成
3	日刊工業新聞	2009/1/27	大阪ものづくり優良企業賞2008
4	高知新聞	2007/9/5	無機・有機ナノ粒子 初のハイブリッド化
5	未来材料	2007/10/10	超臨界水熱条件下での有機無機ナノ粒子合成・完全分散
6	未来材料	2008/07/10	透過型電子顕微鏡を利用した3次元解析
7	月刊ケミカルエンジニアリング	2008/3/1	プラズマによるナノ複合材料の合成
8	化学工業	2008/4/1	次世代シングルナノ触媒の開発

3. 論文リスト

○ (財)化学技術戦略推進機構、(独)産業総合研究所、東北大学、東京工業大学、長岡技術科学大学、九州大学

No	著者	所属	題名	雑誌等の名称	巻・号・ページ	研究開発項目
1	Atsushi Sugie, Takashi Somete, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Atsunori Mori	東北大 多元研	Triethylsilane as a Mild and Efficient Reducing Agent for the Preparation of Alkanethiol-capped Gold Nanoparticles	Chemical Communications	2008(33) 3882-3884	①, ②

2	依藤大輔・安藤慎治	東工大		日本ポリイミド・芳香族系高分子会議要旨集	17(1), P-2 (2008)	②
3	Salomon E. Borjas Garcia, Katsutoshi Yamamoto and Atsushi Muramatsu	東北大	Synthesis of Ti-Beta via mechanochemical route	Journal of Materials Science	43, 2367-2371, <u>2007</u>	①, ②
4	Keiichi Murai, Yoshinori Tokoi, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang, Kiyoshi Yatsui, and Koichi Niihara	長岡岐大	Particle Size Controllability of Ambient Gas Species for Copper Nanoparticles Prepared by Pulsed Wire Discharge	Jpn. J. Appl. Phys		③
5	Tahereh Mousavand, Jing Zhang, Satoshi Ohara, Mitsuo Umetsu, Takashi Naka, Tadafumi Adschiri	東北大	Organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis of titanium oxide nanocrystals leading to perfectly dispersed titanium oxide nanoparticle in organic phase	Journal of Nanoparticle Research	9, 1067-1071 (2007.10)	①②③
6	Byrappa, K., Adschiri, T.	東北大	Hydrothermal technology for nanotechnology	PROGRESS IN CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS	53, 117-166 (2007)	①②③
7	蟹江澄志, 村松淳司	東北大	微粒子液晶化による有機無機ハイブリッド液晶の開発	化学工業	58(11), 865-871 (2007)	① ② ③
8	Kiyoshi Kanie, Atsushi	東北大	Liquid-Crystalline Inorganic Nano- and	Elsevier	509-515 (2007)	① ② ③

	Muramatsu		Fine-Particles			
9	阿尻雅文	東北大	最近の科学工学58 超臨界流体技術の実用化最前線, 総論 超臨界流体とナノテクノロジー—有機無機ハイブリッドナノ材料創製—	化学工学会編 化学工業社	26-36(2007)	③
10	阿尻雅文	東北大	水その不思議な世界—私たちの星を守るために, 超臨界水を利用したハイブリッド分子合成	山崎仲道編 高知新聞社	104-106(2007)	②③
11	名嘉 節, 有田稔彦, 阿尻雅文	東北大	ナノ粒子における電子材料・光学材料への応用, 第2章 第2節 超臨界合成法による粒径制御	情報技術協会	(2007. 11)	①②③
12	蟹江澄志, 村松淳司	東北大	有機無機ハイブリッド液晶: 微粒子液晶化による機能性マテリアルの創製に向けて	液晶	11(1), 54-62(2007)	①, ②
13	村松淳司, 蟹江澄志	東北大	ゾルーゲル法および有機無機ハイブリッド材料—構造制御・高性能化とその応用—	技術情報協会	378-390(2007)	①, ②
14	金子賢治, 北脇高太郎, 伊野家浩司, A. B. Hungria, P. A. Midgley, 張静, 大原智, 阿尻雅文	東北大 九州大	水熱合成法により生成したCeO ₂ ナノ粒子の構造・形状解析	日本金属学会誌 まてりある	第46巻第12号 787頁	④
15	T. Kaino	東北大	Polymer waveguide photonic integrated circuits	SPIE Photonics West 2008	6897-26(2008)	②
16	T. Kaino	東北大	Polymer waveguide fabrication with 3D structure by two-photon absorption	SPIE Photonics West 2008	6899-10(2008)	②

			assisted polymerization			
17	T. Kim, K. Komatsu, O. Sugihara, T. Kaino, H. Kudo, and T. Nishikubo	東北大	Optical properties of calixarene polymers	SPIE Photonics West 2008	6891-12 (2008)	②
18	Y. Kurata, M. Tokutake, K. Komatsu, O. Sugihara, N. Kambe, and T. Kaino,	東北大	Thermo-optic coefficients of hybrid polymer with titanium dioxide nanoparticles	SPIE Photonics West 2008	6891-21 (2008)	②
19	Takashi Minagawa, Koji Suwa, Tadachika Nakayama, Tuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang and Koichi Niihara	長岡岐 大	Fabrication of silver nanostructures by an underwater laser ablation method	Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnolog ies	19 - 22, June, 2007	③
20	J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri	東北大	Novel Approach to Colloidal Ceria Nanocrystals: Tailor-made Crystal Shape in Supercritical Water	Advanced Materials,	19, 203-2 06(2007)	①②③
21	M. Atashfaraz, M. Shariary-Niassar, S. Ohara, K. Minami, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri	東北大	Effect of titanium dioxide solubility on the formation of BaTiO ₃ nanoparticles in supercritical water	Fluid Phase Equilibria,	257, 233- 237(2007)	①②③
22	D. Rangappa, S. Ohara, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T adschiri	東北大	Synthesis and organic modification of CoAl ₂ O ₄ nanocrystals under supercritical water conditions	Journal of Materials Chemistry,	17, 4426- 4429(200 7)	①②③
23	Dinesh Rangappa, Takashi Naka, Akitsugu Kondo, Masahiko Ishii,	東北大	Transparent CoAl ₂ O ₄ Hybrid Nano Pigment by Organic Ligand-Assisted Supercritical Water	Journal of the American Chemical Society,	129(36), 11061-11 067(2007)	①②③

	Toshikatsu Kobayashi, Tadafumi Adschiri					
24	J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri	東北大	Novel Approach to Colloidal Ceria Nanocrystals: Tailor-made Crystal Shape in Supercritical Water	Nano Letters,	7(2), 421-425 (2007)	①②③
25	T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu, J. Zhang, S. Takami, T. Naka, T. Adschiri	東北大	Hydrothermal synthesis and in situ surface modification of boehmite nanoparticles in supercritical water	The Journal of Supercritical Fluids,	40, 397-401 (2007)	①②③
26	Ehrentauf Dirk, Miyamoto Miyuki, Sato Hideto, Riegler Juergen, Byrappa K., Fujii Katsushi, Inaba Katsuhiko, Fukuda Tsuguo, Adschiri Tadafumi	東北大	Simple processing of ZnO from solution: Homoeptaxial film and bulk single crystal	Crystal Growth & Design,	8(8), 2814-2820 (2008)	②③
27	Ohara Satoshi, Mousavand Tahereh, Sasaki Takafumi, Umetsu Mitsuo, Naka Takashi, Adschiri Tadafumi	東北大	Continuous production of fine zinc oxide nanorods by hydrothermal synthesis in supercritical water	Journal of Materials Science,	43(7), 2393-2396 (2008)	②③
28	Rangappa Dinesh, Ohara Satoshi, Umetsu Mitsuo, Naka Takashi, Adschiri Tadafumi	東北大	Synthesis, characterization and organic modification of copper manganese oxide nanocrystals under supercritical water	Journal of Supercritical Fluids,	44(3), 441-445 (2008)	②③
29	K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschiri	東北大	Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - towards biomedical applications	Advanced Drug Delivery Reviews,	60(2), 299-327 (2008)	②③
30	K. Byrappa, T. Adschiri	東北大	Novel routes of advanced materials processing and applications	Journal of Materials Science,	43(7), 2083-2084 (2008)	①②③
31	阿尻雅文	東北大	超ハイブリッド材料技術開発－相反機能発現	工業材料,	59(1), 60-61 (2009)	①②③

			材料の開発ー		.1)	
32	大原智, 梅津光央, 名嘉節, 高見誠一, 阿尻雅文	東北大	超臨界流体技術の開発と応用, 第2章 超臨界流体を用いる微粒子・有機合成技術、6. 超臨界水を用いたナノ粒子製造	シーエムシー出版,	56-61 (2008)	①②③
33	Mousavand T, Naka T, Sato K, Ohara S, Umetsu M, Takami S, Nakane T, Matsushita A, Adschiri T	東北大	Crystal size and magnetic field effects in Co304 antiferromagnetic nanocrystals	PHYSICAL REVIEW B	79(14), 2009	②③
34	T. Onodera, Y. Takaya, T. Mitsui, Y. Wakayama, H. Oikawa	東北大・物材機構	Ordered Array of Polymer Microspheres on Patterned Silicon Substrate Fabricated Using Step-by-Step Deposition Method	Japanese Journal of Applied Physics	47(2), 1404-1407 (2008)	②
35	T. Mitsui, Y. Wakayama, T. Onodera, Y. Takaya, H. Oikawa	物材機構・東北大	Light Propagation through Colloidal Crystal Wire Fabricated by Dewetting Process	Nano Letters	8(3), 853-858 (2008)	②, ③
36	T. Mitsui, Y. Wakayama, T. Onodera, Y. Takaya, H. Oikawa	物材機構・東北大	Observation of Light Propagation across a 90°-corner in Chains of Microspheres on Patterned Substrate	Optics Letters	33(11), 1189-1191 (2008)	②, ③
37	三井正, 若山裕, 小野寺恒信, 高谷洋輔, 及川英俊	物材機構・東北大	微小球共振器を用いたマイクロ光配線技術の可能性と将来展望	機能材料	28(11), 52-58 (2008)	②, ③
38	T. Onodera, J. Ujita, D. Ishikawa, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa	東北大	Hybridization of Polydiacetylene Core and Metal shell	ECS Transactions	16(33), 1-11 (2009)	②
39	T. Yokoyama, A. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, H. Oikawa	東北大・物材機構・日大	Development of fabrication process for Ag/polydiacetylene (core/shell) hybridized nanocrystals	Synthetic Metals	DOI: 10.1016/j.synthmet.2009.01.058	②
40	T. Onodera, M. Nakamura, Y. Takaya, A. Masuhara, Y. Wakayama, N. Nemoto, H. Oikawa	東北大・日大	Encapsulation of -Conjugated Polymer Nanocrystals and Ordered Array Structure toward Photonic Nanomaterials	Journal of Physical Chemistry, Part C	DOI: 10.1021/jp9013916	②
41	Hendry I. Elim, Bin Cai, Yu Kurata, Okihiro Sugihara,	東北大	Refractive index control and Rayleigh scattering properties of transparent TiO2	J. Phys. Chem. B	Accepted for publication	①②③

