

サーマルマネージメントの高度化に資する
新規無機フィラー配列構造の設計と
プロセスの研究

2015年3月

藤原 健志

論文内容の要旨

電子デバイスおよびパワーデバイスの高性能化、高集積化に伴い、それぞれの素子における単位面積当たりの発熱量が急激に増大している。一般に、電子デバイスは様々な材料から構成されているため、温度が上昇するとそれぞれの材料の持つ熱膨張係数の違いから熱応力が発生し、破壊が起こりやすくなる。したがって、電子デバイスのさらなる高性能化を進める上で、素子からの効率良い放熱技術(サーマルマネジメント)の確立が必須である。本論文はこの放熱技術を支える材料として近年注目されている TIM(Thermal Interface Material)の高性能化に資する新たな材料設計とそれを可能にするプロセス開発に関するものである。

本研究では、これまでに組み込まれてきた有機・無機ハイブリッド材料中のフィラーの配向制御という機能改善コンセプトを更に一步推し進め、より高度な三次元マイクロ構造制御手法を提案する。また、熱伝導を向上させる為には単純にフィラーの配向制御を行うのみならず、フィラー同士が連結し、更に膜面の表から裏まで貫通した柱状構造体の形成が有効であるというマテリアルデザインを提唱し、具現化するとともに、熱伝導解析を通じてその仮説の正しさを実証する。また、SEM や X線回折などの既存のハイブリッド材料の構造解析手法に加え、マイクロフォーカス X線 CT スキャン法を適用し、三次元マイクロ領域の構造解析における同手法の優位性を明らかにする。

以上に基づき、相反する二つ以上の機能を同時に満たす事の出来る超ハイブリッド材料とも言うべき材料創成における新たな材料設計手法ならびにそのプロセスの提案、実証により、ハイブリッド材料の新たな可能性を探索することを目的とした。

この目的を達成するために、本論文ではスイッチング直流電場とマイクロ構造電極という二つの新たなプロセスを提案し、実証している。BN 柱状構造体の合成手法では、その柱は膜面の裏から表まで貫通はしているものの、柱の場所、密度、直径などは制御出来なかった。これに対し、マイクロレベルで微細構造を制御したシリコン板を電極として電界を印加させることにより、その凸凹構造によって柱の場所、密度を制御出来る事を明らかにした。ここで、電磁界シミュレーション結果からは、マイクロレベルの凸凹では電極の表面近傍でしか電界集中が生じないにもかかわらず、また、片面の電極は平板であるにもかかわらず、このような制御が出来たことは特筆すべき点である。片面だけにマイクロレベルの凸凹を付ければ良いことから、安価に所望の位置に三次元構造を形成出来ることを意味している。また、スイッチング回数の制御により、柱状構造体の直径を制御出来ることも見いだした。

さらに、AFM と特殊なヒータープローブのシステムにより、マイクロ領域のサーマルマッピングの計測に成功し、BN 柱状構造に基づく熱伝導の向上が局所的に発現していることを可視化出来た。この知見から、BN の凝集体を三次元制御することで、マイクロ熱流路を具現化出来る事を実証したこととなり、本材料が、より高度なマイクロレベルでのサーマルマネージメントに資する材料であることを実証出来たと言える。

本論文は、「サーマルマネージメントの高度化に資する新規無機フィラー配列構造の設計とプロセスの研究」と題し、以下の5章より構成されている。

第1章の「緒言」では、近年のサーマルマネージメント材料の材料設計指針、ならびに研究動向について述べ、本論文において重要となる基礎的な事象ならびに材料について説明を与えた。

第2章では、「マイクロ構造制御基板への毛細管力を活かしたフィラー構造制御手法」として、マイクロレベルの構造を活かした異方性フィラーの整列や、剪断力、毛細管現象を活かしたフィラーの配向制御手法について開発を行った。

第3章の「スイッチング電界を利用した柱状構造凝集体の創製と構造解析」では、正負スイッチング直流電場印加という新規手法を用いることで、ハイブリッド材料中に無機物凝集体からなる柱状構造体を明瞭に形成する手法を提案し、実証した。また、マイクロフォーカス X 線 CT スキャンという手法をハイブリッド材料中の三次元マイクロ微細構造解析に適用し、本手法の優位性を明らかにした。

第4章の「マイクロ構造制御電極による柱状構造凝集体の組織制御」では、3章で得られた BN 凝集体からなる柱状構造体というユニークな構造を更に高度に制御すること、特に、柱の間隔、配置、太さなどの人為的かつ簡便な制御を目的とし、マイクロレベルで電界集中を引き起こすためのマイクロ構造を付与した電極によって、これを実現した。更に、AFM の先端にヒーターを組み込んだ局所領域熱伝導解析法により本材料の局所的な熱伝導率を解析し、電場配向により形成された特異なマイクロ柱状構造に起因した熱伝導パス形成がなされていることを実証した。

第5章の「総括」では、本研究の成果を取りまとめ、スイッチング直流電場およびマイクロ構造制御電極というコンセプトにより、比較的安価にハイブリッド材料中の三次元マイクロ微細構造を巧妙に制御出来る事を提案し、これを構造解析および局所領域の熱伝導解析など多角的な手法で実証した。

目次

第1章 緒言	1
1-1 サーマルマネージメント	1
1-2 有機・無機ハイブリッド材料.....	2
1-3 六方晶窒化ホウ素(Hexagonal boron nitride: h-BN).....	4
1-4 TIM の高熱伝導化.....	6
1-5 フィラー配向制御手法.....	8
1-6 ハイブリッド材料における電場配向制御の研究動向.....	10
1-7 本論文の目的と構成.....	12
第2章 ミクロ構造制御基板への毛細管力による フィラー構造制御手法.....	14
2-1 本章の目的.....	14
2-2 ミクロ構造を利用したフィラー配向.....	14
2-2-1 実験方法・条件	14
1-2-2-1 評価方法.....	17
2-2-2 実験結果	17
2-2-2-1 毛細管力を活かしたフィラー充填および配向状態の観察.....	17
2-3 超音波によるミクロ構造内部へのフィラー充填量向上.....	19
2-3-1 実験方法・条件	19
1-3-2-1 評価方法.....	20
2-3-2 実験結果	21
2-3-2-1 ミクロ構造内部へのフィラー充填状態の観察.....	21
2-3-2-2 XRD による配向度評価	24

2-4	まとめ	26
第3章	スイッチング電界を利用した 柱状構造凝集体の創製と構造解析	27
3-1	本章の目的	27
3-2	実験方法	27
3-2-1	評価方法	29
3-3	実験結果	29
3-3-1	BN 配向状態の観察	29
3-3-2	電気泳動状態の観察	31
3-3-3	有機マトリックスの粘度によるフィラー構造と熱拡散率の変化	32
3-3-4	充填量による熱拡散率の変化	34
3-3-5	マイクロフォーカス X 線 CT による内部 3 次元微細構造観察	36
3-4	まとめ	41
第4章	マイクロ構造制御電極による 柱状構造凝集体の組織制御	43
4-1	本章の目的	43
4-2	電極近傍の電界シミュレーションおよび創成される 構造体予測	43
4-3	実験方法	45
4-3-1	評価方法	47
4-4	実験結果	47
4-4-1	マイクロフォーカス X 線 CT による複合体内部構造の観察	47
4-5	柱状構造を構成する BN フィラーの配向度解析	50
4-6	スイッチング条件と熱伝導率の関係	55

4-7	柱構造制御による熱伝導率への影響.....	57
4-8	微小領域の熱特性.....	60
4-9	まとめ.....	63
第5章	総括.....	65
参考文献	68
付録	71
業績一覧	77
謝辞	80

第1章 緒言

1-1 サーマルマネジメント

電子デバイスおよびパワーデバイスの高性能化、高集積化に伴い、それぞれの素子における単位面積当たりの発熱量が急激に増大している。一般に、電子デバイスは様々な材料から構成されているため、温度が上昇するとそれぞれの材料の持つ熱膨張係数の違いから熱応力が発生し、破壊が起こりやすくなる。したがって、電子デバイスのさらなる高性能化を進める上で、素子からの効率良い放熱技術(サーマルマネジメント)の確立が必須である。

中央演算処理装置(CPU)や大規模集積回路(LSI)などの発熱体からの放熱には、ヒートシンクやヒートスプレッダに代表される金属製放熱部材が用いられる。また、発熱体と金属製放熱部材の接触界面では、互いの微細な表面形状に起因した熱伝導性の極めて低い空気の層が存在してしまうため、両者の間には空気の層を埋めるために放熱材料(Thermal interface material: TIM)が用いられる(Fig. 1.1)。TIMには優れた柔軟性(密着性)が求められるため高分子材料が用いられるが、一般に高分子の熱伝導率は金属製放熱部材の熱伝導率に比べて非常に低く、放熱のボトルネックになってしまう。そのため、高分子中に高熱伝導率な無機材料をフィラーとして充填することにより高熱伝導化された有機・無機ハイブリッド材料がTIMとして用いられている¹⁻³⁾。



Fig. 1.1 Schematic illustration of Thermal management on electrical devices.

1-2 有機・無機ハイブリッド材料

有機材料と無機材料をナノレベルあるいは分子レベルで構造制御した有機・無機ハイブリッド材料の研究が光学材料や力学材料等の多くの分野で行われている⁴⁻⁹⁾。有機・無機ハイブリッド材料は、有機材料と無機材料の双方の特性を兼ね備えることが出来る特徴がある。放熱材料の分野においては、高熱伝導性に加え絶縁性や加工性、軽量化を実現した、TIM(Thermal Interface Materials)が求められており、現在、TIM用途に対しては、有機樹脂に対し各種高熱伝導性無機フィラーを充填した有機・無機ハイブリッド材料が用いられている。有機樹脂および各種高熱伝導性無機フィラーの特徴を Table 1.1 にまとめる。有機樹脂は絶縁性や加工性、軽量化に特に優れた材料であるが、熱伝導性が極めて低い。金属材料は熱伝導性が極めて高いが、樹脂に比べ加工性が悪く、特に絶縁性と軽量性は極めて低い。一方、セラミックス材料は、加工性が劣るもののその他の熱伝導性や絶縁性、軽量性においては十分な特性を有している。電子デバイスをターゲットとした放熱材料の場合、絶縁性を確保することは極めて重要であることから、本論文では樹脂材料とセラミックスフィラーによる有機・無機ハイブリッド材料について取り扱う。

Table 1.1 Each material of the various properties required for the TIM.

