



東北大学

平成 21 年 10 月 14 日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

高分子と無機ナノ粒子との融合による相反機能材料の創製
～超ハイブリッド材料開発～

(説明)

東北大学原子分子材料科学高等研究機構（兼 多元物質科学研究所、未来科学技術共同研究センター）の阿尻雅文教授をプロジェクトリーダーとする NEDO ナショナルプロジェクト（「超ハイブリッド材料開発」）チームは、高分子と無機ナノ粒子間の界面制御を分子・ナノレベルで行う手法を開発し、高分子の成型・加工性と無機材料の高屈折率や高熱伝導性の相反する機能を同時に発現させることに成功した。

超ハイブリッド材料とは、高分子とセラミックスの異なる材料の有する特性を、維持しつつ同時に発現するいわゆる相反機能材料である。高分子には、加工性、透明性、フレキシビリティといった特性が、一方セラミックスには屈折率、高熱伝導度、高誘電率、紫外線・赤外線吸収、蛍光、電磁気物性等、様々な特性がある。高分子とセラミックスを分子・ナノレベルで混合させようとする、一般に、粘土のように加工性がなくなり、透明性も失われる。それぞれ機能を維持しつつ、同時に発現させることは不可能とされてきた。

高分子とセラミックスの性質は、まさに水と油であり、マイクロメーターサイズでの混合は可能であっても、ナノサイズ・分子レベルではまじりあわない。それぞれの界面が全体の機能に大きな影響を与え、それぞれの物性を低下することにつながる。それぞれの特性を引き出すための解決の「鍵」は、高分子と無機ナノ粒子間の界面の分子・ナノレベルの制御にある。

阿尻教授のグループは、超臨界水を反応場として用いることで、有機分子と無機分子とが均一相を形成し、水分子そのものが触媒として機能することに着目し（図1）、任意の有機分子を表面に結合させた無機ナノ粒子（ハイブリッドナノ粒子）を合成する方法を開発した（図2）。このハイブリッドナノ粒子は、有機分子を有しているため、有機溶媒や高分子に高濃度分散でき、超ハイブリッド材料創製の「鍵」となる技術である。（財）化学技術戦略推進機構（以下 JCII チーム）と共同で、大量合成のための技術開発も行い、現在、0.1 t/year で連続合成することに成功している（図3）。

JCII チームでは、本手法を用い有機修飾した窒化ホウ素ナノ粒子やアルミナナノ粒子を合成することで、樹脂中に高濃度で分散させ、成型性を維持しつつ高熱伝導性を達成することに成功している。現在、パワーデバイス、半導体関連用材料は、年々サイズが縮小するとともに、出力が増大しており、単位体積当たりの発熱量が飛躍的に増大している。そのため、放熱性を向上させるための材料開発がデバイス性能の鍵となっていた。本手法による高充てん化による高熱伝導化に加え、粒子をせん断加工することで配列させる技術を開発し、従来技術において、数 W/m/K であった熱伝導度を 300℃の耐熱を維持しつつ最大 35W/m/K にまで向上させることに成功している。今後、発電機、電気自動車、燃料電池自動車等への利用が見込まれ、CO₂削減への高い寄与が期待される。

また、高分子の加工性やフレキシビリティを維持しつつ、高屈折率のチタニアやジルコニアを高分子に高濃度分散させ、透明性を確保しつつ高い屈折率を発現させるハイブリッド材料開発も進めている。上記の超臨界法その他、JCII チームでは、無機ナノ粒子親和性モノマーを創製し、東北大学発の技術である 2 段重合法を開発しており、加工性、フレキシビリティを維持しつつ、1.7 以上の高屈折率、光線透過率 90% 以上の透明性を発現できた (図 4)。

プロジェクトに参画している企業 10 社では、さらに、超臨界合成プロセスのスケールアップ技術開発を進めるとともに、高熱伝導フィルム材料、高屈折率材料の実用化開発段階に入っている。本技術は、ハイブリッド材料を合成する上での新たな産業基盤技術とも考えられ、上記の材料に限らず、フレキシブルな反射防止膜、高加工性レンズ材料、LED 封し材、光記憶材料等、広い分野への応用が期待される。

上記の新技术については、10 月 15-17 日に東北大学片平キャンパスさくらホールにて開催される SuperGreen2009 国際会議 (東北大学 阿尻雅文 教授 オーガナイザー) にて、発表される。

図1 超臨界水熱合成法の特徴

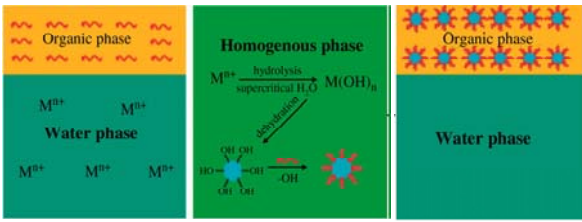


図2 有機修飾されたナノ粒子

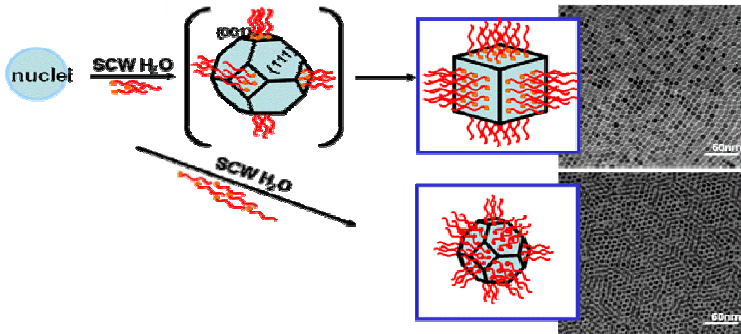


図3 超臨界連続合成装置 (ITEC 社製)