	Toshikuni Kaino, Tadafumi Adschiri, AL. Chu, Nobuyuki Kambe		nanohybrid polymer			
42	Atsushi Sugie, Tomomi Hatta, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Atsunori Mori	東北大	Synthesis of Thiol-capped Gold Nanoparticles with Organometallic Reagents as a New Class of Reducing Agent	Chemistry Letters	38 (6), 562-563 (2009).	②
43	村松淳司, 蟹江澄志, 中谷昌史	東北大	単分散微粒子の液相合成と精密形態制御	粉体技術	1 (1), 28-38 (2009)	①, ②, ③
44	蟹江澄志	東北大	様々なかたちの粒子がもたらす機能	究極のかたちをつくる, 日刊工業新聞社	29-37, 2009	①, ②, ③
45	M. Yoshinaga, H. Takahashi, K. Yamamoto, A. Muramatsu, T. Morikawa	東北大	Formation of metallic Ni nanoparticles on titania surfaces by chemical vapor reductive deposition method	Journal of Colloid and Interface Science	309, 149-154 (2007)	②
46	Salomon E. Borjas Garcia, Katsutoshi Yamamoto, Fumio Saito, Atsushi Muramatsu	東北大	Titanosilicate zeolite synthesized via mechanochemical route: effect of mechanochemical reaction conditions	Journal of the Japan Petroleum Institute	50, 53-60 (2007)	②
47	Kiyoshi Kanie, Hiroshi Sakai, Atsushi Muramatsu, Junji Tani, Hirofumi Takahashi	東北大	Synthesis of Bismuth Sodium Titanate Fine Particles with Different Shapes by the Gel-Sol Method	Materials Transactions	48, 2174-2178 (2007)	②
48	Jin-gang LIU, Yasuhiro NAKAMURA, Yuji SHIBASAKI, Shinji ANDO, and Mitsuru UEDA	東工大	Synthesis and Characterization of High Refractive Index Polyimides Derived from 4,4'-(p-Phenylenedisulfanyl)dianiline and Various Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides	Polym. Journal,	9(6), 543-550 (2007)	②
49	Jin-gang LIU, Yasuhiro NAKAMURA, Yuji SHIBASAKI, Shinji ANDO, Mitsuru UEDA	東工大	High Refractive Index Polyimides Derived from 2,7-Bis(4-aminophenylsulfanyl)thianthrene and Aromatic Dianhydrides	Macromolecules	40(13), 4614-4620 (2007)	②
50	Jin-gang LIU, Yasuhiro NAKAMURA, Yasuo	東工大	Highly Refractive and Transparent Polyimides Derived	Macromolecules	40(22), 7902-7909 (2007).	②

	SUZUKI, Yuji SHIBASAKI, Shinji ANDO, and M. UEDA		from 4,4'-[m-Sulfonylbis(p henylenesulfanyl)]dip hthalic Anhydride and Various Sulfur-Containing Aromatic Diamines			
51	Jin-gang LIU, Yasuhiro NAKAMURA, Yasuo SUZUKI, Yuji SHIBASAKI, Shinji ANDO, and M. UEDA	東工大	Synthesis and Characterization of Highly Refractive Polyimides from 4,4'-Thiobis[(p-pheny lenesulfanyl)aniline] and Various Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides	J. Polym. Sci. Part A, Polym Chem.,	45(23), 5606-561 7 (2007)	②
52	Akiko MATSUMURA, Yoshiharu TERUI, Shinji ANDO, Akira ABE and Tsutomu TAKEICHI	東工大	Effects of Structural Isomerism and Precursor Structures on Thermo-optic Coefficients of BPDA/PDA Polyimide Films	J. Photopolym. Sci. Technol.	20(2), 167-174 (2007)	②
53	Sunan TIPTIPAKORN, Siriporn DAMRONGSAKKUL, Shinji ANDO, Kasinee HEMVICHIAN, Sarawut RIMDUSIT	東工大	Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends	Polym. Degrad. Stab	92(7), 1265-127 8 (2007).	②
54	Jin-gang LIU, Yasuhiro NAKAMURA, Tomohito OGURA, Yuji SHIBASAKI, Shinji ANDO, and Mitsuru UEDA	東工大	Optically Transparent Sulfur-Containing Polyimide-TiO ₂ Nanocomposite Films with High Refractive Index and Negative Pattern Formation ffrom Poly(amic acid)-TiO ₂ Nanocomposite Film	Chem. Mater.	20(1), 273-281, (2008)	②
55	Yuichi URANO, Ningjuan CHEN, Kaichiro NAKANO, Katsumi MAEDA, Shinj ANDO	東工大	Thermally stable multi-mode polymer optical waveguide fabricated by single-step photo-patterning of fluorinated polyimide/epoxy hybrids	Proc. SPIE	6891, 68910P-8 (2008).	②
56	Sunan TIPTIPAKORN, Parkpoom LORJAI, Shinji ANDO, and Sarawut RIMDUSIT	東工大	Surface Segregation-typed Polyimide Blends between Silicon-containing Polyimide and Polyimides of Varied	Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry	38(3), 248-255 (2008)	②

			Chain Flexibility			
57	Yulai HAN, Junji WAKITA, Shigeki KUROKI, Xiaogong WANG, and Shinji ANDO	東工大	Preparation and Characterization of Polyimide/Fluorinated Silicate Nano-hybrid Thin Films with Low Refractive Indices	J. Photopolym. Sci. Technol.	21(1), 143-150 (2008)	②
58	Anongnat SOMWANGTHANAROJ , Chuthatai PHANTHAWONGE, Shinji ANDO, Wiwut TANTHAPANICHAKO ON	東工大	Effect of the Origin of ZnO Nanoparticles Dispersed in Polyimide Films on Their Photoluminescence and Thermal Stability	J. Appl. Polym. Sci.	110 (4), 1921-192 8 (2008)	②
59	N-H You, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda	東工大	Synthesis and characterization of highly refractive polyimides derived from 2,7-bis(4' -aminophenylenesulfan yl)thianthrene-5,5,10 ,10-tetraoxide and aromatic dianhydrides	Polymer	50, 789-795 (2009)	②
60	N-H You, Y. Suzuki, D. Yorifuji, S. Ando, M. Ueda	東工大	Synthesis of High Refractive Index Polyimides Derived from 1,6-Bis(p-aminophenyl sulfanyl)-3,4,8,9-tet rahydro-2,5,7,10-tetr athiaanthracene and Aromatic Dianhydrides	Macromolecul es	41, 6361 - 6366 (2008)	②
61	藤原幸雄, 近藤貢二, 寺西義一, 渡辺幸次, 野中秀彦, 齋藤直昭, 井藤浩志, 藤本俊幸, 黒河明, 一村信吾, 富田 充裕	産総研	金属クラスター 錯体イオンビー ムの発生とその 応用	Journal of the Vacuum Society of Japan	Vol.52 No.4 p231-236	④
62	Kwang-Ryul Kim, Jae-Hoon Kim, Kwang-Ho Kim, Koichi Niihara and Young-Keun Jeong	長岡技 大	Laser microfabrication of alumina-silicon carbide nanocomposites	Journal of Ceramic Processing Research	Vol.9, No.4, 421-424 (2008)	③
63	Takafumi Kusunose, Tohru Sekino, Yoichi Ando, and Koichi Niihara	長岡技 大	Fabrication of machinable AlN-BN composites with high thermal conductivity by pressureless sintering turbostatic BN-coated AlN nanocomposite powders	J. Mater. Res.	vol.23, No.1, Jan (2008)	③
64	Takayuki Kamekawa, Hiroki Asami,	長岡技 大	(Ni, Cu)O Phase in Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition	Jpn. J. Appl. Phys.,	47, 584-587 (2008).	③

	tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Takashi Yunogami, and Koichi Niihara					
65	Keiichi Murai, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang, Kiyoshi yatsui, and Koichi Niihara	長岡技 大	Determination of Submicrometer particle Content in Copper Powder Prepared by Pulsed Wire Discharge	Jpn. J. Appl. Phys	47, 605-608(2 008).	③
66	Takahiro Suzuki, Tadachika Nakayama, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, and Koichi Niihara	長岡技 大	Change in Electrical Resistivity of NiFe ₂ O ₄ Porous Bulks Caused by Adsorption and Desorption of Alcohols	Jpn. J. Appl. Phys	47, 661-663 (2008).	③
67	Yoshinori Tokoi, Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang, and Koichi Niihara	長岡技 大	Synthesis of Nanosized Powder by Pulsed Wire Discharge	Jpn. J. Appl. Phys	47, 760-763 (2008).	③
68	Koji Suwa, Tadachika Nakayama, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang, and Koichi Niihara	長岡技 大	Synthesis of Ni-Cu Nanoparticles by Pulsed Wire Discharge and their Compositional Distribution	Jpn. J. Appl. Phys	47, 775-779 (2008).	③
69	Yoshinori Tokoi, Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang and Koichi Niihara	長岡技 大	Effect of Wire Diameter on Particle Size of Metal Nanosized Powder Prepared by Pulsed Wire Discharge	J. Jpn. Soc. Powder Poeder Metallurgy	55,192-197 (2008).	③
70	Hiroshi OHNISHI, Hironori NAKA, Tohru SEKINO, Yuichi IKUHARA and Koichi NIIHARA	長岡技 大	Mechanical properties of Y ₂ O ₃ -stabilized ZrO ₂ polycrystals fabricated by the solid phase mixing and sintering method	Journal of the Ceramic Society of Japan	Vol.116 [3] 491-496 (2008)	③
71	Keiichi Murai, Yoshinori Tokoi, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang, Kiyoshi Yatsui, and Koichi Niihara	長岡技 大	Particle Size Controllability of Ambient Gas Species for Copper Nanoparticles Prepared by Pulsed Wire Discharge	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol.47, No.54, 3726-373 0 (2008).	③

72	Kazuhiro Kanda, Jun-ya Igaki, Akihiko Saikubo, Reo Kometani, Tsuneo Suzuki, Koichi Niihara, Hidetoshi Saitoh, and Shinji Matsui	長岡技 大	Effects of Annealing on Material Characteristics of Diamond-Like Carbon Film Formed by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol.47, [9], 7464-746 6 (2008).	③
73	Pawel Dluzewski, Marcin Mazdziarz, Grzegorz Jurczak, Piotr Traczykowski, Koichi Niihara, Roman Nowak, Krzysztof Kurzydowski	長岡技 大	A hybrid atomistic-continuum finite element modeling of nanoindentation and experimental verification for copper crystal	Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences	15: 37-44 (2008)	③
74	Hiroshi OHNISHI, Hironori NAKA, Tohru SEKINO, Yuichi IKUHARA and Koichi NIIHARA	長岡技 大	Mechanical properties of 2.0-3.5 mol% Y ₂ O ₃ -stabilized zirconia polycrystals fabricated by the solid phase mixing and sintering method	Journal of the Ceramic Society of Japan	116 [12] 1270-127 7 (2008)	③
75	Kwang-Ryul Kim, Jae-Hoon Kim, Kwang-Ho Kim, Koichi Niihara and Young-Keun Jeong	長岡技 大	Laser microfabrication of alumina-silicon carbide nanocomposites	Journal of Ceramic Processing Research	Vol.9, No.4, 421-424 (2008).	③

○三菱化学（株）

No. (関係 箇所)	発表日	著者	所属	題名	雑誌等の名 称	巻・号・ ページ	査読
1 (3.2.1)	2009	K. Suganuma, et al.	大阪大 学	Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process	Materials Chemistry and Physics	114, 333-338 (2009)	有り
2 (3.2.1)	予定) 2009/9	T. Kusunose	大阪大 学	Synthesis and thermal conductivity of β -Si ₃ N ₄ nanowire			有り
3 (3.2.3)	予定)	平野寛、 長谷川喜 一、上利 泰幸	大阪市 工研	未定	ネットワー クポリマー		有り
4	予定)	H. Hirano,	大阪市	未定	J. Polym. Sci		

(3.2.3)		K. Hasegawa, Y. Agari	工研				
5 (3.2.3)	予定)	H. Hirano, K. Hasegawa, Y. Agari	大阪市 工研	未定	Chem. Mater.		