Property	Polymer	Metals	Ceramics	Polymer/ceramics hybrid
Thermal conductivity	×	◎	○	○
Electrical insulation	◎	×	○	◎
Workability	◎	△	×	○
Light weight	◎	×	△	○

これらハイブリッド材料の中でも、特に TIM のように熱伝導率が高いが、電気伝導性は低いという相反する特性を同時に付与させる材料を創成することは難しいとされていた。本研究においては、この相反する特性を同時に発現させた材料を超ハイブリッド材料と称し、単にポリマーとセラミックスファイラーを配合させるだけでなく、この内部構造を高度に制御することで、このような超ハイブリッド材料を実現するためのプロセス開発を行っている。

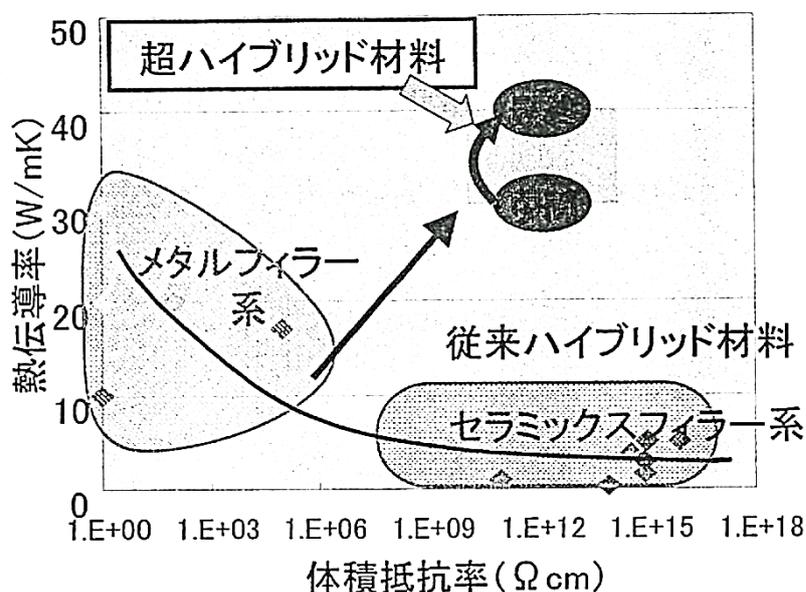


Fig. 1.2 Target characteristic of super hybrid material that achieves the contradictory functions.

1-3 六方晶窒化ホウ素(Hexagonal boron nitride: h-BN)

本論文ではフィラー材料として六方晶窒化ホウ素を扱うためその説明を取り上げる。

窒化ホウ素(boron nitride: BN)はホウ素(B)と窒素(N)から成る、天然には存在しない化合物である。結晶構造は、主に常圧相の六方晶系(hexagonal BN: h-BN)と高圧相の立方晶系(cubic BN: c-BN)が存在し、その他にも c-BN が h-BN に戻る過程で生成される菱面体晶系(rhombohedral BN: r-BN)や、低温または気相法で合成されやすい乱層構造(turbostratic BN: t-BN)、爆薬等による瞬間的な高温高圧状態で生成されるウルツ鉱型(wurtzite BN: w-BN)が存在する。

h-BN は、原子がしっかりと組み合った六角網面が広い間隔で重なったグラファイトのような層状構造をもつ材料であり、各層が弱いファンデアワールス力で結合しているために、滑りによる変形を生じやすいという特徴をもつ。Fig. 1.3 に、h-BN の結晶構造を示す。h-BN は面方向に窒素とホウ素が交互に共有結合してできた六員環が多数結合した二次元構造体(Fig. 1.3(a, b))が交互に積層された層状構造(Fig. 1.3(c))を持つ。各層の結合は弱いファンデアワールス力によるため、滑りによる変形を受けやすく、h-BN は非常に潤滑性に優れた材料である。また、網面の共有結合性が高く、格子振動による熱伝導率が高いため、電気絶縁体の中では極めて高い熱伝導率を持つ。しかしながら、h-BN は熱伝導率に異方性を有しており、a 軸方向に約 600 W/mK、c 軸方向に約 3 W/mK である¹⁰⁻¹²⁾。一方、熱膨張率は低く、Al₂O₃ の約 10 分の 1 である。このように高熱伝導率で低熱膨張率であるため、h-BN はセラミックス中で最高の 1500 °C という耐熱衝撃性を示すことが知られている。これらの特性から、h-BN は代表的な TIM の無機フィラーとして用いられている。

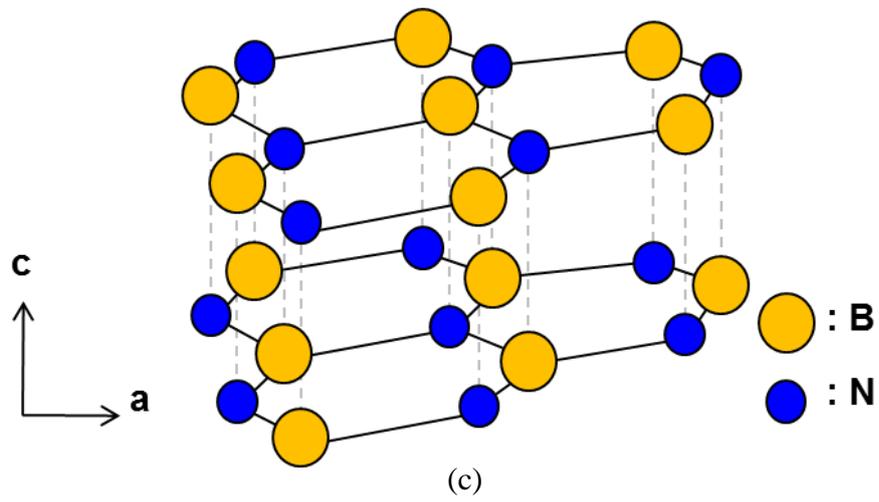
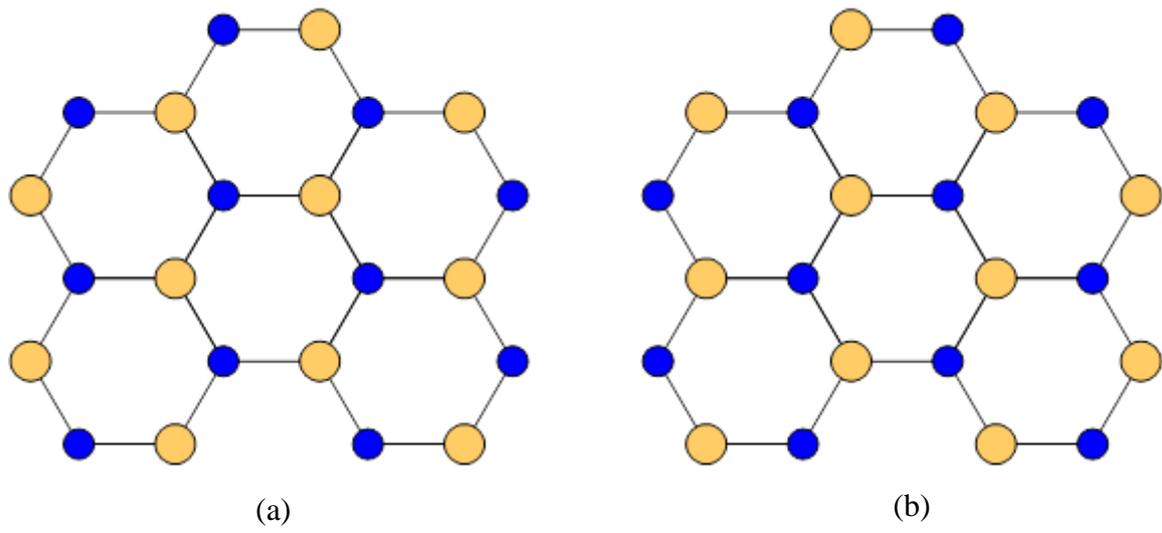


Fig. 1.3 Crystal structure of hexagonal boron nitride.

1-4 TIM の高熱伝導化

TIM の熱伝導率は無機フィラーの充填量に大きく影響される。特に充填量がある閾値を超えると急激に熱伝導率が上昇する。この現象は、フィラー同士が接触し連続体を形成することから生じると考えられており、この閾値をパーコレーション濃度と呼ぶ¹³⁾。TIM の高熱伝導化を行うためには、無機フィラーをパーコレーションさせることが必要であり、その現象による熱伝導率の影響を予測する様々な理論式が提唱されている。

Maxwell は多数の小さな球が十分大きな立方体中に互いに十分離れて存在するモデルにより球の内部や周辺の温度分布を解いて、次の式を導いた¹⁴⁾。

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{2\lambda_m + \lambda_f - 2(\lambda_m - \lambda_f)V_f}{2\lambda_m + \lambda_f + (\lambda_m - \lambda_f)V_f} \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_c, \lambda_m, \lambda_f$ はそれぞれ複合材料、無機フィラー、有機マトリックスの熱伝導率、 V_f は無機フィラーの体積分率である。Maxwell の理論ではフィラーやマトリックスに異方性がなく、それらの界面に熱抵抗がないことが仮定されている。そのため、フィラーの充填量が少ない場合 ($V_f < 0.2$) は実測値と理論値はほぼ一致するが、充填量がパーコレーション濃度に近づきフィラー同士が接触し始めると理論値は実測値よりも低い値となる。そのため、Bruggeman は粒子間相互作用を平均場近似によって取り入れることで Maxwell の式を拡張し、次の式を導いた¹⁵⁾。

$$1 - V_f = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3} \quad (2)$$

以上の理論式ではフィラー形状は球状と制限されているが、繊維状や楕円体など任意形状を有するフィラーを用いた場合のために、形状、分散・配向状態などの因子を係数として導入した様々な予測式が提案、検討されている¹⁶⁻²¹⁾。特に、本論文で扱うような配向した板状フィラーを用いた複合材料の熱伝導率について、その配向方向による予測式は若島により次のように提案されている²²⁾。

$$\lambda_c = \frac{V_f(\lambda_f - \lambda_m)\lambda_m}{(\lambda_f - \lambda_m)(1 - V_f)S + \lambda_m} + \lambda_m \quad (3)$$

$$S_1 = \frac{x[\cos^{-1}x - x(1-x^2)^{1/2}]}{2(1-x^2)^{3/2}} \quad (4)$$

$$S_2 = 1 - 2S_1 \quad (5)$$

ここで、 x はフィラーのアスペクト比の逆数($x = c/a$)である。 S_1 はフィラーが熱伝導方向に配向(膜面に対し垂直配向)した場合の係数であり、一方、 S_2 は膜面に平行配向した場合の係数である。

実際に Bruggeman の式および若島の式より得られた熱伝導率の予測結果を Fig. 1.4 に示す。式(2)~(5)に、 $\lambda_m = 0.2 \text{ W/mK}$ 、 $\lambda_f = 150 \text{ W/mK}$ 、 $x = 1/40$ を用いた。Fig. 1.4 の結果より、有機・無機ハイブリッド材料の熱伝導率において、板状フィラーを熱伝導と同じ方向へ配向させることが飛躍的な熱伝導率の向上に寄与することが確認できる。また、球形フィラーを用いた場合と比べ、低いフィラー充填量でも高熱伝導化が可能ながわかる。

