

研究成果報告書

研 究 題 目		複合金属ケイ酸塩中空粒子を組織化した低誘電率・低エネルギー損失基板の開発	実 施 年 度 令和4～5年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院創成科学研究科化学系専攻	
	氏 名	通 阪 栄 一	印
1. 研究の目的・背景 電子機器の回路基板や高周波部品には、信号の伝播遅延の短縮を実現するため、低誘電率や高耐熱性の向上が強く求められている。本研究では、無機中空粒子を組織化して基板を成形することで空隙率を高くする（誘電率の低い空気相の導入）といった新しい概念で、超低誘電率な無機電子基板の開発を目指している。コーディエライト $[2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2]$ は、低誘電率材料として絶縁部品などに広く利用されているが、樹脂系に勝る低誘電率化が求められている。そこでコーディエライト中空粒子を開発し、これを薄膜化して基板を製造することで、高い耐熱性能をもつ新規超低誘電率セラミック基板の開発が実現できると考える。これによりエネルギー損失の大幅な低下も期待できる。 粒子調製技術として、乳化液膜法（エマルションを用いた金属抽出分離と界面反応技術）を用い、コーディエライトのようなケイ酸複合金属塩の中空粒子の製造を試みた。これは、W/O/W エマルションの外水相中の金属を油相を介して内水相に運ぶ際に、内水相中に溶解したケイ酸と界面反応を生じ金属ケイ酸塩壁を形成させる技術である。この時に、油相中に金属抽出剤を導入することにより、外水相から油相への金属の分配、油相中に形成される金属－抽出剤錯体の拡散、そして界面での沈殿反応の一連の金属輸送プロセスがスムーズに進行し、中空構造を有する球状粒子が形成される。しかし、これまでの検討では、組成制御（金属導入）が十分でなくコーディエライト結晶の割合が低く、中空形成された粒子の割合も低かったため基板中の空隙形成が不十分であった。この原因として、W/O/W エマルションの油相内部に存在する水滴が外部に存在するものに比べ金属輸送において不利であり、エマルション全体の界面反応を均一に進めることが困難であることが予想された。また、W/O/W エマルションにおいては内水相と外水相の接触が常に生じており、その時に生じる物質移動は不均一粒子形成を引き起こした。 そこで、反応プロセスを「油相への金属抽出」と「油水界面での無機沈殿反応」の単純な2つのプロセスへ分離することで界面反応が系全体で均一に進行する中空粒子調製法を検討した。また、エマルションの粒子径を均一にし、水滴同士の接触のない環境下で界面反応を起こすために微細流路を用いて形状が均一な無機中空粒子の調製を試みた。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

先行研究で乳化液膜（W/O/W エマルション）法で 2 金属含有粒子の調製を行ったところ、一方の金属が優先的に導入され組成制御が困難であった。この方法では、1 つの反応プロセス中に外水相と油相、油相と内水相の界面が生じ、それぞれ金属の抽出と無機沈殿反応が進行する。そこで、W/O/W エマルションで同時に行っていた金属の油相への抽出と水相中のケイ酸との界面反応を別々のプロセスで分けて実施することで、各エマルション界面での無機沈殿反応の均一化を行った。結果として、W/O エマルション系に変更するだけでは複数金属の反応の選択性は克服されなかったが、油相中金属濃度組成を変えることでケイ酸塩中への導入量の制御が可能となった。また、得られた粒子を観察すると中空構造が観察されたことから、W/O エマルションを用いた場合は界面反応がスムーズに進み、中空構造が形成されやすいことが予想された。今回の実験で、2 金属として Mg^{2+} と Ca^{2+} では粒子内金属組成の制御に成功したが、 Mg^{2+} と Al^{3+} においては組成制御以前に金属導入が困難であった。これまでに、W/O/W エマルションでは進行していた Al^{3+} とケイ酸との反応が阻害されていることが確認された。今後の課題としては、抽出剤の選択と反応系の改善によりコーディエライト組成の中空粒子調製法の確立を目指す。

続いて、微細流路を用いた均一中空粒子調製を試みた。バッチ反応では高速攪拌により粒子毎に反応の差があったのに対し、本研究で設計した微小流路では流量変化により粒子サイズの制御が容易なことや、水滴同士の接触がないため均一な粒子の形成が可能となった。しかし、粒子径の微小化に限界があり、 $50\mu m$ 以下の粒子調製が困難であった。基板に成形する際に粒子を高密度集積し、そして圧縮するため、粒子の微小化と十分な強度が必要である。この点に関して本課題期間に十分な検討ができなかったため、今後の課題とする。

以上のことから、計画に対する達成度合は 70% と考える。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時に備品として計上したエマルション形成観察用ハイスピードカメラを購入した。また、顕微鏡でエマルション形成、微粒子形成を観察する際に必要な位相差観察レンズを購入した。粒子調製に必要な消耗品も計画通りに購入した。

一方、申請時に開催が未定であった学会への参加を行ったため、計画時に予定していなかった出張費を本予算から支出した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

現在、電子部品等の基板材料としては、樹脂系材料が多く使用されており、セラミックス性のものに比べて比誘電率の面で有利であるが、耐熱性に乏しいことから使用範囲が制限される。一方で、セラミックスの基板材料としてアルミナやムライトなどが使われているが、樹脂系の比誘電率が3～5程度であるのに対して、セラミックスは7～10程度である。エネルギー損失が低く、低誘電率無機材料として知られているコーディエライト（比誘電率4.78）によって空隙率40%以上の基板を作成できれば、比誘電率3以下となると試算しており、樹脂性に代わる超低誘電率基板の実用化につながる。

今回の検討で、W/O/W エマルション反応系で調製した場合にはケイ酸塩中空粒子内へ良好に導入されていた Al^{3+} がW/O エマルション反応系で調製した粒子内には十分量導入できないことが判明した。これは、金属輸送に用いる抽出剤の選択で克服したいと考えている。これにより、コーディエライト組成の中空粒子が調製できれば、基板材料調製技術の確立に繋がると期待している。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

重人理久，通阪栄一，微細流路内での界面反応により調製したケイ酸塩粒子の形状制御，
化学工学会大第53回秋季大会，2022年9月16日