○東レ・ダウコーニング（株）

No	発表日	著者	所属	題名	雑誌等の名称	巻・号・ページ	査読
1	2009.3	Ogawa, Furudate, Oshima	Dow Corning Toray and the Univ. Tokyo	Supercritical hydrothermal synthesis of silicon-functional metal and metal oxide nanoparticles	<i>Eur. J. Inorg. Chem.</i>	2009, 1619	Yes

4. 口頭発表リスト

○（財）化学技術戦略推進機構、（独）産業総合研究所、東北大学、東京工業大学、長岡技術科学大学、九州大学

No	発表日	著者	所属	題名	学会等の名称	巻・号・ページ	対応研究開発項目
1	2008/9/24	有田 稔彦・守屋 謙一・南公隆・名嘉節・阿尻 雅文	東北大	高分子修飾ハイブリッドチタニアナノ粒子の創製	化学工学会	第40回秋季大会	① ②
2	2008/9/24	北條 大介・田口 実・南公隆・有田 稔彦・高見 誠一・阿尻 雅文	東北大	ナノ粒子配列化のための基板表面制御	化学工学会	第40回秋季大会	① ② ③
3	2008/9/25	南 公隆・石川 貴啓・有田 稔	東北大	有機-無機ハイブリッドナノ粒子合	化学工学会	第40回秋季大会	② ③

		彦・北條 大 介・高見 誠 一・名嘉 節・ 阿尻 雅文		成メカニズムに関 する研究			
4	2008/9 /24	Yoo Jungwoo・ Ueda You・ Arita Toshihiko・ Minami Kimitaka・ Hojo Daisuke・ Takami Seiichi・Naka Takashi・ Adschiri Tadafumi	東北 大	Phase equilibrium of organic modified ceria nanoparticle-solv ent system	化学工 学会	第40回秋季 大会	② ③
5	2008/6 /29 ～ 2008/7 /4	Kiyoshi Kanie, Shun Hatayama, Junji Sekiguchi, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu	東北 大	Organic-Inorg anic Hybrid Liquid Crystals: Innovation towards “Suprahybrid Material”		22nd Internation al Liquid Crystal Conference,	① ② ③
6	2008/9 /17	尾形雄一郎，蟹 江 澄志，山本 祐治，海田由里 子，桜井宏巳， 村松淳司，杉本 忠夫	東北 大	有機無機ハイブリ ッド液晶の光学材 料への展開	日本液 晶学会	2008年 日本液晶学 会討論会	① ② ③
7	2008/9 /7	松原正樹，蟹江 澄志，中村 浩，村松淳司	東北 大	表面カルボキシル 基修飾単分散球状 金ナノ粒子の合成 と有機デンドロン との複合化による 有機無機ハイブリ ッド液晶の開発		第61回コ ロイドおよ び界面化学 討論会	① ② ③

8	2008/9/7	蟹江澄志, 尾形雄一郎, 海田由里子, 桜井 宏巳, 君島健之, 遠藤光彦, 杉本忠夫, 村松淳司	東北大	チタニア系有機無機ハイブリッド液晶の電気光学材料への応用		第61回コロイドおよび界面化学討論会	②
9	22-25, Oct. 2008	Shinji ANDO	東京工大	“Organic/Inorganic-Polyimide Nanohybrid Materials for Advanced Optical Applications” (invited)		8 th China-Japan Seminar on Polyimides and Aromatic Polymers	②
10	2008/7/16-18	安藤 慎治	東京工大	ポリイミド系ナノハイブリッド材料の展開	高分子学会	第54回高分子夏季大学	① ②
11	2008/7/11	安藤 慎治	東京工大	光・電子機能を有するポリイミド系・有機/無機ナノハイブリッド材料の開発	高分子学会	第2回ナノ空間プロジェクト研究会 他 20報	② ③
12	2008/7/9-11	Shinji ANDO	東京工大	Organic/Inorganic-Polyimide Nano-Hybrids with High / Low Refractive Indices for Optical Applications	高分子学会		②
13	2008/6/	Daisuke YORIFUJI, Shinji ANDO and ToshimasaHASHIMOTO	東京工大	Relation between Molecular Structures and Thermal Diffusivities in Polyimide Thin Films		TokyoTech-National Taiwan Univ. Conf 他 8 報	②
14	2008/5/28	倉田優生, 杉原興浩, 戒能俊	東北大	無機酸化物ナノ粒子分散ハイブリッド	高分子学会	第57回高分子学会年次	②

		邦, 小松京嗣, 神部信幸		ド高分子の光学特 性		大会	
15	2008/9 /25	倉田優生, 杉原 興浩, 戒能俊 邦, 小松京嗣, 神部信幸	東北 大	無機酸化物ナノ粒 子分散ハイブリッ ド高分子の光学特 性 (2)	高分子 学会	第57回高分 子討論会	②
16	2009/0 1/08	金子賢治	九州 大	電子線トモグラフ ィによる様々な材 料の解析	日本顕 微鏡学 会	Proceedings 日本顕微鏡 学会・生体 構造解析分 科会	④
17	2009/0 3/07	金子賢治	九州 大	電子線トモグラフ ィによる様々な結 晶性材料の解析	日本顕 微鏡学 会	Proceedings 日本顕微鏡 学会関東支 部会	④
18	2009/0 2/02	Kenji Kaneko	九州 大	Characterization of various crystalline materials by three-dimensional electron tomography	日本顕 微鏡学 会	Proceedings Asia-Pacif ic Congress onElectronT omography,	④
19	2008/1 1/06	K. Kaneko	九州 大	Three-dimensional nano characterization of catalytic materials by TEM		Proceedings 9thAsia-Pac ific MicroscopyC onference,	④
20	2008/0 9/17	金子賢治、北脇 高太郎、張静、 大原智、阿尻雅 文、アンナ・ハ ンガリア、ポー ル・ミッジレー	九州 大	3次元電子線トモ グラフィ法による 触媒ナノ粒子の微 細構造評価	日本セ ラミッ クス協 会	Proceedings 日本セラミ ックス協会	④
21	2008/0 9/10	金子賢治	九州 大	透過型電子顕微鏡 で3次元を観る	日本分 析化学 会,	Proceedings 日本分析化 学会	④
22	2008/0 6/29	K. Kaneko, K. Furu ya, K. Kitawaki, T. On	東北 大	Nanostructural characterization of Pt		Proceedings The1st Internation	④

		odera, H. Kasai, H. Oikawa, Y. Nomura, T. Ishihara, A. B. Hungria, J. -C. Hernandez-Garri do, P. A. Midgley		nanoparticles on phthalocyanine,		al Symposium on Advanced Microscopy andTheoreti cal Calculation s,	
23	(2007. 11)	T. Adschiri	東北 大	Supercritical Water of Hybrid Nano Materials	SUPERG REEN		② ③
24	(2008. 2)	Kimitaka MINAMI, Toshihiko ARITA, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	Synthesis of Hydrophilic Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticle by Supercritical Hydrothermal Method		同上	① ③
25	(2007)	T. Kaino	東北 大	Fabrication of very high refractive index polymers for optical device applications		8th Chitose Int'l Forum (CIF'8)	②
26	(2007. 11)	Yu Ueda, Toshihiko Arita, Kimitaka Minami, Jing Zhang, Takashi Naka, Tadafumi Adschiri	東北 大	A Phase Behavior of Binary System consisted of Solvent and Organic Surface modified Ceria Nanoparticles Synthesized by Supercritical Hydrothermal Method		SUPERGREEN2 007	① ② ③
27	(2007. 11)	Kimitaka MINAMI,	東北 大	Control of Hydrophilicity		1st Internation	① ②

		Toshihiko ARITA, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI		and Hydrophobicity on Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticle Synthesize by Supercritical Hydrothermal Method		al Symposium on Aqua Science, Water Resource and Innovation Development of Countryside	③
28	(2008. 2)	Makie MIZUNO, Minori TAGUCHI, Toshihiko ARITA, Kimitaka MINAMI, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	Synthesis of Metal Sulfide Nano- particles in Supercritical Fluid		2nd Internation al Symposium on Applicatio ns of Supercritic al Fluids in Green Chemistry and Material Science	① ② ③
29	(2008. 2)	Takahiro ISHIKAWA, Toshihiko ARITA, Kimitaka MINAMI, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	Mechanism of Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles		同上	① ② ③
30	(2008. 2)	Ken-ichi MORIYA, Toshihiko ARITA, Kimitaka MINAMI, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	Synthesis of TiO ₂ /PMMA Nanohybrid		同上	② ③

31	(2008. 2)	Hidetsugu HITAKA, Hong LI, Toshihiko ARITA, Kimitaka MINAMI, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	Supercritical Hydrothermal Synthesis of Metal Nanoparticles		同上	②③
32	(2008. 2)	Yu UEDA, Toshihiko ARITA, Kimitaka MINAMI, Jing ZHANG, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	A Phase Equilibrium of a CeO ₂ Hybrid Nanoparticles-Sol vent Binary System		同上	② ③
33	(2008. 2)	Takanari TOGASHI, Mitsuo UMETSU, Kimitaka MINAMI, Toshihiko ARITA, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	Synthesis of Bio-Inorganic Hybridmaterials through direct Assembly of Metal Oxide Nano Particle on Cyclic dipeptide Nanowire under Hydrothermal Condition		同上	② ③
34	(2008. 2)	Takafumi SASAKI, Toshihiko ARITA, Kimitaka MINAMI, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI	東北 大	Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Gd(OH) ₃ Nanoparticles		同上	② ③
35	(2008. 2)	Masafumi SAITO, Takafumi SASAKI, Kimitaka MINAMI, Toshihiko	東北 大	Supercritical Hydrothermal Synthesis of Garnet Nanoparticle		同上	② ③