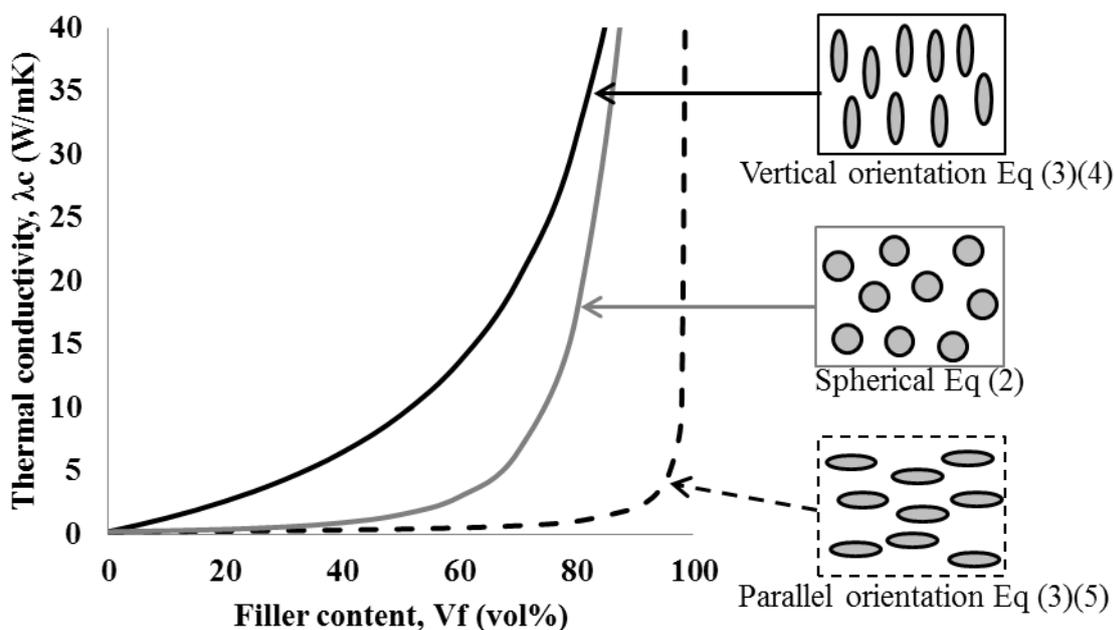


Fig. 1.4 Theoretical analysis of thermal conductivity.

1-5 フィラー配向制御手法

TIM を高熱伝導化するためには高分子中で無機フィラーを任意に配向制御する必要がある。代表的な粒子配向手法として、剪断応力²³⁾および磁場^{24,25)}、電場^{26,27)}を用いた手法が知られている。

剪断応力を利用した手法は、有機・無機ハイブリッド材料のシート成型時に繊維状や板状などの異形状を持つフィラーを膜面平行方向に一様に配向させることが可能である。しかしながら、フィラーの配向制御は膜面平行方向に限られてしまう。本論文で扱う六方晶窒化ホウ素のように板状フィラーの面内方向へ高い熱伝導率を持つフィラーの場合、放熱方向に対し垂直方向の熱伝導が向上してしまい、効果的な放熱性能を発揮できない。この問題を解決するため、現在では、作製した複数のシートを積層し垂直に切断することで、放熱方向にフィラーが配向したTIMが作製されている。しかしながら、シートの積層界面が熱抵抗の要因になってしまう問題を持っている。

磁場配向手法は、フィラー自身の持つ磁化率の異方性により磁場の向きにフィラーを配向させる手法である。外場により非接触で、フィラー自身に直接作用できるため、任意の方向にフィラーを配向させることが可能である。近年では超電導磁石の発達により10Tを超える強磁場が容易に利用できようになり、常磁性体や反磁性体などの弱磁性材料においても適用が可能となっている。磁場中のフィラーの配向に作用する磁気トルク T は以下の式で表される²⁸⁾。

$$T = -\frac{V_f}{2}\mu_0\Delta\chi H^2\sin 2\theta \quad (6)$$

ここで、 V_f はフィラーの体積分率、 μ_0 は真空の透磁率、 $\Delta\chi$ は異方性磁化率、 H は磁場強度、 θ は磁場と磁化容易軸のなす角度である。磁場中のフィラーは、磁気トルクにより最終的に磁場と磁化容易軸が平行となるよう配向する。

電場配向手法は、分極率の異方性により電場方向にフィラーを配向させる手法であり、磁場配向と同様に容易に任意の配向性を付与すること

が可能である。電場中のファイラーに作用する配向トルク T は以下の式で表される。

$$T = \frac{V_f}{2} \varepsilon_0 \left(\frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_m)^2}{\varepsilon_f} \right) E^2 \sin 2\theta \quad (7)$$

ここで、 $\varepsilon_0, \varepsilon_m, \varepsilon_f$ はそれぞれ真空、マトリックス、ファイラーの誘電率、 E は電界強度である。ファイラーとマトリックスの誘電率の差が大きいほど大きな配向トルクを得ることが確認できる。また、電界強度は印加電圧を上昇するだけで容易に大きくすることができ、電界強度はトルクに 2 乗で効くため、配向に大きな効果をもたらすと期待できる。

実際に磁場または電場によるファイラーの配向トルクを本論文で取り扱う材料系(マトリックス: polysiloxane, ファイラー: BN, $V_f = 0.5, \Delta x = -0.48 \times 10^{-6} \text{ emu/g}, H = 20 \text{ T}, \varepsilon_m = 2.8, \varepsilon_f = 2.2, E = 21 \text{ kV/mm}$)において試算すると、それぞれ磁場配向トルクは $0.3 \sin 2\theta \text{ N}\cdot\text{m}$ 、電場配向トルクは $16.0 \sin 2\theta \text{ N}\cdot\text{m}$ となり、電場を利用することでより効果的に配向制御できることが期待される。また、電場中ではファイラーをその帯電状態から電気泳動によりマトリックス中を平行移動させることが出来ることから、より複雑な構造制御を行うことができると期待される。

1-6 ハイブリッド材料における電場配向制御の研究動向

ハイブリッド材料において、その特性を向上させるために、従来は機能性フィラーをより多く充填する手段が取られてきた。特に TIM の開発においては、銀などの金属フィラーの 50vol%以上もの高充填がなされてきたが、それに伴ってハイブリッド材料の絶縁性や加工性が損なわれるだけでなく、熱伝導率が 1-5W/mK 程度と期待されうるほどの向上が実現できていなかった²⁹⁻³²⁾。そこで現在は、カーボンナノチューブなどの高アスペクト比な異方性フィラーを配向させることによって、ハイブリッド材料の特性向上が図られている。前項の通り、そのような構造は電界を印加することにより制御可能である。

これまでも多くの研究者によって、様々な材料系において研究が行われている。例えば、カーボンナノチューブ³³⁻³⁵⁾やカーボンファイバー²⁶⁾、ナノダイヤモンド³⁶⁾、BN³⁷⁻³⁹⁾などを用いた電場による構造制御について研究が行われている。

特に本論文で取り扱う BN については Cho らにより多くの報告がなされており、DC 電場を印加することによって、シリコン樹脂中の BN が電界方向に a 軸を平行に配向すること³⁸⁾(Fig. 1.5)、その配向フィラーが電気泳動の効果で次第にプラス極側へ堆積(Fig. 1.6 a-c)し一部が直線状に連なった構造(Linear assemblies of BN nanosheets: LABNs)を形成すること(Fig. 1.6 c)、さらに、そのフィラー構造は電界の極性を 2h おきに切り替えながら 16h 電界を印加し続けることで Fig. 1.6 (d)のように膜の表から裏まで貫通する柱構造に成長させられることが報告されている^{37,39)}。また、このような柱構造により熱伝導率が有意義に向上することが示唆されている。上記の柱構造は、カーボンナノチューブなどの他の材料においても、BN に比べ細いフィラメント状の構造であるものの、電場を用いて多数報告されている³³⁻³⁶⁾。しかしながら、その柱構造の間隔、配置、太さなどを人為的かつ簡便に制御する手法は確立されていない。また、その構造による熱伝導率の向上について、その要因は配向性やフィラー同士の接触のためなど推察されていたものの、明確に示されておらず、詳細なハイブリッド材料の内部構造解析により、それを見出すことが必要である。

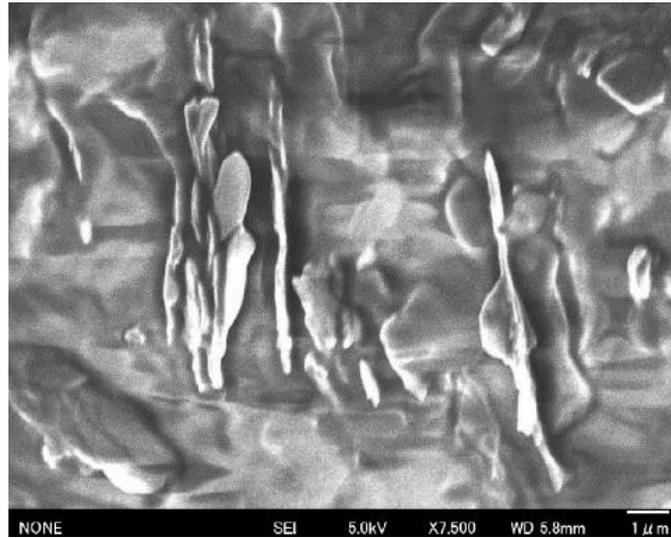


Fig. 1.5 SEM micrograph of BN nanosheets and polysiloxane matrix³⁸).