図4 超ハイブリッドの一例：開発された新モノマーにより合成されたフレキシブル・屈折率制御・透明フィルム



図5 有機溶媒に透明に分散するナノ粒子



(概要説明)

1. 超臨界水熱合成法

通常の条件下では、水と油は混じり合わないが、高温高压の水では水らしさが薄れ、水と有機分子とが均一相を形成する。また、水分子そのものが酸や塩基触媒として機能し、有機合成反応が生じる。また水溶性の金属塩は、金属酸化物へと変化する。特に、水の臨界点 (374°C、22.1MPa 以上) 近くではその効果が顕著に表れる。東北大学の阿尻雅文教授らは、この特徴を生かし、金属酸化物を合成しつつ有機分子を化学結合させることに初めて成功した。基本特許 4 件。

図 1、2、3

2. 有機・無機ハイブリッドナノ粒子

ナノ粒子表面に有機分子が結合しているため、粉体というよりも有機分子として振るまい、有機溶媒に透明に完全分散する。修飾する有機分子を適切に選択することで高分子にも高濃度分散が可能となる。

図 5：有機溶媒に透明に分散するナノ粒子

3. 「超ハイブリッド」フレキシブル反射防止膜

低屈折率膜と高屈折率膜とを 2 層膜とすることで、それぞれの界面で反射する光が干渉しあい、反射光が消去される。NEDO プロジェクト「超ハイブリッド材料開発」では、高屈折率のチタニアやジルコニアナノ粒子を透明高分子に、高濃度で凝集無く分散させる技術開発を行っている。一般に、ナノ粒子は親和性の低い高分子には分散せず、高濃度化すると凝集してしまう。

界面制御が必要で、シランカップリング剤等を用いたナノ粒子の有機修飾が試みられているが、ナノ粒子表面に生成するシリカ層が屈折率を低下する原因となる。またその加工においてナノ粒子を有機溶媒に分散させる必要があり、生産性を上げるために高濃度化すると、その段階でナノ粒子凝集するため、凝集体上への修飾となる場合もある。

プロジェクトでは、以下の 3 つの方法で対応している。

1) ナノ粒子を合成しつつその場で表面修飾を行える超臨界法を用いる。

2) 凝集ナノ粒子を粉砕プロセスで解砕しつつ、同時に修飾させるメカノケミストリ一的表面修飾法

3) 水溶性モノマーに無機ナノ粒子に親和性を示す官能基を提示させることで均一高濃度分散させ、紫外線励起重合をさせる。

4. 「超ハイブリッド」熱伝導材料

セラミックスは、耐熱性も熱伝導性も高いが、加工性に難がある。基板およびヒートシンク間との密着性が悪いために、その界面での伝熱抵抗が問題となる。また、高い放熱性を達成するには薄膜化が重要であるが、その加工性には限界がある。半導体封じ剤のような場合には、熱伝導性だけでなく、配線を切断しない程度の流動性が必要である。

そのため、耐熱性樹脂と BN、SiN、AlN、Al₂O₃ のような高熱伝導フィラーとのコンポジット化により、その課題を解決するための技術開発がすすめられてきた。しかし、単なる混練では、有機・無機界面の伝熱抵抗、粘性増大が問題となり、フィラー充てんには限界があった。現状では、数 W/m/K 程度の熱伝導度である。

電気自動車、燃料電池自動車等、CO₂ 排出に大きく係わるデバイスに必要な材料である。

5. その他の材料への応用 LED 封し剤

GaN のような青色、紫外発光素子からの光の取り出し効率は、GaN とその周囲との屈折率差が大きいと GaN 素子内で反射するため、低くなる。高屈折率の高分子を GaN の封し剤として用いれば、屈折率差が低くなり、高効率で光を取り出せる。一般に、高屈折率高分子には青、赤、緑の蛍光粒子を分散させ、取り出した光によって励起し、蛍光させる。

6. その他のハイブリッド材料 紫外線・赤外線遮断

ナノ粒子を透明高濃度分散が可能となったため、様々な応用が期待される。紫外線を吸収する透明フィルム、電気導電性透明フレキシブルフィルム、電磁波吸収体（誘電体材料あるいは磁性材料）等である。

7. 世界の動向

超臨界法

超臨界法は、東北大学阿尻雅文教授らのオリジナルな方法であり、現在世界中で開発が進められており、有機修飾のないナノ粒子合成法については、すでに実用化（30t/Year、200t/year）されている。有機無機ハイブリッドナノ粒子合成に関しては、本プロジェクトで中心に進められており、日本が世界を大きくリードしている。この3年間の国際シンポジウム20件は、世界的な注目度を示している。

超ハイブリッド

様々な手法により、世界中でハイブリッド材料開発が進められているが、界面の自在な制御は、本プロジェクトで初めて達成されており、そのため、現在、日本が世界を大きくリードしている。

8. 知財確保

ナショプロでは、総計18件の知財確保が進められており、次世代産業技術を日本がさらに大きくリードする基盤ができつつある。

(お問い合わせ先)

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 WPI-AIMR

(兼 多元物質科学研究所、NICHe)

担当者： 教授 阿尻雅文

ajiri@tagen.tohoku.ac.jp

Tel : (022)217-5629