		ARITA, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI					
36	(2007. 11)	Kiyoshi Kanie, Shun Hatayama, Hiroshi Nakamura, Atsushi Muramatsu	東北 大	Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Induction of Thermotropic Liquid-Crystallin ity into Disk-Shaped Iron Oxide Magnetic Nanoparticles	MRS	2007 Materials Research Society Fall Meeting	① ②
37	18 - 20, October, 2006	Takashi Minagawa, X.P. Zhu, Tuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang and Koichi Niihara	長岡 岐大	Fabrication of the Nanoparticles by the Underwater Laser Ablation Method		The 2nd Asia-Ocean ia Ceramic Federation Conference	③
38	19 - 22, June, 2007	Takashi Minagawa, Koji Suwa, Tadachika Nakayama, Tuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang and Koichi Niihara	長岡 岐大	Fabrication of silver nanostructures by an underwater laser ablation method		Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnol ogie	③
39	(2007. 11.21- .23)	名嘉 節, 張 静, 阿尻 雅文	東北 大	超臨界水熱場を用 いたセリアナノ粒 子の合成と価数転 移	化学工 学	第48回高圧 討論会, 倉 吉市会	②
40	(2007.	阿尻 雅文	東北	超臨界法による超	化学工	最近の化学	②

	12)		大	粒子創製	学	工学58講習会	③
41	(2007.9.12-14)	蟹江澄志, 中村浩, 松原正樹, 村松淳司	東北大	有機無機ハイブリッド液晶: 単分散球状金ナノ粒子と有機デンドロンとの複合化		2007年日本液晶学会討論会	① ②
42	(2007.9.12-14)	蟹江澄志, 畑山峻, 中村浩, 村松淳司	東北大	有機無機ハイブリッド液晶: 盤状磁性酸化鉄ナノ粒子の液晶化		同上	① ②
43	(2007.9.20-22)	関口準二, 蟹江澄志, 村松淳司	東北大	リン脂質部位を有する棒状液晶の合成と物性		第60回コロイドおよび界面化学討論会	②
44	(2007.9.20-22)	畑山峻, 蟹江澄志, 村松淳司, 中村浩	東北大	有機無機ハイブリッド液晶: ディスク状磁性酸化鉄ナノ粒子の液晶化		同上	① ②
45	(2007.9.20-22)	松原正樹, 蟹江澄志, 村松淳司, 中村浩	東北大	有機無機ハイブリッド液晶: 単分散球状金ナノ粒子とアミノ基を有する液晶性デンドロンとの複合化		同上	① ②
46	(2008.3.26-30)	松原正樹, 蟹江澄志, 村松淳司, 中村浩	東北大	表面カルボキシル基修飾単分散球状金ナノ粒子の合成と有機デンドロンとの複合化による有機無機ハイブリッド液晶化	日本化学会	日本化学会第88春季年会	① ②
47	(2008.3.26-30)	関口準二, 蟹江澄志, 村松淳司	東北大	リン脂質部位を有する棒状液晶の合成と液晶相構造評価	同上	同上	②
48	(2007)	金泰昊, 小松京嗣, 杉原興浩, 戒能俊邦, 工藤	東北大	カリックスアレーン重合体の光学特性		第56回高分子討論会	②

		宏人、西久保忠臣					
49	(2007)	倉田優生、徳武昌道、小松京嗣、杉原興浩、戒能俊邦、神部信幸	東北大	二酸化チタンナノ粒子分散高屈折率ハイブリッド高分子の透明性と耐久性		同上	① ②
50	2007 9 4 - 8	皆川 敬、 諏訪浩司、 中山忠親、 鈴木常生、 末松久幸、 新原皓一	長岡岐大	超音波化学反応と光照射を用いた異方性銀ナノ材料の合成		第68回応用物理学会学術講演会	③
51	2007/9 /12-14	皆川 敬、 朱小鵬、 中山忠親、 鈴木常生、 末松久幸、 江 偉華、 新原皓一	長岡岐大	溶液中での極限状態を利用した異方性銀ナノ材料の合成		日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム	③
52	2008/3 /20-22	皆川 敬、 中山忠親、 鈴木常生、 末松久幸、 新原皓一	長岡岐大	超音波と光の協奏作用による銀ナノシート / 粒子複合材料の合成		日本セラミックス協会2008年年会	③
53	(2007. 10. 10)	金子 賢治	九州大	ナノ粒子の三次元構造評価の新展開		粉体プロセス研究会, 大阪大学接合研	④
54	(2007. 11. 15)	藤原 幸雄 他	産総研	大質量分子を用いた溶液型クラスター負イオンビーム源の開発		第48回真空に関する連合講演会, 学習院大	④
55	(2007. 12. 1)	北脇 高太郎, 金子 賢治, 堀田 善治, Zhang Jing, 大原 智, 阿尻雅文	九州大	水熱合成法で得られた CeO ₂ ナノ粒子の微構造解析		日本顕微鏡学会九州支部会	④
56	2008. 5 . 28	依藤大輔・安藤慎治・橋本寿正	東工大	ポリイミド薄膜における分子構造・高次構造と熱拡散	高分子学会予稿集	57(1), 785 (2008)	② ③

				率の関係			
57	2008.9 .25	依藤大輔・安藤 慎治	東工 大	高分子ブレンドを 用いた選択的銀ナ ノ粒子析出による 熱伝導パスの形成	高分子 学会予 稿集	57(2), 3502-3503 (2008)	② ③
58	2008/9 /8	Tadafumi Adschiri	東北 大	Towards A New phase of chemical reaction engineering		The 20th ISCRE 2008 (Internatio nal Symposiu m on Chemical Reaction Engineerin g)	③
59	2009/1 /12	Tadafumi Adschiri	東北 大	Role of Water on reactions under supercritical condition -hydrocarbon, biomass, organic-inorganic materials-		2009 GRC (Hydrocarb on Resources Goron Research Conference)	② ③
60	2009/3 /10	Tadafumi Adschiri	東北 大	Green 材料合成反 応場としての超臨 界水		第9回 GSC シンポジウ ム	② ③
61	2009/5 /13	Tadafumi Adschiri	東北 大	Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles		ACHEMA2009	① ② ③
62	2007/9 /4-8	高谷洋輔, 小野 寺恒信, 三井 正, 若山裕, 及 川英俊	東北 大・ 物材 機構	カプセル化 CdS 微 粒子の作製	応用物 理学会	第68回応 用物理学会 学術講演会	②
63	2007/1 1/15- 16	高谷洋輔, 小野 寺恒信, 三井 正, 若山裕, 及 川英俊	東北 大・ 物材 機構	パターン基板上で の配列制御を目指 した CdS 微粒子の 高分子カプセル化	高分子 学会東 北支部	2007 高分子 学会東北支 部研究発表 会	②
64	2007/1 1/15- 16	横山喬大, 増原 陽人, 笠井均, 及川英俊	東北 大	ポリジアセチレン -金属コア-シェ ル構造作製法の開 発	高分子 学会東 北支部	2007 高分子 学会東北支 部研究発表 会	②
65	2008/3 /27	古屋和基, 金子 賢治, 野村要 平, 石原達己, 矢口雄介, 小野 寺恒信, 及川英 俊, 笠井均	九州 大・ 東北 大	ハイブリッド系有 機-金属ナノ結晶 の微細構造解析	日本金 属学会	日本金属学 会2008年春 季大会	②, ④
66	2008/9 /3	松田佳久, 増原 陽人, 横山喬 大, 小野寺恒 信, 笠井均, 及川 英俊	東北 大	金-ポリジアセチ レンハイブリッド ナノ構造体の作製 と評価	応用物 理学会	第69回応 用物理学会 学術講演会	②
67	2008/9	中村美佳, 小野 寺恒信, 増原陽	東北 大・	ポリジアセチレン ナノ結晶をコアと	日本化 学会	第61回コロ イドおよび	②

	/8	人, 笠井均, 根本修克, 及川英俊	日大	した高分子によるカプセル化		界面化学討論会	
68	2008/9/24	小野寺恒信, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊	東北大	π -共役高分子ナノコア/金属ナノシェル複合体の作製制御	高分子学会	第57回高分子討論会	②
69	2008/9/24	横山喬大, 増原陽人, 小野寺恒信, 笠井均, 及川英俊	東北大	ポリジアセチレンと金属から成る新規ハイブリッドナノ構造体の構築	高分子学会	第57回高分子討論会	②
70	2008/1/13	中村美佳, 小野寺恒信, 増原陽人, 笠井均, 根本修克, 及川英俊	東北大・日大	ポリスチレンによるPDA ナノ結晶コアのカプセル化	高分子学会東北支部	2008 高分子学会東北支部研究発表会	②
71	2008/1/13	石川大佑, 小野寺恒信, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊	東北大	光触媒還元法を用いた共役高分子-金属ナノ複合材料の高次構造制御	高分子学会東北支部	2008 高分子学会東北支部研究発表会	②
72	2008/1/13	松田佳久, 増原陽人, 横山喬大, 小野寺恒信, 笠井均, 及川英俊	東北大	金(コア)- π 共役高分子(シェル)ハイブリッドナノ構造体の作製と評価	高分子学会東北支部	2008 高分子学会東北支部研究発表会	②
73	2009/5/13	Atsushi Muramatsu, Kiyoshi Kanie	東北大	Hybrid nanomaterial by combination of monodispersed oxide nanoparticles with organic liquid crystals		ACHEMA2009	①, ②, ③
74	2007/11	Kiyoshi Kanie, Hiroshi Sakai, Yoshiki Numamoto, Junji Tani, Hirofumi Takahashi, Atsushi Muramatsu	東北大	Synthesis of Bismuth Sodium Titanate Fine Particles with Different Shapes by the Gel-Sol Method		The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics	②
75	2008.6.29-7.4	Kiyoshi Kanie, Shun Hatayama, Junji Sekiguchi, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu	東北大	Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Innovation towards "Suprahybrid Material"		22nd International Liquid Crystal Conference, Korea	②, ③
76	2008.7.13-2008.7.18	Kiyoshi Kanie, Davaasuren Bambar, Jhon Cuya, Hideyuki Takahashi, Katsutoshi Yamamoto, Nobuaki Sato,	東北大	Preparation of TiO ₂ , BaTiO ₃ , and SrTiO ₃ nanoparticles by the Gel-Sol method and the dope of sulfur		The 14th International Congress on Catalysis	②