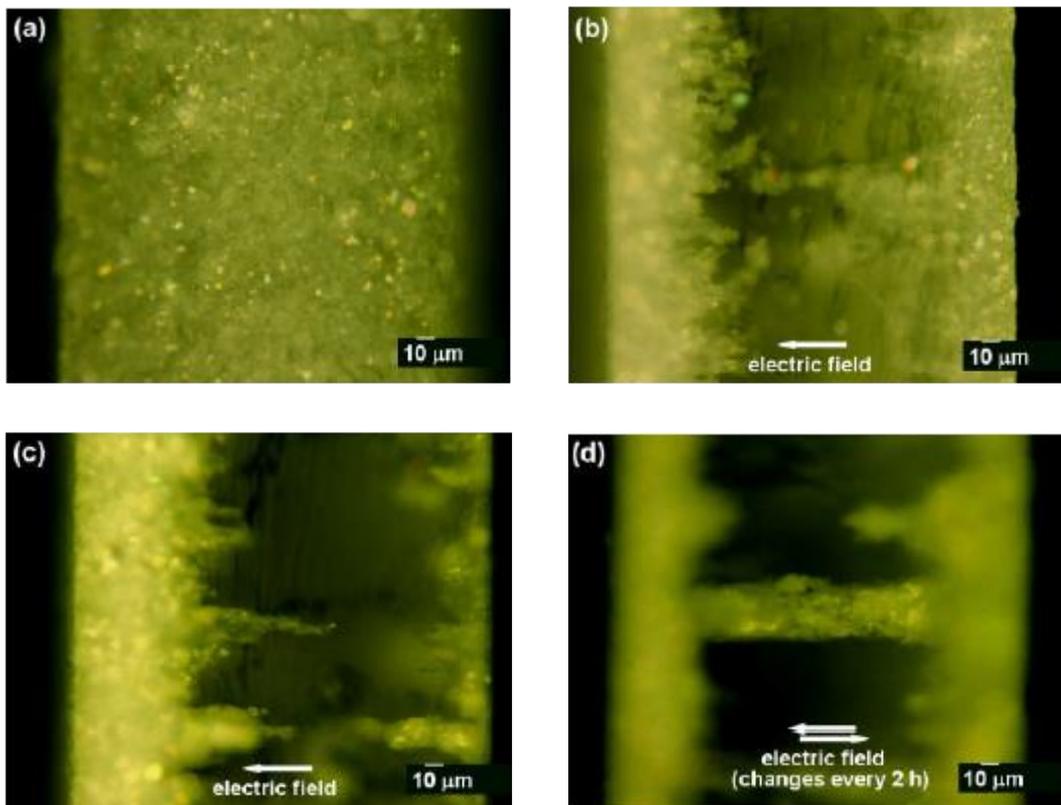


Fig. 1.6 Cross-sectional view of polysiloxane/BN nanosheets composite film³⁷.
Electric field application: (a) 0h, (b) 10min, (c) 16h and (d) 16h with polarity change.

1-7 本論文の目的と構成

本論文は全5章から構成される。第1章においては、「緒言」として近年のサーマルマネージメント材料の材料設計指針、ならびに研究動向について述べるとともに、本論文において重要となる基礎的な事象ならびに材料について説明を与えた。

第2章においては、「マイクロ構造制御基板への毛細管力を活かしたフィルター構造制御手法」として、マイクロレベルの構造を活かした異方性フィルターの整列や、剪断力、毛細管現象を活かしたフィルターの配向制御手法について開発を行った。

第3章においては、「スイッチング電界を利用した柱状構造凝集体の創製と構造解析」として、正負スイッチング直流電場印加という特殊な手法を用いることで、有機・無機ハイブリッド材料中に無機物凝集体からなる柱状構造体を明瞭に形成し、それに対し、マイクロフォーカス X 線 CT スキャンという三次元マイクロ微細構造解析手法を適用し、本手法の優位性を明らかにした。

第4章においては、「マイクロ構造制御電極による柱状構造凝集体の組織制御」として、3章で得られた BN 凝集体からなる柱状構造体というユニークな構造を更に高度に制御すること、特に、柱の間隔、配置、太さなどを人工的に、かつ簡便に制御することを目的とし、マイクロレベルで電界集中を引き起こすためのマイクロ構造を付与した電極によって、これを実現した。更に、AFM の先端にヒーターを組み込んだ局所領域熱伝導解析法により本材料の局所的な熱伝導率を解析し、電場配向により形成された特異なマイクロ柱状構造に起因した熱伝導パスの形成がなされていることを実証した。

第5章においては、「総括」として本研究の成果を取りまとめ、スイッチング直流電場およびマイクロ構造制御電極というコンセプトにより、

比較的安価に有機・無機ハイブリッド材料中の 3 次元マイクロ微細構造を巧妙に制御出来る事を提案し、これを構造解析および局所領域の熱伝導解析など多角的な手法で実証した。

本研究の目的は、これまでに取り組まれてきた有機・無機ハイブリッド材料中のフィラーの配向制御という機能改善コンセプトを更に一步推し進め、より高度な三次元マイクロ構造制御手法を提案する。また、熱伝導を向上させる為には単純にフィラーの配向制御を行うのみならず、それぞれのフィラーを連結させ、更に膜面の表から裏まで貫通させるという柱状構造体の形成が有効であるというマテリアルデザインを提唱し、具現化するとともに、熱伝導解析を通じてその仮説の正しさを実証する。また、デジタルマイクロスコープ、SEM および X 線回折などの既存の有機・無機ハイブリッド材料の構造解析手法に加え、マイクロフォーカス X 線 CT スキャン法をハイブリッド材料へ適用し、三次元マイクロ領域の構造解析における同手法の優位性を明らかにする。

以上に基づき、相反する二つ以上の機能を同時に満たす事の出来る超ハイブリッド材料とも言うべき材料創成における新たな材料設計手法ならびにそのプロセスを提案、実証することを通じて、ハイブリッド材料の新たな可能性を探索することを研究の目的とした。

第2章 ミクロ構造制御基板への毛細管力による

フィラー構造制御手法

2-1 本章の目的

TIM(Thermal interface material)の熱伝導率を向上させるためには樹脂マトリックス中のフィラーの配向状態を制御する手法の確立が必要不可欠である。本章では、ミクロ構造制御基板を用いたフィラー配向制御手法を提案し、その配向状態を検討する。

2-2 ミクロ構造を利用したフィラー配向

2-2-1 実験方法・条件

Fig. 2.1 にミクロ構造制御基板を用いたフィラー配向制御手法の実験概略図、Table 2.1 に実験条件を示す。ミクロ構造として Fig. 2.2 に示す電子ビームリソグラフィにより微細加工された Si ミクロ構造板(協同インターナショナル社製)、フィラーとして Fig. 2.3 に示す六方晶窒化ホウ素(hexagonal Boron Nitride: BN)(電気化学工業社製、HGP グレード)を用いた。Si ミクロ構造板の表面には Line&Space、Dot、Hole の各パターンが 1、5、10、50 μm のそれぞれの大きさを持って存在している。BN はシート形状を有しており、その平均粒径は $D_{50}=5\mu\text{m}$ である。また、膜厚方向にはシートが複数枚重なった構造をしており、100~200nm 程度である。この BN に対してボールミル処理を行うことでシートの剥離を行い、膜厚の異なる 50~100nm、10~30nm の BN を用意した。

実験手順は、メタノールに BN を 10wt% 分散させた混合溶液を調製し、それをミクロ構造へ滴下することでミクロ構造内部に充填された BN を得るというものである。メタノールを大気乾燥させた後にミクロ構造内部に充填された BN の状態を観察した。

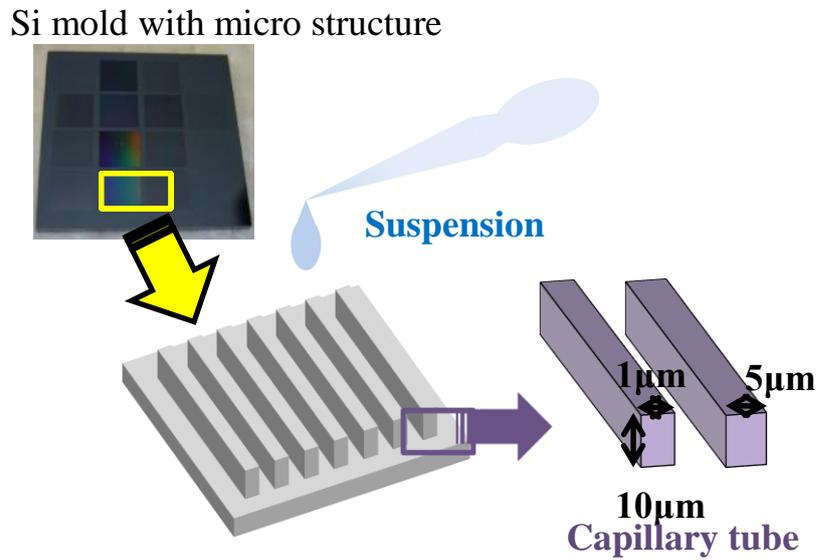


Fig. 2.1 Schematic illustration of experiment.

Table 2.1 experimental condition.

Micro-structure	Line&Space
Width	1, 5 μm
Depth	10 μm
Suspension	BN + Methanol
Concentration	10 wt%
Boron Nitride	
Diameter (D_{50})	5.0 μm
Thickness	100~200, 50~100, 10~30 nm

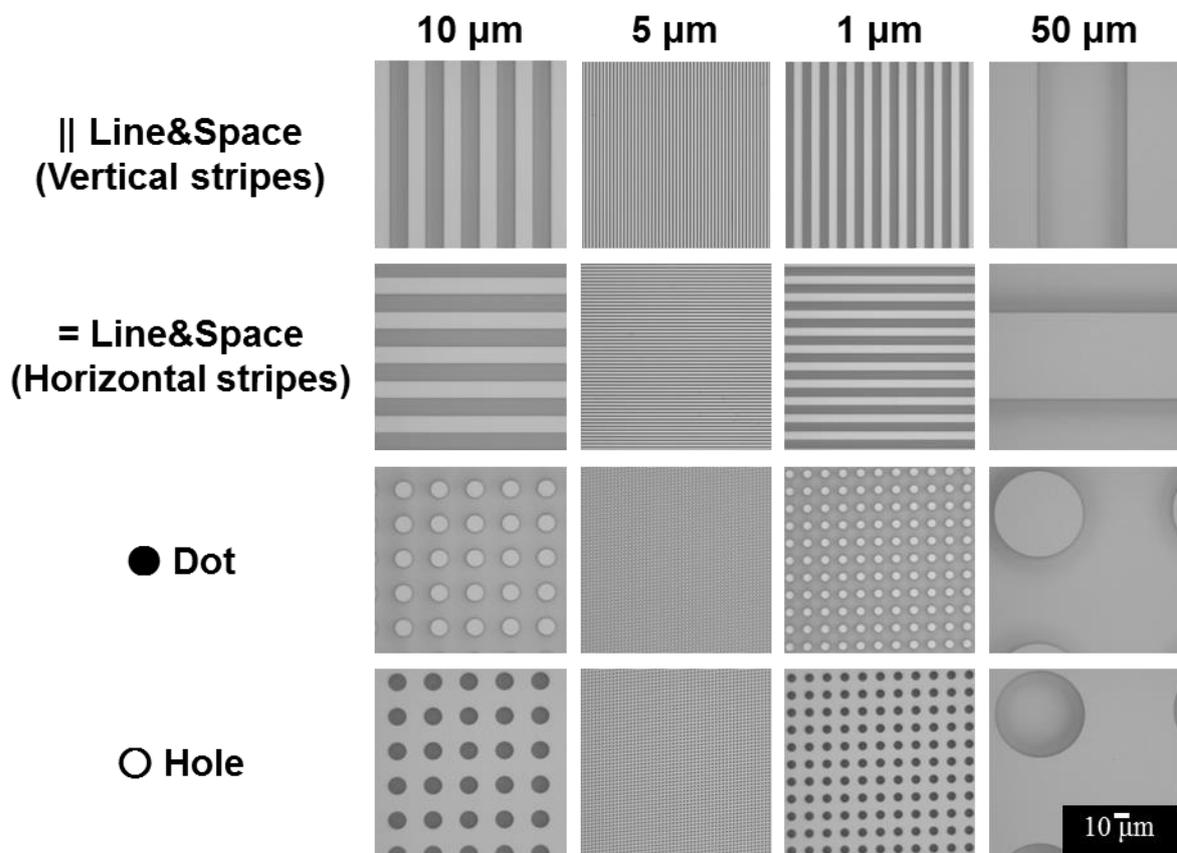


Fig. 2.2 Micro structure of Si mold fabricated by electron beam lithography.

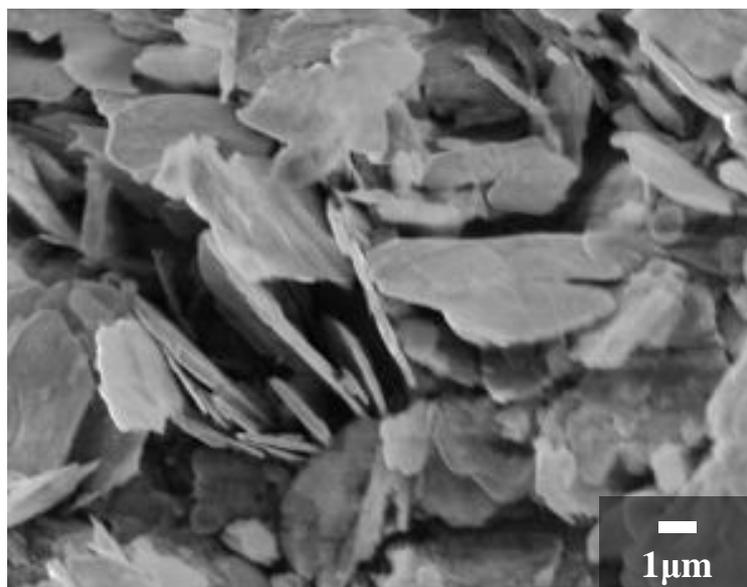


Fig. 2.3 SEM photograph of Hexagonal boron nitride.

1-2-2-1 評価方法

マイクロ構造内に充填された BN 粒子の様子を観察するために走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)(日本電子製, JSM-6700F)を用いた。観察条件は、加速電圧 10 kV、作動距離 8 mm である。

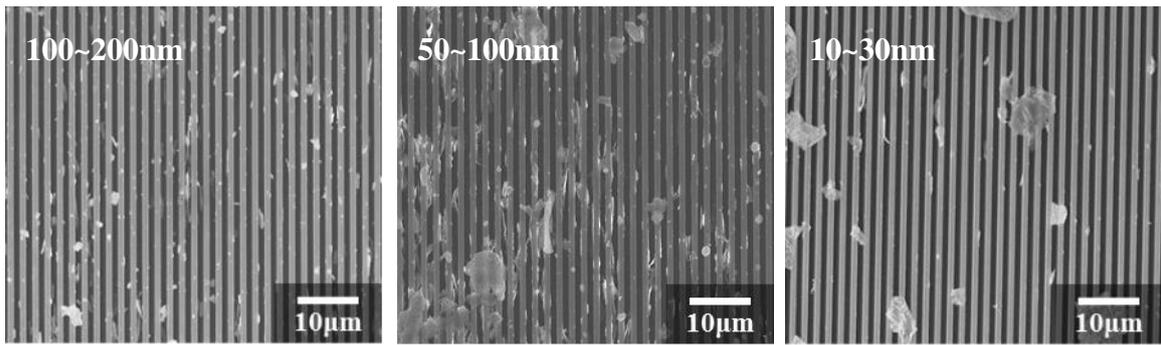
2-2-2 実験結果

2-2-2-1 毛細管力を活かしたフィラー充填および配向状態の観察

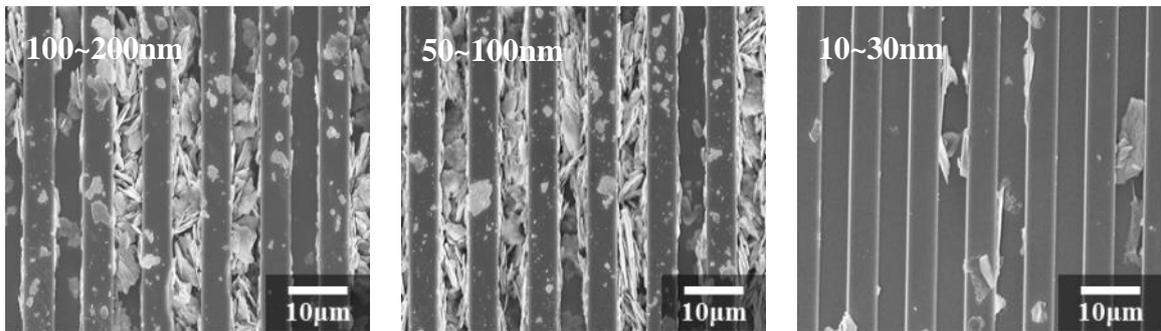
Line&Space 構造内部に充填された BN の充填状態を SEM により観察した。パターン幅 1 μm および 5 μm の Line&Space に対し、100~200nm、50~100nm、10~30nm の 3 種類の膜厚を有する BN を剪断力により充填させた試料の SEM 観察結果を Fig. 2.4 に示す。

まず、パターン幅 1 μm (Fig. 2.4(a))の場合、いずれの BN の膜厚においても Line&Space 構造内部への侵入する BN 粒子が少ないことが確認できる。

一方、パターン幅 5 μm (Fig. 2.4(b))の場合、BN の膜厚 100~200nm、50~100nm において明らかにパターン内部への充填量が増加していることが確認できる。しかしながら、パターン内への BN の充填量が不十分なため、それぞれの BN が様々な方向を向いてしまっていることも確認でき、BN の一軸配向を実現するためにはパターン内への BN の充填量をさらに増加させなくてはならないと考えられる。



(a) 1 μm



(b) 5 μm

Fig. 2.4 SEM micrographs of BN in Line&Space structure.

2-3 超音波によるマイクロ構造内部へのフィラー充填量向上

毛細管力および剪断力を利用したマイクロ構造への BN 粒子の充填では充填量が不十分であったため、一軸配向性を実現することができなかった。さらなるパターン内部への BN の充填量を増加させる手法として超音波による振動を用いる手法を試みた。

2-3-1 実験方法・条件

Fig. 2.5 に超音波によるマイクロ構造内部へのフィラー充填の実験模式図、Table 2.2 に実験条件を示す。メタノールに BN を 10wt% 混合し、その混合溶液をガラス容器に入れ、その中にマイクロ構造金型を設置する。剪断力により BN コロイド溶液がパターン内に侵入する。そこに超音波を溶液が完全に乾燥するまで照射し続けることで、パターン内に BN をさらに充填する。使用する超音波槽は KAIJO 社製の MID SONIC 600 である。実験に使用する超音波出力は 0, 50, 100 mV の 3 種類であり、その音圧の下 30 min 超音波照射を行った。超音波照射が終了するとメタノールは完全に乾燥した状態である。

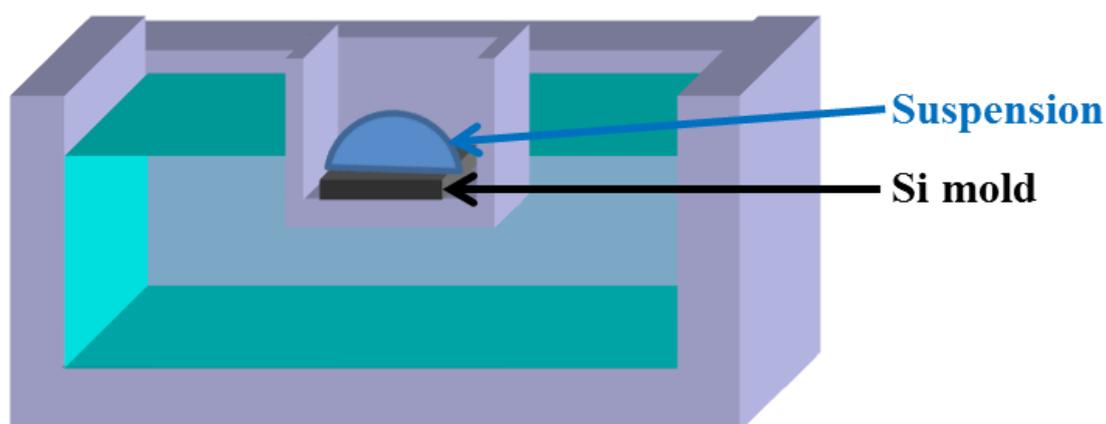


Fig. 2.5 schematic illustration of experiment.

Table 2.2 Experimental condition.