		Atsushi Muramatsu					
77	2009.3.15-3.19	Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu, Hiroshi Nakamura, Goran Ungar	東北大	Organic-Inorganic Hybrid Cubic Liquid Crystals: Hybridization of Amino-Substituted Dendrons with Surface-Modified Monodisperse Gold Nanoparticles		First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials	②, ③
78	2009.3.27-2008.3.30	制野友樹, 蟹江澄志, 中谷昌史, 村松淳司	東北大	サーモトロピック液晶部位を有する4級アンモニウム塩: シリカ合成におけるテンプレートとしての効果		第89回日本化学会春季年会	②
79	2009.3.27-2008.3.30	沼本芳樹, 蟹江澄志, 村松淳司, 谷順二, 高橋弘文	東北大	チタン酸ビスマスマトリウム微粒子の水熱合成と圧電特性		第89回日本化学会春季年会	②
80	2009.3.27-2008.3.30	蟹江澄志, 関口準二, ZENG Xiangbing, UNGAR Goran, 村松淳司	東北大	リン脂質部位を有する棒状液晶: アクティブメンブレンの創製に向けて		第89回日本化学会春季年会	②
81	2009.3.27-2008.3.30	柳橋宣利, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司	東北大	液相還元法によるアルミナ担持銅-亜鉛ナノ粒子の合成		第89回日本化学会春季年会	②
82	2009.3.27-2008.3.30	遠藤光彦, 吉永勝己, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司	東北大	形状制御されたニッケル粒子担持酸化チタン微粒子の合成と形状の違いが及ぼす光触媒活性への影響		第89回日本化学会春季年会	②
83	2009.3.27-2008.3.30	松原正樹, 蟹江澄志, 村松淳司, 中村浩, Xiangbing Zeng, Goran Ungar	東北大	表面カルボキシル基修飾金ナノ粒子と有機 dendron の複合化による液晶性有機無機ハイブリッド超格子の開発とその組織構造評価		第89回日本化学会春季年会	②
84	2009.3.27-2008.3.30	君島健之, 蟹江澄志, RAINY CHOWDHURY, 村松淳司	東北大	有機無機ハイブリッドナノロッド: 有機液晶修飾酸化チタンナノ粒子の In-situ 合成		第89回日本化学会春季年会	②
85	2009.3	山中武, 杉江敦司, 八田知	東北大	有機溶媒に可溶な金チオラートを用		第89回日本化学会春	②

	. 27-20 08. 3. 30	勇, 森 敦紀, 蟹江澄志, 村松 淳司		いた球状金ナノ粒 子の合成		季年会	
86	2009. 3 . 27-20 08. 3. 30	杉江敦司, 染手 隆志, 森 敦 紀, 松原正樹, 蟹江澄志, 村松 淳司	東北 大	有機溶媒系でおこ なう新規な球状金 ナノ粒子の合成		第 8 9 回日 本化学会春 季年会	②
87	2009. 1 0. 11-1 0. 14	Kiyoshi Kanie, Junji Sekiguchi, Atsushi Muramatsu, Xiangbing Zeng, and Goran Ungar	東北 大	Synthesis and the Lyotropic Liquid-Crystallin e Behavior of Calamitic Liquid Crystals with a Coline Phosphate Moiety		The 3rd Asian Conference on Colloid and Interface Science	②
88	2009. 1 0. 11-1 0. 14	Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Hiroshi Nakamura, Xiangbing Zeng, Feng Liu, and Goran Ungar	東北 大	Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Hybridization of CO ₂ H-Substituted Spherical Monodispersed Gold Nanoparticles with Organic Liquid-crystallin e Dendrons with an Amino-Group		The 3rd Asian Conference on Colloid and Interface Science	②
89	2007. 9 . 20-20 07. 9. 22	沼本芳樹, 酒井 洋, 蟹江澄志, 村松淳司, 谷 順二, 高橋弘文	東北 大	ゲルゾル法によ るチタン酸ビスマ スナトリウム微粒 子の合成と形態制 御		第 6 0 回コ ロイドおよ び界面化学 討論会	②
90	2008. 3 . 26-20 08. 3. 30	沼本芳樹, 酒井 洋, 蟹江澄志, 谷 順二, 高橋 弘文, 村松淳司	東北 大	ゲルゾル法によ るニオブ酸ナトリ ウムおよびニオブ 酸カリウム微粒 子の合成		第88日本化 学会春季年 会	②
91	2008. 3 . 26-20 08. 3. 30	杉江敦司, 染手 隆志, 森 敦 紀, 蟹江澄志, 村松淳司	東北 大	シラン系還元剤を 用いた有機溶媒系 における単分散球 状金ナノ粒子の合 成		第88日本化 学会春季年 会	②
92	2008. 3 . 28-20 08. 3. 29	蟹江澄志, Davaasuren Bambar, Jhon Cuya, 高橋英 志, 佐藤修彰, 村松淳司	東北 大	ゲルゾル法によ る BaTiO ₃ およ び SrTiO ₃ ナノ粒 子の合成と部分硫 化による新規光触 媒材料の開発		第 1 0 1 会 触媒学会討 論会	②
93	2008. 7 . 28	関口準二, 蟹江 澄志, 村松淳司		リン脂質部位を持 つ棒状液晶の合成 および相転移挙動		ハイブリッ ドナノマテ リアル・シ	②

				の解析		ンポジウム	
94	2008.7 .28	松原正樹, 蟹江澄志, 中村浩, 村松淳司		表面カルボキシル基修飾単分散球状金ナノ粒子の合成と有機デンドロンとの複合化による有機無機ハイブリッド液晶の開発		ハイブリッドナノマテリアル・シンポジウム	②
95	2008.9 .7-2008.9.9	関口準二, 蟹江澄志, 村松淳司		リン脂質部位を持つ棒状液晶の相転移挙動および相構造評価		第61回コロイドおよび界面化学討論会	②
96	2008.9 .7-2008.9.9	沼本芳樹, 蟹江澄志, 村松淳司, 谷順二, 高橋弘文		水熱合成法によるチタン酸ビスマスナトリウム微粒子の合成		第61回コロイドおよび界面化学討論会	②
97	2008.9 .17-2008.9.19	蟹江澄志, 関口準二, 村松淳司		リン脂質部位を有する棒状液晶の合成と相構造評価		2008年日本液晶学会討論会	②
98	2008.9 .23-2008.9.26	遠藤光彦, 吉永勝己, 蟹江澄志, 中谷昌史, 村松淳司		ゲル-ゾル法・液相還元選択析出法調製 Ni/TiO ₂ 触媒の光触媒活性に与えるチタニア形状効果		第102回触媒討論会	②
99	2008.1 2.11	松原正樹, 蟹江澄志, 村松淳司, 中村浩, Xiangbing Zeng, Goran Ungar		表面カルボキシル基修飾金ナノ粒子と有機デンドロンの複合化による液晶性有機無機ハイブリッド超格子の開発		第8回東北大学多元物質科学研究所研究発表会	②
100	2009.3 .27-2009.3.30	沼本芳樹, 蟹江澄志, 村松淳司, 谷順二, 高橋弘文		チタン酸ビスマスナトリウム微粒子の水熱合成と圧電特性		第89日本化学会春季年会	②
101	2007.1 1.15	藤原幸雄他	産総研	大質量分子を用いた溶液型クラスター負イオンビーム源の開発	第48回真空に関する連合講演会		④
102	2008.0 9.10	金子賢治	九大	透過型電子顕微鏡で3次元を観る	日本分析化学会		④
103	2008.0 9.17	金子賢治, 北脇高太郎, 張静, 大原智, 阿尻雅文, アンナ・ハンガリア, ポール・ミッジレー	九大他	3次元電子線トモグラフィ法による触媒ナノ粒子の微細構造評価	日本セラミックス協会		④
104	2008.1	鈴木良一	産総研	陽電子ビームを用いた極微空孔評価	エンジニアリ		④

	0.31			とハイブリッド材料開発への応用	ングプラスチック部材の最新動向と研究開発の状況ー無機材料との融合化ーワークショップ		
105	2008.1 1.14	千葉亮、林繁信	産総研	31P CP MAS NMR によるナノ粒子表面の修飾有機分子の結合状態	第47回 NMR 討論会		④
106	2008.1 2.19	金子賢治	九大	3次元電子線トモグラフィ法の応用例	日本顕微鏡学会・デバイス分科会		④
107	2009.0 1.08	金子賢治	九大	電子線トモグラフィによる様々な材料の解析	日本顕微鏡学会・生体構造解析分科会		④
108	2009.0 1.22	千葉亮、林繁信	産総研	31P CP MAS NMR (交差分極/マジックアングルスピンニング核磁気共鳴) によるナノ粒子表面の修飾有機分子の結合状態	計測フロンティア研究部門第5回シンポジウム		④
109	2009.0 3.07	金子賢治	九大	電子線トモグラフィによる様々な結晶性材料の解析	, 日本顕微鏡学会関東支部会		④
110	2009.3 .12	藤原幸雄他	産総研	Ion beam generation from an electrolyte solution containing polyatomic ions for Secondary Ion Mass Spectrometry	第9回クラスターイオンビームテクノロジーワークショップ		④
111	2009.0 3.30	千葉亮、林繁信		31P CP MAS NMR によるアルキルホスホン酸と酸化物ナノ粒子の複合試料におけるリン酸基の結合状態	日本化学会第89春季年会		④
112	2009.0	Y. Fujiwara, N. Sa	産総	Time-of-Flight	17th		④

	9. 14	ito, H. Nonaka, A. Suzuki, T. Nakana ga, T. Fujimoto, A . Kurokawa and S. Ichimura	研	Secondary Ion Mass spectrometry (TOF-SIMS) using the metal-cluster-complex primary ion of Ir ₄ (CO) ₇ ⁺	International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry 2009		
113	2008. 2 . 25	Tadachika Nakayama	長岡技大	Fabrication of the anisotropic nanostructured Ag materials with Laser Ablation Method in Water		The 17 th JSPS-KOSEF Core University program (CUP) Seminar between Japan and Korea	③
114	2008. 3 . 21	床井良徳、鈴木常生、中山忠親	長岡技大	パルス細線放電法を用いた窒素雰囲気中での AlN 超微粒子の作製		日本セラミックス協会 2008 年年会	③
115	2008. 3 . 21	中山忠親	長岡技大	含水チタニアナノチューブ /Pd 複合材料における熱重量特性		日本セラミックス協会 2008 年年会講演	③
116	2008. 3 . 21	鈴木崇弘、中山忠親	長岡技大	有機物塗布した NiFe ₂ O ₄ ナノポアスポンジの電気抵抗率における傾き急変温度と沸点の相関		日本セラミックス協会 2008 年年会講演	③
117	2008. 3 . 21	皆川 敬、中山忠親	長岡技大	超音波と光の協奏作用による銀ナノシート / 粒子複合材料の合成		日本セラミックス協会 2008 年年会講演	③
118	2008. 3 . 21	大堀鉄太郎、浅見廣樹、鈴木常生、中山忠親	長岡技大	RFマグネトロンスパッタ法による立方晶窒化ホウ素薄膜の形成		日本セラミックス協会 2008 年年会講演	③
119	2008. 3 . 21	浅見廣樹、大堀鉄太郎、鈴木常生、中山忠親、末松久幸、新原皓一	長岡技大	第二金属元素 <i>M</i> (Ni, Cu, Mg) の添加による Cr(N, O) 薄膜の機械的特性改善		日本セラミックス協会 2008 年年会講演	③
120	2008. 3 . 21	鈴木俊太郎、鈴木常生、コンスタンティン グレゴリユー、中	長岡技大	パルスレーザー堆積法を用いた酸化タングステン薄膜の作製		日本セラミックス協会 2008 年年会講演	③