Trench	Dot, Hole, Line
Width	1 μm, 5 μm
Depth	10 μm
Suspension	BN + Methanol
Concentration	10 wt%
Boron Nitride	
Diameter (D_{50})	5.0 μm
Thickness	50~100 nm
Ultrasonic	
Power	50, 100 mV
Frequency	200 kHz
Time	30 min

1-3-2-1 評価方法

マイクロ構造内部に充填された BN 粒子の様子を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)(日本電子製、JSM-6700F)により観察した。観察条件は、加速電圧 10 kV、作動距離 8 mm である。

また、マイクロ構造内部に充填された BN 粒子の配向状態を検討するために、X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)(理学社製、RINT-2500PC)による相同定を行った。

2-3-2 実験結果

2-3-2-1 ミクロ構造内部へのフィラー充填状態の観察

ミクロ構造内の BN の充填状態を確認するために BN 充填後のミクロ構造表面の SEM 観察を行った。Fig.2.6-2.11 に各超音波出力におけるそれぞれのミクロ構造への BN の充填状態を示す。それぞれの形状のミクロ構造において超音波照射を行うことでミクロ構造内部に充填される BN の量が増加していることが確認できる。

Fig. 2.6 は各超音波出力において Line&Space1 μm のミクロ構造を用いた結果である。ミクロ構造内の BN の大部分は垂直配向していることが確認できる。これは BN の平均粒径に対しミクロ構造の幅が十分に小さいため、垂直配向した状態の BN しかミクロ構造内に存在できないためである。

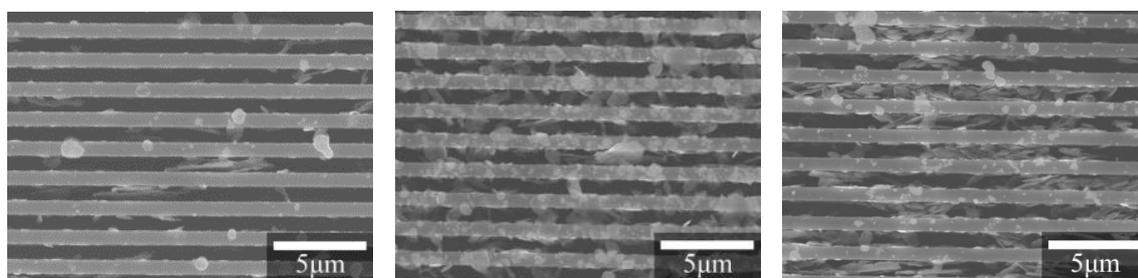
Fig. 2.7 は各超音波出力において Line&Space 5 μm のミクロ構造を用いた結果である。Line&Space1 μm (Fig. 2.6) に比べミクロ構造の幅が広いいため、よりフィラー充填量を増やすことが可能である。しかし、ミクロ構造の幅と BN の平均粒径がほぼ同等であるため様々な配向性の BN が存在してしまっている。

Fig. 2.8 は各超音波出力において Dot1 μm のミクロ構造を用いた結果である。Line&Space1 μm (Fig. 2.6) と同様にミクロ構造の幅が BN の平均粒径に対し十分に小さいため、垂直配向した状態の BN がほとんどである。その上、Line&Space に比べ配向性に自由度が高いため、本実験最大の充填量となっていることが確認できる。

Fig. 2.9 は各超音波出力において Dot5 μm のマイク構造を用いた結果である。Line&Space5 μm (Fig. 2.7) と同様にミクロ構造の幅と BN の平均粒径がほぼ同じであるため、様々な配向性の BN が確認できる。

Fig. 2.10 は各超音波出力において Hole1 μm のミクロ構造を用いた結果である。パターン幅が平均粒径に対し小さく、大部分の BN はミクロ構造内に侵入することができず、充填量が少ないことが確認できる。

Fig. 2.11 は各超音波出力において Hole $5\mu\text{m}$ のマイクロ構造を用いた結果である。マイクロ構造の幅と平均粒径がほぼ同等であるため様々な配向性の BN が確認できる。

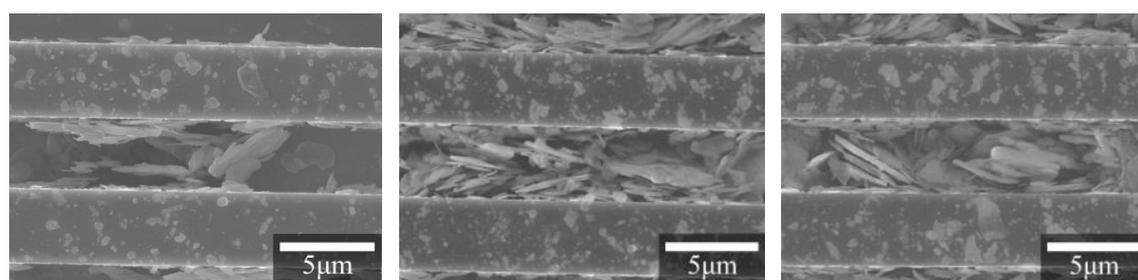


(a)0mV

(b)50mV

(c)100mV

Fig. 2.6 SEM micrographs of BN in micro structure (Line&Space $1\mu\text{m}$).

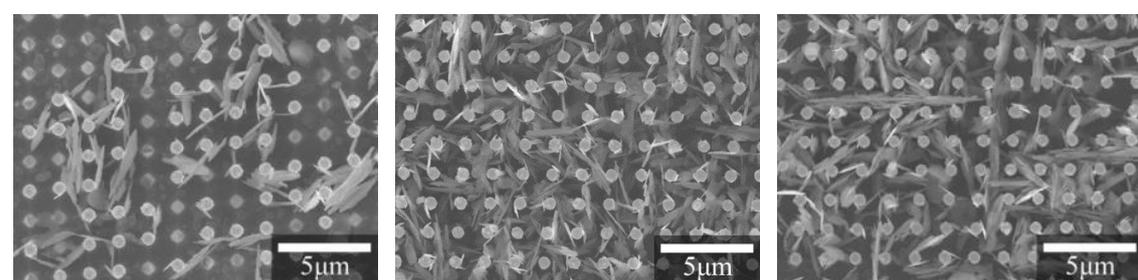


(a)0mV

(b)50mV

(c)100mV

Fig. 2.7 SEM micrographs of BN in micro structure (Line&Space $5\mu\text{m}$).

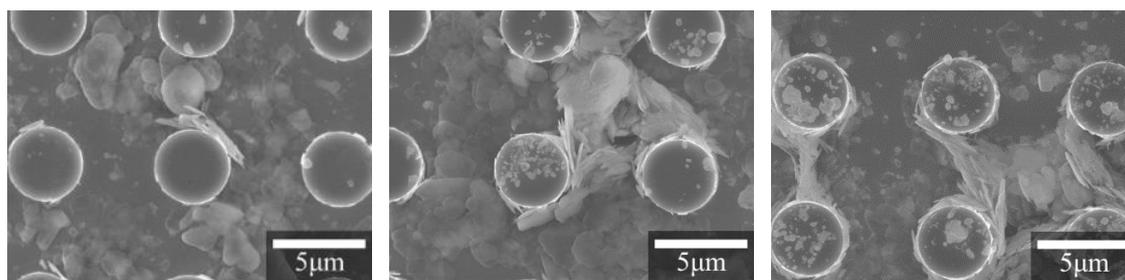


(a)0mV

(b)50mV

(c)100mV

Fig. 2.8 SEM micrographs of BN in micro structure (Dot $1\mu\text{m}$).

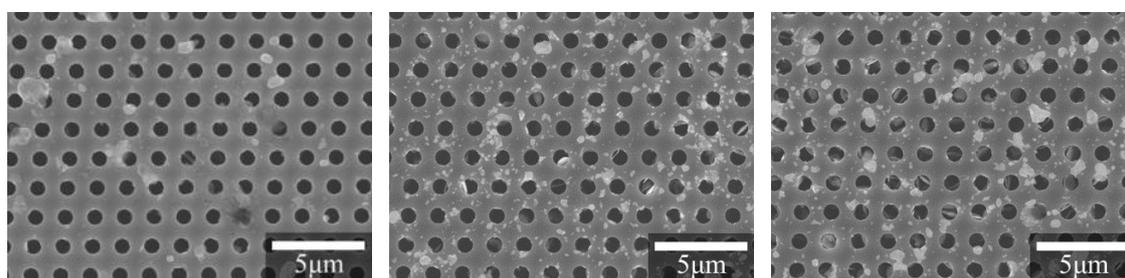


(a)0mV

(b)50mV

(c)100mV

Fig. 2.9 SEM micrographs of BN in micro structure (Dot 5µm).

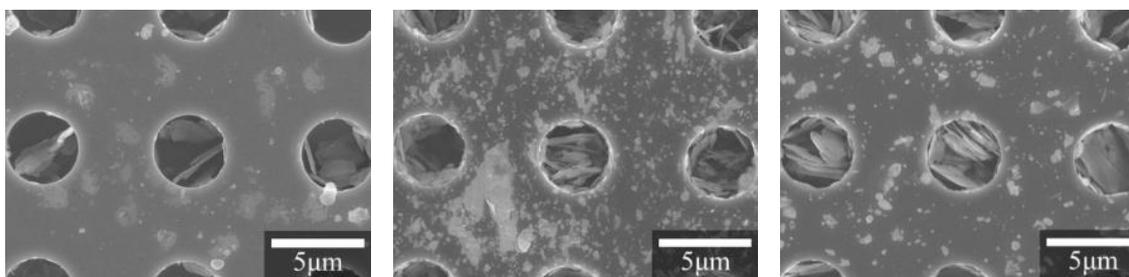


(a)0mV

(b)50mV

(c)100mV

Fig. 2.10 SEM micrographs of BN in micro structure (Hole 1µm).



(a)0mV

(b)50mV

(c)100mV

Fig. 2.11 SEM micrographs of BN in micro structure (Hole 5µm).

2-3-2-2 XRD による配向度評価

各超音波出力で作製された試料における BN の配向度を XRD 相同定結果の強度比から以下のように算出した。

$$\text{Intensity ratio} = \frac{I_{(100)}}{I_{(100)}+I_{(002)}}$$

c-axis(002): $2\theta=26.76$, a-axis(100): $2\theta=41.60$

Fig. 2.12 に Dot1 μm の相同定結果を示す。Si のピークはマイクロ構造金型によるものである。c 軸(002)、a 軸(100)がはっきりと表れておりこの 2 つの強度比より配向度を算出する。Fig. 2.13 にそれぞれの超音波出力およびマイクロ構造による配向度の関係を示す。この配向度はそれぞれ超音波未照射の結果で規格化したものを用いている。いずれのマイクロ構造も超音波を適用することで配向度が向上していることが確認できる。また特に、Dot1 μm の結果がいずれの超音波強度においても最大の配向度を示した。その値は超音波未照射に比べ最大 4.5 倍にも及ぶ配向度向上を表している。

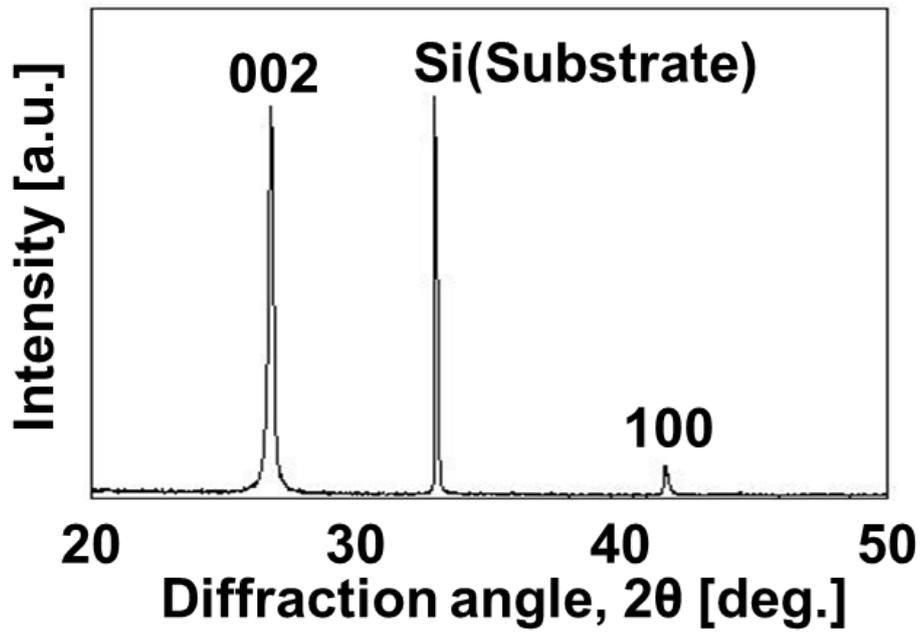


Fig. 2.12 XRD pattern (Dot1 μm).

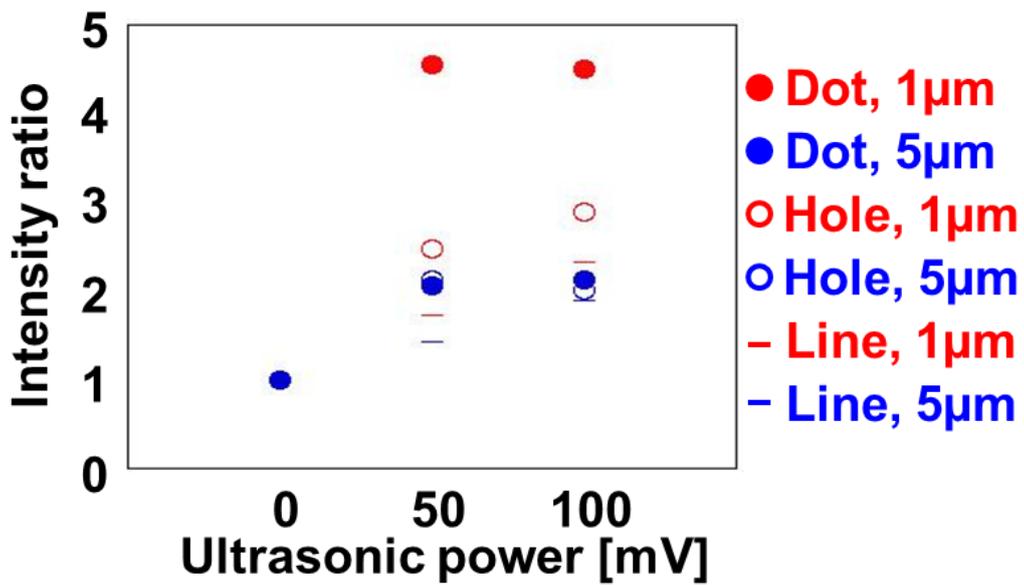


Fig. 2.13 Orientation rate calculated by XRD result.

2-4 まとめ

第 2 章で得られた知見を以下にまとめる。

フィラーの配列制御手法としてマイクロ構造を用いる手法を提案した。本手法は剪断力および超音波の力で BN を微細領域に充填することで配列制御する手法である。この手法は非常に安価で簡便なものとなっていることから産業応用に非常に有利な手法であると考えている。

本手法を適用した結果、各マイクロ構造の形状により任意に BN を配列制御することに成功した。また Dot1 μ m のマイクロ構造において、マイクロ構造内への最大の BN 充填量が実現され、それに伴って本実験上最大の配向度が得られた。その値は超音波未照射に比べ約 4.5 倍の配向性向上を示した。

以上の結果から、マイクロ構造が BN の配列制御に有効に働くことが示唆された。

第3章 スイッチング電界を利用した

柱状構造凝集体の創製と構造解析

3-1 本章の目的

熱伝導率に優れる BN を複合化した有機・無機ハイブリッド材料においては、熱伝導と柔軟性を兼備した特性が期待出来る。しかしながら、実用十分な熱伝導率を得るためには、50~60vol.%以上もの大量の BN を添加する必要があった。これに対して、多くのハイブリッド材料研究者らが BN の熱伝導異方性に着目し、熱伝導の高い a 面が膜面垂直に配向した構造を有する異方的なフィラー配向制御に取り組んでいる。しかしながら、これらの取り組みの多くでは十分な熱伝導が得られるに至っていない。ここに、熱伝導を高める為には、単に BN を配向させるだけでは十分ではなく、1.BN が互いに連結していること、2.その連結構造が膜面の表から裏まで繋がっていることが必要であるということに着想した。本章においては、スイッチング電界というプロセスにより、この 1.2. を同時に達成する事の出来る微細構造制御を可能にしたので以下に記す。

3-2 実験方法

Fig. 3.1 に本実験の概略図を示す。まず、BN と樹脂の混合溶液を作製し、試料膜厚を一定に保つための 1mm のアクリルスペーサーと ITO ガラスで挟みフィルム成型する。次に、ITO ガラスに電源を接続し、試料に高電界を印加する。最後に、試料を硬化させ、剥離する。

Table 3.1 に実験条件を示す。ポリシロキサン樹脂として粘度および硬化開始時間の異なる YE5822(Momentive 社製)、SIM-260 および SIM-360(信越シリコーン社製)、粒子としては六方晶窒化ホウ素(hexagonal

Boron Nitride: BN)(電気化学工業社製、HGP グレード)を用いた。BN はシート形状を有しており、その平均粒径は $D_{50}=5.0\mu\text{m}$ であり、膜厚方向にはシートが複数枚重なっており、100~200nm 程度の膜厚を持つ。粒子の充填量は樹脂に対して 5vol%となるよう調製している。試料に印加する電場は DC、AC、正負スイッチング電場(SWDC、後述する)の 3 種類で、出力は 0~1 kV/cm を 1h である。試料の硬化条件は 60°C 中で 2h である。

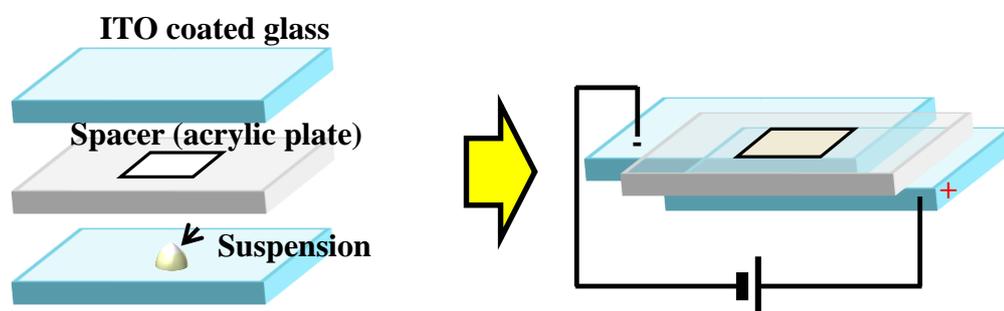


Fig. 3.1 Schematic illustration of BN orientation under DC electric field.

Table 3.1 experimental condition.

樹脂	YE5822	SIM-260	SIM-360
粘度(Pa · s)	1	7	7
硬化開始時間 (hour)	1	24	1.5
粒子	六方晶窒化ホウ素(HGP)		
粒子充填量	5vol%		
印加電圧	DC, AC, SWDC: 0~1kV		
電場印加時間	1h		
樹脂硬化温度	60°C		
樹脂硬化時間	2h		

3-2-1 評価方法

複合体フィルムの断面構造の観察を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)(日本電子製, JSM-6700F)およびデジタルマイクロスコープ(キーエンス社製、)を用いて行った。試料断面は、樹脂の潰れや BN 粒子構造の崩れを防ぐことを目的として、液体窒素により複合体フィルムを冷却・硬化し、それを破壊することで作製した。SEM 観察における観察条件は、加速電圧 10 kV、作動距離 8 mm である。

複合体フィルムの熱拡散率は温度波熱分析(アイフェイズ社製、ai-Phase mobile)により測定された。

また、X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)(理学社製、RINT-2500PC)による相同定により、BN 粒子の配向性を調査した。

3-3 実験結果

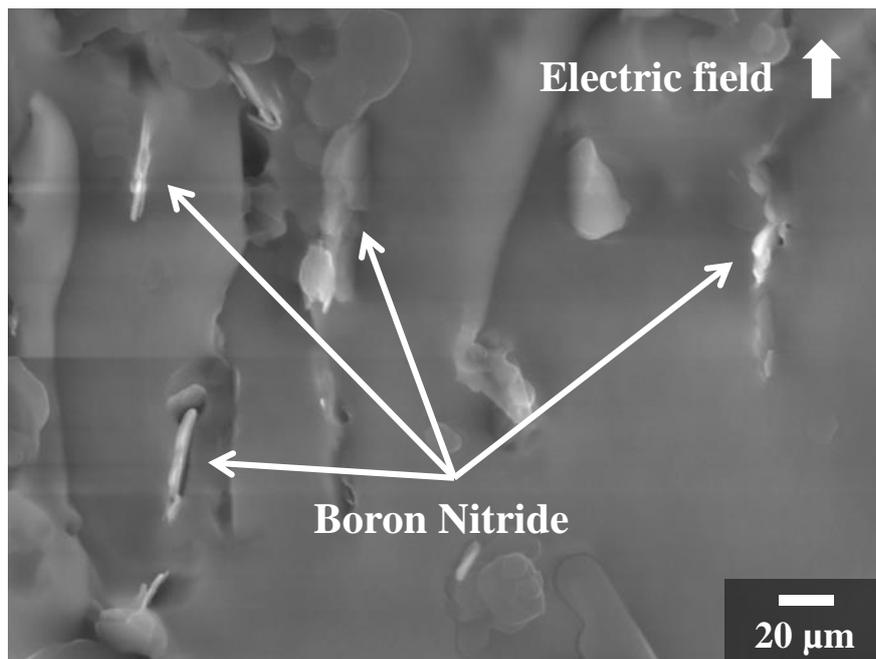
3-3-1 BN 配向状態の観察

作製したハイブリッドフィルム(樹脂:SIM-360 と 5vol%BN による)の断面構造を SEM により観察した。観察視野であるハイブリッドフィルム断面は、断面作製時の樹脂の湾曲やフィラーの抜け落ち等による影響を減少させるために、液体窒素により固化させた状態で破碎することにより作製した。電場を印加していない試料の断面像を Fig. 3.2(a)、電場印加後(DC1kV)の断面像を Fig. 3.2(b)に示す。

Fig. 3.2(a)より、電場を印加しない場合、それぞれの BN は無秩序な方向を向き分散していることが確認できる。一方、Fig. 3.2(b)より、電場を印加した場合、それぞれの BN は印加した電場方向に対して a 軸を平行に配向していることが確認できる。これは第 1 章 5 節で述べたように、電界中で BN に生ずる配向トルクによりポリシロキサンプレポリマー(SIM-360)中で BN が自転し、その状態を保持したままポリシロキサンが硬化したためである。



(a)



(b)

Fig. 3.2 SEM micrographs of BN in polysiloxane(SIM-360).
(a) shows without electric field. (b) shows applied electric field(DC1kV).