		山忠親					
121	2008.3 .21	亀川貴行、浅見 廣樹、鈴木常 生、中山忠親	長岡 技大	酸化ニッケルに Cu ²⁺ を強制置換固 溶させた薄膜の光 学バンドギャップ 変化		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
122	2008.3 .21	日下 優、浅見 廣樹、鈴木常 生、中山忠親、 湯之上 隆、末 松久幸、新原皓 一	長岡 技大	双ターゲット同時 照射レーザー堆積 法による Sr-Ba-Eu-Dy-Al-O 傾斜組成薄膜の作 製		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
123	2008.3 .21	春田 茜、亀川 貴行、備前健 史、鈴木常生、 中山忠親、末松 久幸、新原皓一	長岡 技大	高压相銅酸化物高 温超伝導体用前駆 体の錯体重合法に よる合成		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
124	2008.3 .21	井口祥一、横尾 知行、江 偉 華、鈴木常生、 中山忠親、末松 久幸、新原皓一	長岡 技大	高電圧パルス電源 により生成される 大気圧非平衡プラ ズマを用いた硝酸 銀の合成		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
125	2008.3 .21	床井良徳、志小 田雄宇、石原 知、末松久幸、 鈴木常生、中山 忠親、新原皓一	長岡 技大	酸素雰囲気中パル ス細線放電法によ り合成したアルミ ナ微粒子の構成相		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
126	2008.3 .21	諏訪浩司、中山 忠親	長岡 技大	パルス細線放電法 における異種金属 細線への投入エネ ルギー評価		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
127	2008.3 .21	中山忠親	長岡 技大	高周波方式大気圧 バルクプラズマに よるナノ粒子複合 体の合成		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
128	2008.3 .21	床井良徳、鈴木 常生、中山忠 親、末松久幸、 新原皓一	長岡 技大	パルス細線放電法 を用いた粒径が数 ナノメートルのCu 超微粒子の作製と 粒径制御		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
129	2008.3 .21	末松久幸、久山 和志、鈴木常 生、中山忠親、 江 偉華、新原 皓一	長岡 技大	超微粒子作製用パ ルス細線放電装置 のためのオール半 導体パルス電源の 開発		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
130	2008.3 .21	志小田雄宇、床 井良徳、諏訪浩 司、末松久幸、 鈴木常生、中山 忠親、新原皓一	長岡 技大	プラズマ分光を用 いたパルス細線放 電法における AlN 超微粒子合成メカ ニズム		日本セラミ ックス協会 2008年 年会講演	③
131	2008.3 .21	浅見廣樹、大堀 鉄太郎、鈴木常	長岡 技大	Mgを固溶添加させ た Cr(N, O) 薄膜の		日本セラミ ックス協会	③

		生、中山忠親、末松久幸、新原皓一		機械的特性		2008年 年会講演	
132	2008.3 .28	末松久幸、床井良徳、諏訪浩司、鈴木常生、中山忠親、石原知、新原皓一	長岡 技大	パルス細線放電による窒化物超微粒子作製と粒径制御技術		応用物理学 関係連合講演会	③
133	2008.6 .23	Tadachika NAKAYAMA, Takashi MINAGAWA, Hisayuki SUEMATSU and Koichi NIIHARA (Invite)	長岡 技大	Fabrication of the Anisotropic Structured Nanosized Materials under the High Energy Density State		The 2 nd Anisotropic Science and Technology of Materials and Devices	③
134	2008.7 .23	T. Nakayama, S. Suzuki, M. Terauchi, H. Suematsu, K. Niihara ポスター	長岡 技大	Fabrication of the TiO ₂ nanotube/metal nanoparticle systems with multifunctionality		2 nd International Congress on Ceramics	③
135	2008.7 .23	H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, K. Niihara ポスター	長岡 技大	Synthesis and mechanical properties of Cr(N, O)-Mg thin films prepared by pulsed laser deposition		2 nd International Congress on Ceramics	③
136	2008.7 .18	末松久幸、床井良徳、中山忠親、鈴木常生、新原皓一	長岡 技大	パルス細線放電による超微粒子作製の新展開		第3回シナジエティックデバイスフォーラム	③
137	2008.9 .3	志小田雄宇、床井良徳、鈴木常生、中山忠親、末松久幸、新原皓一	長岡 技大	パルス細線放電法で作製されるAl ₂ O ₃ の冷却過程における温度測定		応用物理学 会学術講演会	③
138	2008.9 .3	中山忠親	長岡 技大	ナノインプリント法によるチタニア多孔体の合成		応用物理学 会学術講演会	③
139	2008.9 .17	中山忠親、金弘大、今城一嘉、吉村 淳、吉村 武	長岡 技大	ゲルキャスティングとナノインプリントによるアルミナ微細構造体の合成		日本セラミックス協会 第21回秋季シンポジウム	③
140	2008.9 .17	庄司 慎、鈴木俊太郎、諏訪浩司、藤原健志、中山忠親、鈴木常生、末松久幸、新原皓一	長岡 技大	液中レーザーアブレーションによる窒化ホウ素ナノシート の合成		日本セラミックス協会 第21回秋季シンポジウム	③
141	2008.9	井口祥一、横尾	長岡	半導体開放スイッ		日本セラミ	③

	.17	知行、中山忠親、江 偉華、末松久幸、鈴木常生、新原皓一	技大	チ型ナノ秒パルス電源を用いた大気圧非平衡プラズマによる新規ナノ粒子合成手法の開発		ックス協会第21回秋季シンポジウム	
142	2008.9.17	寺内雅裕、鈴木俊太郎、中山忠親、関野 徹	長岡技大	超音波化学法により作製されたチタニアナノチューブと銀ナノ粒子の複合体における熱特性評価		日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム	③
143	2008.9.17	鈴木崇弘、中山忠親、鈴木常生、末松久幸、新原皓一	長岡技大	NiFe ₂ O ₄ ナノポアスポンジにおける酢酸ブチルの吸脱着過程評価		日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム	③
144	2008.9.18	金 弘大、中山忠親、吉村 淳、今城一嘉、吉村 武	長岡技大	ナノインプリント手法による微細形態を有したアルミナ多孔体の合成		日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム	③
145	2008.9.18	床井良徳、鈴木常生、中山忠親、末松久幸、金子双男、新原皓一	長岡技大	有機物蒸気中でのパルス細線放電法を用いた有機物被覆銅ナノ粒子の作製		日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム	③
146	2008.9.22	鈴木常生、亀川貴行、中山忠親、末松久幸、新原皓一	長岡技大	Cuの強制置換固溶によるNiOの正方晶化と電気伝導		日本物理学会2008年秋季大会	③
147	2008.9.23	K. Niihara, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Suzuki, T. Sekino (Invite)	長岡技大	Nano and Nanocomposite Ceramic Materials		The 3 rd Asia-Oceania Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	③
148	2008.9.23	T. Nakayama, T. Yokoo, S. Inokuchi, W. Jiang, H. Suematsu, T. Suzuki and K. Niihara	長岡技大	Novel Atmospheric Non-Equilibrium Plasma State with the Nanosec Pulsed High-Voltage Generator for Nanoprocessing		The 3 rd Asia-Oceania Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	③
149	2008.9.23	H. Suematsu, Y. Kusaka, T. Suzuki, T. Nakayama, T. Yunogami and K. Niihara (Invite)	長岡技大	Maximum Photoluminescence Properties in Compositionally Gradient (Ba, Sr, Eu) Al ₂ O ₄ Thin Films		The 3 rd Asia-Oceania Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	③
150	2008.9	B.H. Lee, Y.	長岡	New Approach for		The 3 rd	③

	.23	Tokoi, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu and K. Niihara	技大	Synthesis of Ceria/Titania Composite by Laser Ablation in Aqueous Solution		Asia-Ocean ia Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	
151	2008.9 .23	H.D. Kim, T. Nakayama, J. Yoshimura, K. Imaki, T. Yoshimura, H. Suematsu, T. Suzuki and K. Niihara ポスター	長岡 技大	Fabrication of the Finestructured Alumina Materials with Nanoimprint Method		The 3 rd Asia-Ocean ia Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	③
152	2008.9 .23	H.B. Cho, M. Shoji, T. Fujiwara, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu and K. Niihara ポスター	長岡 技大	Behaviors of BN Nanosheets in a Polysiloxane Matrix under High Electrical Field		The 3 rd Asia-Ocean ia Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	③
153	2008.9 .23	T. Ohori, H. Asami, J. Sirahata, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara ポスター	長岡 技大	Mechanical Property and Thermal Stability of Boron Carbide Films Prepared by RF Magnetron Sputtering		The 3 rd Asia-Ocean ia Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	③
154	2008.9 .23	Y. Tokoi, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, F. Kaneko and K. Niihara ポスター	長岡 技大	Relation of Plasma/Vapor Cooling Rate and Phase of TiO ₂ Nanoparticles Prepared by Pulsed Wire Discharge		The 3 rd Asia-Ocean ia Ceramic Federation (AOCF-3) Conference	③
155	2008.1 0.6	K. Niihara, T. Nakayama, T. Kusunose (Invite)	長岡 技大	Nanocomposite Ceramic Materials with Unique Multifunctionality		Materials Science & Technology 2008 Conference & Exhibition (MS&T' 08)	③
156	2008.1 0.6	T. Nakayama, H. Kim, M. Terauchi, T. Sekino	長岡 技大	Fabrication of the Nanotube/Nanopart icle composites and its Thermal Properties		Materials Science & Technology 2008 Conference & Exhibition	③

						(MS&T' 08)	
157	2008.1 0.29	K. Niihara, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Sekio (Keynote)	長岡 技大	Hybrid Nanocomposite materials and Processing for Sustainable Society Development		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
158	2008.1 0.29	Tadachika Nakayama (Invited)	長岡 技大	The Nobel Solution Process using the Extreme Energy State for Anisotropic Structured Nanomaterial		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
159	2008.1 0.29	H. Suematsu, M. Hirai, J. Inoue, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, K, Niihara (Invited)	長岡 技大	Hardening in CrN Thin Films with Nanosized Al-O Inclusions		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
160	2008.1 0.29	Hiroki Asami, Tetsutaro Ohori, Jun Shirahata, Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama	長岡 技大	Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Mg-N-O Thin Films		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
161	2008.1 0.29	Koji Suwa, Yuu Shikoda, Satoru Ishihara, Tadachika Nakayama, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang, Koichi Niihara	長岡 技大	Preparation of Colloid Silver by Pulsed Wire Discharge		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
162	2008.1 0.29	Yuu Shikoda, Yoshinori Tokoi, Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara	長岡 技大	Measurement of the Metal Vapor Cooling Speed During the Nanoparticle Formation by Pulsed Wire Discharge Method		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③

163	2008.1 0.29	Takahiro Suzuki, Tsuneo Suzuki, <u>Tadachika Nakayama,</u> Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara	長岡 技大	Change in the Electrical Resistivity of NiFe ₂ O ₄ Nano Pore Sponge Compare Atmosphere Ar and Air		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
164	2008.1 0.29	Shouichi Inocuchi, Tomoyuki Yokoo, Tadachika Nakayama, Weihua Jiang, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara	長岡 技大	Fabrication of the Ag Based Materials using the Atmospheric Non-Equilibrium Plasma with the Pulsed High-Voltage Generator		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
165	2008.1 0.29	Masahiro Terauchi, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Tsuneo Suzuki, Koichi Niihara	長岡 技大	Thermal Properties and Characterization of the Titania Nanotube and Silver Nanoparticle Systems		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
166	2008.1 0.29	Tetsutaro Ohori, Hiroki Asami, Jun Sirahata, Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara	長岡 技大	Formation of Boron Nitride Thin Films with Metal Addition		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
167	2008.1 0.29	Yoshinori Tokoi, Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Futao Kaneko, Koichi Niihara	長岡 技大	Particle Size and Phase Control of TiO ₂ Nanosized Powder Prepared by Pulsed Wire Discharge		The 1 st Internation al Symposium on Hybrid Materials and processing	③
168	2008.1 1.6	中山忠親、横尾 知行、井口祥 一、江 偉華、 鈴木俊太郎、末 松久幸、新原皓 一	長岡 技大	ナノ秒パルス電源 を用いた大気圧非 平衡プラズマによ る粒子合成		粉体粉末冶 金協会平成 20年度秋季 大会	③
169	2008.1 1.8	床井良徳、鈴木 常生、中山忠	長岡 技大	パルス細線放電法 におけるプラズマ		第18回電気 学会東京支	③

		親、末松久幸、金子双男（新大）、新原皓一		蒸気 / 生成時のアーク放電の影響		部新潟支所研究発表会	
170	2008.1 1.8	Hong Dae Kim, Tadachika Nakayama, Takeshi Yoshimura, Hisayuki Suematsu, Tsuneo Suzuki and Koichi Niihara	長岡技大	Porous Alumina patterns fabricated by Nanoimprint Method using Polyviny alcohol		第18回電気学会東京支部新潟支所研究発表会	③
171	2008.1 1.11	Koichi Niihara, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Sekino, T. Kusunose (Invite)	長岡技大	Unique Multi Functional Materials Based on Nanocomposite Concept		The 9 th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications	③
172	2008.1 1.15	Koichi Niihara, Tadachika Nakayama and Hisayuki Suematsu (Invite)	長岡技大	Hybrid Nanocomposite Materials and Processing		1 st International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials	③
173	2008.1 1.15	Tadachika Nakayama, Shuntaro Suzuki, Makoto Shoji, Takeshi Fujiwara, Hisayuki Suematsu, Tsuneo Suzuki and Koichi Niihara	長岡技大	Fabrication of the BN Ag Nanosheet with the high crystallinity using the under Solution Laser Abration Method		1 st International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials	③
174	2008.1 1.21	林 佳樹、床井良徳、鈴木常生、中山忠親、末松久幸、新原	長岡技大	パルス細線放電法を用いた鉄超微粒子の作製と特性評価		応用物理学会北陸・信越支部学術講演会	③

		皓一					
	2008.1 1.21	鈴木俊太郎、今城一嘉、吉村淳、鈴木常生、中山忠親、末松久幸、新原皓一	長岡技大	ナノインプリント法を用いた燃料電池用高分子膜への新規表面修飾技術		応用物理学会北陸・信越支部学術講演会	③
175	2008.1 2.8	Koichi Niihara (Invite)	長岡技大	Nano and Nanocomposite Ceramic Materials with Unique Multifunctionality		The 1 st China International Symposium on Particle Technology	③
176	2008.9 .10	Tadachika Nakayama, Hong Dae Kim, Jun Yoshimura, Kazuyoshi Imaki, Takeshi Yoshimura, Hisayuki Suematsu, Tsuneo Suzuki, Koichi Niihara (Invite)	長岡技大	Submicron Sized Anisotropic Structured Al ₂ O ₃ via Nanoimprint		IUMRS-ICA 2008	③
177	2008.1 2.15	Koichi Niihara, Tadachika nakayama, Hisayuki Suematsu, Tohru Sekino and Takafumi Kusunose (Keynote Lecture)	長岡技大	Nano and Nanocomposite Ceramic Materials with Multi Functionality -What They Were, and What They Will Be-		The 21 st JSPS-KOSEF Core University Program (CUP) Seminar between Japan and Korea	③
178	2008.1 2.15	Tadachika Nakayama, Shuntaro Suzuki, Makoto Shoji, Takeshi Fujiwara, Hisayuki Suematsu, Tsuneo Suzuki, Kwang Bo Shin, Soo Wohn Lee, Zhengyi Fu, and Koichi Niihara	長岡技大	Fabrication of the Nanosheet with the high crystallinity using the Under Solution Laser Abration Method		The 21 st JSPS-KOSEF Core University Program (CUP) Seminar between Japan and Korea	③
179	2008.1 2.15	Hiroki Asami, Tetsutaro Ohori, Jun Shirahata, Tsuneo Suzuki,	長岡技大	The Solid Solute Effect of Oxygen and Magnesium to CrN Hard Coating Films by Pulsed		The 21 st JSPS-KOSEF Core University Program	③

		Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Yshio Matsui, Kwang Bo Shim, Soo Wohn Lee, Zhengyi Fu and Koichi Niihara ポスター		Laser Abration Method		(CUP) Seminar between Japan and Korea	
180	2008.1 2.15	Myoung-Jea Cho, Sung-Ho Kim, Takume Kusunose, Tadachika Nakayama, Tohru Sekino, Koichi Niihara ポスター	長岡 技大	h-BN Dispersed Silica Based Hybrid Coatings for Corrosion Protection		The 21 st JSPS-KOSEF Core University Program (CUP) Seminar between Japan and Korea	③
181	2008.2 .25	Young-Keun Jeong, Kwang-Ryul kim, Kwang-Ho Kim, Koichi Niihara (Invite)	長岡 技大	Laser Microfabrications of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites		The 17 th JSPS-KOSEF Core University program (CUP) Seminar between Japan and Korea	③
182	2008.1 0.28	Tohru Sekino, Youn-Gyu Hana, Koichi Niihara (Invite)	長岡 技大	Organic/inorganic Nanohybrids with Pressure Sensing Functions		The 1 st International Symposium on Hybrid Materials and Prpcessing	③

○三菱化学（株）

No. (関係 箇所)	発表日	著者	所属	題名	学会等の名 称	巻・ 号・ ページ	備考 (開催 場所)
1 (3.2.1)	June 9-12, 2008	J. Jiu, et al.	大阪大 学	Large-scale synthesis of micrometer-sc ale single-crystal gold	2008 International Materials Research Conference		Chongqi ng, China

				nanosheets by polyol process			
2 (3.2.1)	August 17-20, 2008	J. Jiu, et al.	大阪大学	Synthesis of Ag nanorods and application to soft die attaching	7th IEEE Conference on Polymers & Adhesives in Microelectronics & Photonics		Germany
3 (3.2.1)	January 22, 2009	Jinting Jiu, et al.	大阪大学	Preparation of Silver Nanorods: Affect of Additive Agent	The 12th SANKEN International Symposium		大阪
4 (3.2.1)	予定) 2009年9月	楠瀬尚史	大阪大学	β 型窒化ケイ素ナノワイヤーの合成	日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム		愛媛大学
5 (3.2.2)	2008年10月	原田美由紀、長沼香保里、松本真実、越智光一	関西大学	メチル分岐を有するターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の合成とキャラクターゼーション	第58回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集	269-270	
6 (3.2.2)	2008年12月	原田美由紀、安藤純一郎、長沼香保里、越智光一	関西大学	メチル分岐を有するターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の合成とキャラクターゼーション	日本接着学会関西支部第4回若手研究者の会要旨集	4	
7 (3.3.2)	2009年5月	原田美由紀、安藤純一郎、	関西大学	ターフェニル型液晶性エポキシ樹脂の合成と	第58回高分子学会年次大会予稿集		

		松本真 実、越 智光一		磁場配向挙 動			
8 (3.2.2)	2009年 5月	原田美 由紀、 倉田 透、山 木基 弘、越 智光一	関西大 学	ターフェニ ル型ツイン メソゲンエ ポキシ樹脂 の合成とキ ャラクタリ ゼーション	第58回高分 子学会年次 大会予稿集		
9 (3.3.2)	予定) 2009年 9月	○原田 美由 紀・安 藤純一 朗・越 智光一	関西大 学	ターフェニ ル型液晶性 エポキシ樹 脂硬化物の 磁場配向挙 動	第58回高分 子討論会予 稿集,p		
10 (3.2.2)	予定) 2009年 9月	原田美 由紀・ ○倉田 透・越 智光一	関西大 学	新規ターフ ェニル型ツ インメソゲ ンエポキシ 樹脂の合成 とキャラク タリゼーシ ョン	第58回高分 子討論会予 稿集,p		
11 (3.3.2)	予定) 2009年 11月	○原田 美由 紀、安 藤純一 朗、越 智光一	関西大 学	磁場配向に よるターフ ェニル型液 晶性エポキ シ樹脂の高 熱伝導化	第18回ポリ マー材料フ ォーラム予 稿集、p		
12 (3.2.3)	2008年 10月9 日	平野 寛、長 谷川喜 一、上 利泰幸	大阪市 工研	熱分解 GC/MSを用 いたシラン カップリン グ剤処理の 評価	第58回ネッ トワークポ リマー講演 討論会		合成樹 脂工業 協会

13 (3.2.3)	2008年 10月10日	上利泰幸	大阪市 工研	複合高分子材料のフィルム面方向の有効熱拡散率の測定	第29回日本熱物性シンポジウム		日本熱物性学会
14 (3.2.3)	2009年 9月	平野寛、長谷川喜一、上利泰幸	大阪市 工研	熱分解GC/MS法を用いたカップリング剤処理無機フィラーの表面状態の分析	第58回高分子討論会		
15 (3.2.3)	2009年 9月	上利泰幸、平野寛、長谷川喜一	大阪市 工研	カップリング剤によるBNナノ粒子表面処理方法の検討と、そのエポキシ樹脂複合材への効果	第58回高分子討論会		
16 (3.2.3)	2009年 9月	長谷川喜一、上利泰幸、平野寛	大阪市 工研	高熱伝導性ナノフィラーとフェノール樹脂粒子とのハニカム状コンポジットとその熱伝導特性	第58回高分子討論会		
17 (3.2.3)	2008年 10月10日	加藤孝、永原孝俊、中村貴史、上利泰幸、越	大阪市 工研／ 関西大学	重合性液晶材料（PLCs）を利用したアクリル系配向フィルムの熱伝導特性	第29回日本熱物性シンポジウム		日本熱物性学会

		智光一					
18 (3.2.3)	2009年 1月28 日	上利泰 幸	大阪市 工研	複合系高熱 伝導性樹脂 の現状	第36期第4 回特別講演 会		エポキ シ樹脂 協会
19 (3.2.3)	2009年 2月23 日	上利泰 幸	大阪市 工研	新しい放熱 材料の開発 と熱伝導性 の解析	技術情報協 会セミナー		技術情 報協会
20 (3.2.3)	2009年 3月10 日	上利泰 幸	大阪市 工研	高熱伝導性 プラスチック の開発と その現状	第232回プ ラスチック 技術講演会		プラス チック 技術協 会
21 (3.2.3)	予定) 2009年 7月	上利泰 幸	大阪市 工研	熱伝導性樹 脂の開発と その現状	次世代接着 材料研究会 PART II (第 6回例会)		日本接 着学会

○東レ・ダウコーニング（株）

No	発表日	著者	所属	題名	学会等の名称	巻・ 号・ ペー ジ	備考 (開催場 所)
1	2008.3	古館、小 川、大島	東大 院、東 レ・ダ ウコー ニング	高温高圧水によ るポリマー系ナ ノハイブリッド 材料の合成	化学工学会第 73年会		浜松
2	2008.5	小川、古 館、大島	東レ・ ダウコ ーニン グ、東 大院	高温高圧水によ るケイ素系ハイ ブリッド材料の 合成	高分子学会第 57年次大会		横浜
3	2008.5	小川、渡 邊、大島	東レ・ ダウコ ーニン グ、東 大院	高温高圧水を利 用したケイ素系 材料の無触媒合 成	高分子学会第 57年次大会		横浜

4	2009.3	渡邊、小川、大島	東大院、東レ・ドウコーニング	高温高圧水を利用したシリカ含有ハイブリッド材料の合成	化学工学会第74年会		横浜
5	2009.5	Hayashi, Ikoma, Shibata, Ogawa, Oshima	The Univ. Tokyo, Dow Corning Toray	Surface modification of copper nanoparticles with organosiloxanes in supercritical water	9th International Symposium on Supercritical Fluids		France

5. 特許

- (財) 化学技術戦略推進機構、(独) 産業総合研究所、東北大学、東京工業大学、長岡技術科学大学、九州大学

No	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	株式会社 アイテック・ 国立大学法人 東北大学	特願 2009- 34482	国内	2009/2/17	出願	原料供給方法並びにその装置	
2	株式会社 アイテック・ 国立大学法人 東北大学	特願 2009- 34483	国内	2009/2/17	出願	製品回収方法並びにその装置	
3	株式会社 アイテック・ 国立大学法人 東北大学	特願 2009- 34484	国内	2009/2/17	出願	複動式流体圧シリンダ	
4	電気化学工業 株式会社	特願 2009- 111845	国内	2009/5/1	出願	熱伝導性成形体とその用途	
5	電気化学工業		国内		手続	窒化ホウ素粉末	

	株式会社 国立大学法人 東北大学					の表面酸化方法	
6	戸田工業 株式会社 国立大学法人 東北大学		国内		手続	ジルコニア粒子 及びその製造方 法、並びにジル コニア粒子を含 有する分散液	
7	東京工業大学	特願 20 08-1 2092 6	国内	2008 年5月7 日	出願中	高分子-無機ハ イブリッド光学 材料	鈴木温 久・安藤 慎治
8	東京工業大学	特願 20 08-2 2964 1	国内	2008 年9月8 日	出願中	熱伝導性材料, 熱伝導性シー ト, 層間絶縁膜 及びその製造方 法	依藤大 輔・安藤 慎治
9	丸山豊	H20PR0-8 (産総研 知財管理 番号)		2008.04. (登録		TextImageMaker (プログラム 著作権)	丸山豊、 Kenyatte Richards on
10	丸山豊	H21PR0-9 (産総研 知財管理 番号)		2009.03. (登録		RamanXML (プログラム 著作権)	丸山豊、 Kenyatte Richards
11	丸山豊	H21PR0-9 (産総研 知財管理 番号)		2009.03. (登録		XMLimport (プログラム 著作権)	丸山豊、 Kenyatte Richards
12	丸山豊	H21PR0-9 (産総研		2009.03. (登録		XMLexport (プログラム 著作権)	丸山豊、 Kenyatte Richards

		知財管理 番号)					
13	丸山豊	H21PR0-9 (産総研 知財管理 番号)		2009. 03. (登録		XMLingdef (プログラム 著作権)	丸山豊、 Kenyatte Richards
14	日油、東北大 (予定)		国内 (予定)		出願準 備中	(仮)金属酸化 物微粒子の表面 修飾方法および 高屈折率材料	森下丈 弘、阿尻 雅文他 (予定)
15	住友大阪セメ ント、東北大 (予定)		国内 (予定)		出願準 備中	(仮)2段階重 合法による金属 酸化物微粒子ー 有機高分子ハイ ブリッド材料	柳澤恒 夫、杉原 興浩他 (予定)
16	住友大阪セメ ント、東北大 (予定)		国内 (予定)		出願準 備中	(仮)2段階重 合法による金属 酸化物微粒子ー 有機高分子ハイ ブリッド材料の 製造方法	柳澤恒 夫、杉原 興浩他 (予定)
17	新日鐵化学、 東北大(予 定)		国内 (予定)		出願準 備中	(仮)表面修飾 粒子	中川孝 行、阿尻 雅文他 (予定)
18	新日鐵化学 (予定)		国内 (予定)		出願準 備中	(仮)表面修飾 粒子の製造方法	中川孝 行、他 (予定)

○三菱化学(株)

No. (関係 箇所)	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1 (3.2.1)	大阪大 学			2009年9 月	準備中	高熱伝導非酸化 物フィラーの製 造方法	楠瀬尚史
2	関西大			2009年11	準備中	液晶性エポキシ	原田美由

(3.2.2)	学			月		樹脂	紀、越智 光一
3 (3.3.2)	油化電 子			2009年10 月	準備中	高熱伝導樹脂組 成物	西川学
4 (3.5)	三菱化 学			2009年10 月	準備中	高熱伝導樹脂組 成物	松下泰 典、石川 広典

○東レ・ダウコーニング（株）

No	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	Dow Corning Totay, the Univ. Tokyo	特願 2008-3274 07	日本	2009/12/ 25	出願	ポリシロキサン 組成物およびそ の製造方法	小川、大 島
2	Dow Corning Totay, the Univ. Tokyo	特願 2008-3275 12	日本	2009/12/ 25	出願	ポリシロキサン 組成物およびそ の製造方法	小川、大 島

6. 受賞

●学会賞

日本セラミックス協会 協会賞 進歩賞（中山忠親）長岡岐大

●国際会議の貢献賞

Distinguished Service Award, The 25th Korea-Japan International Seminar Ceramics
（新原 皓一）長岡岐大

●国際会議のベストポスター賞

Best Poster Award, International Symposium on Multifunctional Ceramic Materials
Based on Nanotechnology (ISMCN2009)（新原皓一、中山忠親）長岡岐大

●国際会議の優秀発表賞

Best Presentation Award, 1st International Symposium on Hybrid Materials and
Processing (HyMaP2008)（新原皓一、中山忠親）長岡岐大

●国内学会のベストポスター賞

日本セラミックス協会2008年年会優秀発表賞（床井良徳、産学官支援研究員）長岡岐

大

●国内学会の優秀発表賞

2007高分子学会東北支部研究発表会若手優秀発表賞（横山喬大，増原 陽人，笠井均，及川英俊） 東北大

●国内学会の優秀発表賞

2008高分子学会東北支部研究発表会若手優秀発表賞（中村美佳，小野寺恒信，増原 陽人，笠井均，根本修克，及川英俊） 東北大

●国内学会の奨励賞

平成19年度高分子研究奨励賞（増原 陽人） 東北大

●奨励賞

第48回原田研究奨励賞（増原 陽人） 東北大

●平成19年度 トーキョー科学技術振興財団研究奨励賞

無機ハイブリッド液晶材料の開発研究

トーキン科学技術振興財団,(2008.3.10),（蟹江澄志） 東北大

VI. 参考文献

III 2. 2

1)

2)

III 2. 3

1)

2)

VI. 参考文献

III 3. 2

1) Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process

Jinting Jiu, Keiichi Murai, Doseop Kim, Keunsoo Kim, Katsuaki Suganuma
Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 333–338

III 3. 3

- 1) 化学工学便覧 改訂四版 (丸善), 788 (1978)
- 2) 高橋, 北村: 化学工学, **35**, 637 (1971)

III 3. 4

- 1) D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.*, 61, p.802 (1990)
- 2) ISO/TTA4:2002(E) "Measurement of thermal conductivity of thin films on silicon substrates"
- 3) Yamane, *Proc. 25th Japan Symp. Thermophys. Prop.*, 25, p.272 (2005)
- 4) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato, A. Maesono, *Rev. Sci. Instrum.*, 56, p.1643 (1985)
- 5) T. Yamane, Y. Mori, S. Katayama, M. Todoki, *J. Appl. Phys.*, 82, p.1153 (1997)
- 6) 馬場哲也; 「新編伝熱工学の進展」第3巻 (日本機械学会編) 163-226 (養賢堂, 2000).
- 7) T. Baba, *Proceedings of 10th International Workshop on THERMAL INVESTIGATION OF ICs and Systems* (Sophia Antipolis, France, 2004) pp.241-249.
- 8) C. A. Paddock, G. L. Eesley, *J. Appl. Phys.*, 60, p.285 (1986)
- 9) W. S. Capinski, H. J. Maris, *Rev. Sci. Instrum.*, 67, p.2720(1996)
- 10) W. S. Capinski, H. J. Maris, T. Ruf, M. Cardona, K. Ploog, D. S. Katzer, *Phys. Rev. B*, 59, p.8105 (1999)
- 11) B. C. Daly, H. J. Maris, A. V. Nurmikko, M. Kuball, J. Han, *J. Appl. Phys.*, 92, p.3820 (2002)
- 12) B. C. Daly, H. J. Maris, W. K. Ford, G. A. Antonelli, L. Wong, E. Andideh, *J. Appl. Phys.*, 92, p.6005 (2002)
- 13) H. Lyeo, D. G. Cahill, B. Lee, J. R. Abelson, M. Kwon, K. Kim, S. G. Bishop, B. Cheong, *Appl. Phys. Lett.*, 89, p.151904 (2006)
- 14) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.38, 1999, L1268-1271.
- 15) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, *Meas. Sci. Technol.*, IOP, Bristol, vol.12, 2001, pp.2064-2073.
- 16) 産業技術総合研究所計量標準総合センター
<http://www.nmij.jp/kosei/user.html>
- 17) M. Kuwahara, O. Suzuki, N. Taketoshi, Y. Yamakawa, T. Yagi, P. Fons, K. Tsutsumi, M. Suzuki T. Fukaya J. Tominaga, T. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, No.2B, p.1419 (2006)
- 18) T. Yagi, K. Tamano, Y. Sato, N. Taketoshi, T. Baba, Y. Shigesato, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23, p.1180 (2005).
- 19) T. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.48, No.5 2009, in press.
- 20) N. Taketoshi, M. Ozawa, H. Ohta, T. Baba, *AIP Conference Proc.* 463, 10, p.315 (1999)
- 21) T. Yagi, N. Taketoshi, H. Kato, *Physica C*, 412–414, p.1337 (2004)

- 22) S. Ikeuchi, T. Yagi, H. Kato, *J. Cryp. Soc. Jpn.*, 40, p.335 (2005)
- 23) K. E. Goodson and M. Asheghi, *Microscale Thermophys. Eng.*, 1(1997)225.
- 24) 田口良弘、地紙平、齋木敏治、長坂雄次：第27回日本熱物性シンポジウム、J132

III 4. 2

- 1) 陶究、化学工学、 **71**、492-495、(2007)

III 4. 3

- 1) T. Ogawa, et. al., *J. Supercrit. Fluids*, **2008**, 45, 80.
- 2) T. Adschiri, et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4901-7.
- 3) K. Shibayama, et. al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1965**, 3, 2637.