3-3-2 電気泳動状態の観察

作製されたハイブリッドフィルム内部の BN の分散状態をデジタルマ
イクロスコープにより観察した。観察試料の作製手法は前項を同様であ
る。電場を印加していない試料の断面像を Fig. 3.3(a)、電場印加後(DC1kV,
1h)の断面像を Fig. 3.3(b)に示す。

Fig. 3.3(a)より、電場を印加しない状態ではポリシロキサン内部で BN
は均一に分散していることが確認できる。一方、Fig. 3.3(b)より、電場を
印加した場合、ポリシロキサン内部で BN がプラス電極側へ集められて
いることが確認できる。これは、BN 端面に存在する -NH₃ 基や-OH 基
などの官能基の影響で BN が負に帯電し、反対の極性を持つ正電極周辺
へ電気泳動したためと考えられる。

また、ポリシロキサン樹脂中の BN に長時間(3h~16h)の電場印加を行
った場合については Cho らにより報告されており、印加時間の増加に従
い BN のプラス極側への偏りがより顕著になると共に、BN がある程度
直線状に連結した構造が形成されることが知られている³⁷⁾。

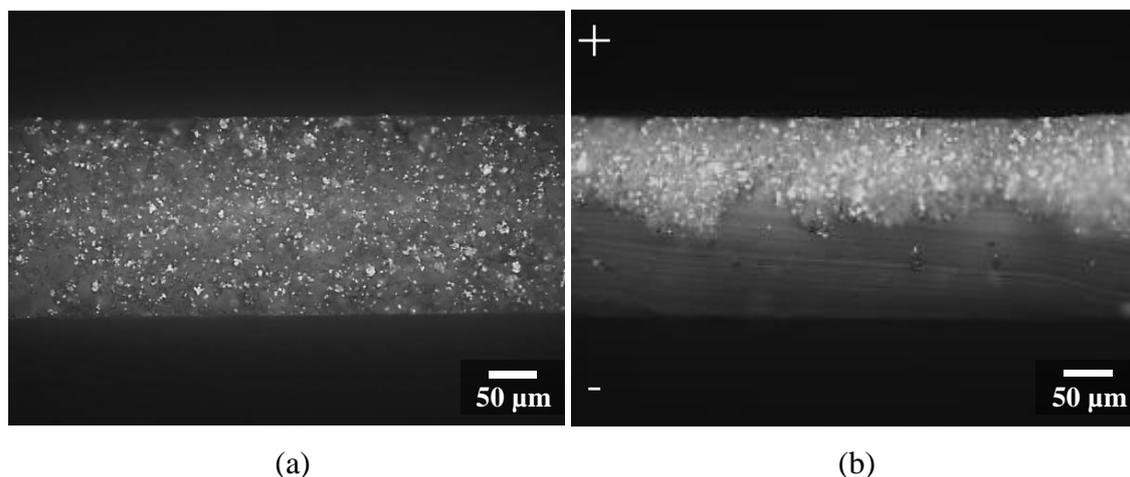


Fig. 3.3 Sectional photographs of composite film.

(a) shows without electric field. (b) shows applied electric field(DC1kV).

3-3-3 有機マトリックスの粘度によるフィラー構造と熱拡散率の変化

有機樹脂の違いによる熱特性への影響を調査した。使用した樹脂はいずれもシリコン系プレポリマーであり、それぞれモーメンティブ社製 YE5822、信越シリコン社製 SIM260 および SIM360 である。それぞれのプレポリマーの特性を Table 3.2 に示す。

各有機マトリックスにおける、様々な印加電圧で作製された複合体の熱拡散率を Fig. 3.4 に示す。電圧を印加しない場合(電場なし)、いずれの複合体も約 $1.3 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ 程度の熱拡散率を示す。これは有機樹脂ごとの熱拡散率の差が極めて小さい、また樹脂に比べて BN フィラーの熱拡散率が非常に高く、BN フィラーによる熱拡散が支配的なためである。電圧印加を行った場合(電場あり)、それぞれの複合体の熱拡散率は、BN フィラーの電場配向に伴い上昇する傾向にある。しかし、初期粘度が高く誘電率の高いプレポリマー(SIM260 および 360)を用いた場合、電場印加における熱拡散率の変化は殆ど見られなかった。ここで BN の比誘電率は樹脂に対し低く 2.2 程度であり、第 1 章 5 節式(7)よりフィラーと樹脂の誘電率の差が大きいほど、すなわち樹脂の比誘電率が大きいほど配向しやすく、熱拡散率が向上すると思われる。しかしながら、本結果は比誘電率の小さな樹脂を用いた方が熱拡散率は明らかに向上している。この矛盾を明らかとするために、ハイブリッドフィルム内部構造をデジタルマイクロスコープにより観察したところ、Fig. 3.5 に示すように明確な構造の違いが確認された。明らかな熱伝導率の向上が確認された YE5822 を用いた試料は内部に膜面を貫通するようなフィラーの柱構造を有しており、それにより熱拡散が促進されたものと考えられる。また、このような特異な構造が形成された要因としては、より詳細な分析が必要であるが、互いの樹脂の違いとして初期粘度の違いが考えられる。

上記の結果より、以降の実験に用いる樹脂として YE5822 を選定した。

Table 3.2 Typical property of several silicone pre-polymer.

	YE5822	SIM-260	SIM-360
初期粘度 23°C (Pa·s)	1	7	7
硬化時間 23°C (min)	60	24	100
比誘電率	2.8	3.1	3.1

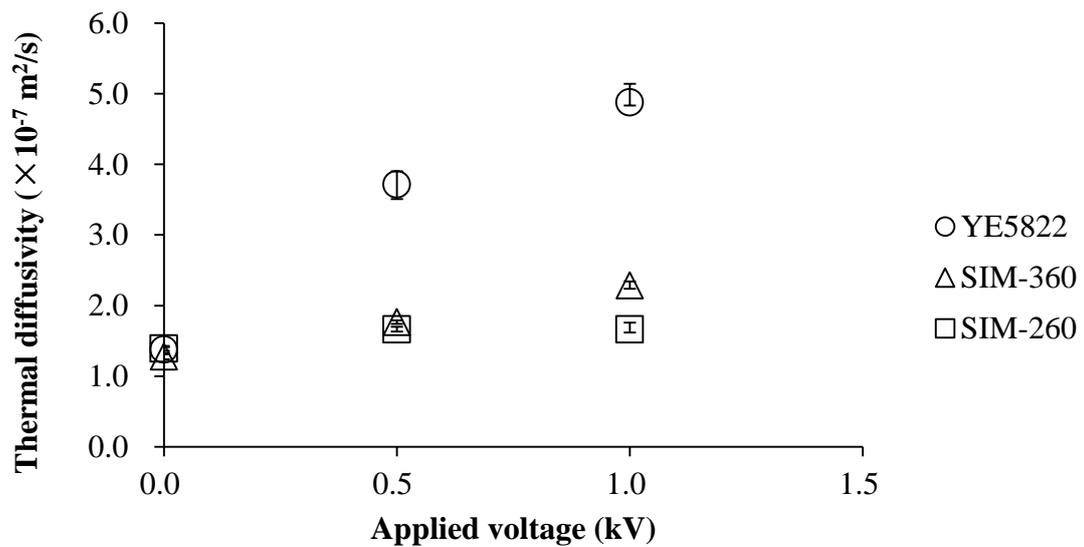


Fig. 3.4 Relationship between Thermal diffusivity and applied voltage.

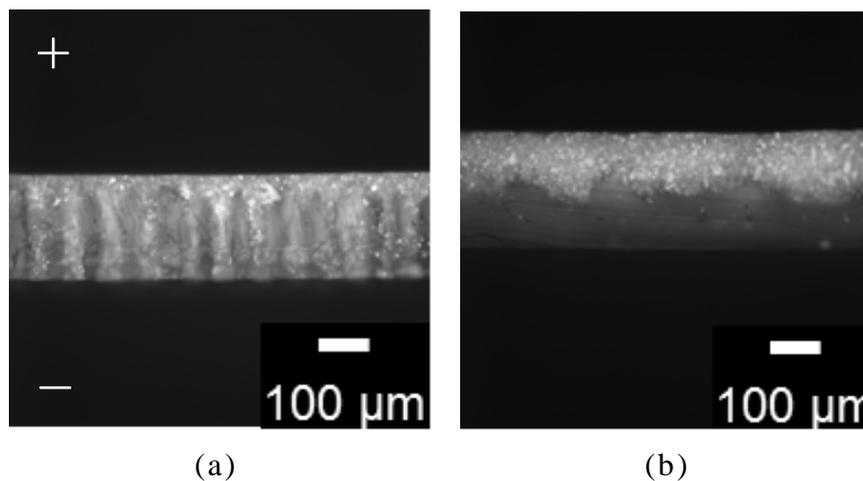


Fig. 3.5 Sectional photographs. (Applied voltage: 1.0kV)

(a) shows YE5822. (b) shows SIM-360.

3-3-4 充填量による熱拡散率の変化

BN フィラー充填量の増加と印加電圧の違いによるハイブリッドフィルムの熱拡散率への影響を調査した。その結果を Fig. 3.6 に示す。電場配向に使用した印加電圧値は 0, 0.5, 1 [kV] である。フィラーを充填しない (ポリシロキサン樹脂のみ) 場合、各印加電圧による熱拡散率の変化はほとんど観測されず、ポリシロキサン樹脂自身は電場による影響を受けていないことが分かる。ここで、単純にフィラー充填した場合 (印加電圧 0[V]) に着目すると、その熱拡散率はフィラー充填量が増加するにつれ緩やかに上昇していることが分かる。一方、電場配向を行った場合 (印加電圧 0.5, 1[kV])、1[vol%] のフィラー充填を行った試料では電場配向による効果は微小であったが、5, 10[vol%] のフィラー充填を行った試料において飛躍的な熱拡散率の向上を示した。この結果から、電場印加によりハイブリッドフィルムの熱拡散率を有意義に向上可能であることが分かる。また、ある充填量より飛躍的に熱拡散率が向上することから、フィラーの配向だけではない他の要因があるのではないかと示唆された。そこで、ハイブリッドフィルムの内部構造をデジタルマイクロスコープにより観察したところ、Fig. 3.7 に示すようにある閾値となるフィラー充填量を境にフィラー構造が変化することが確認された。また、そのフィラー構造は前項において熱拡散率の向上に寄与した構造と同一のものであった。

上記の結果より、以降の実験では主にフィラー充填量として 5vol% を利用することとした。

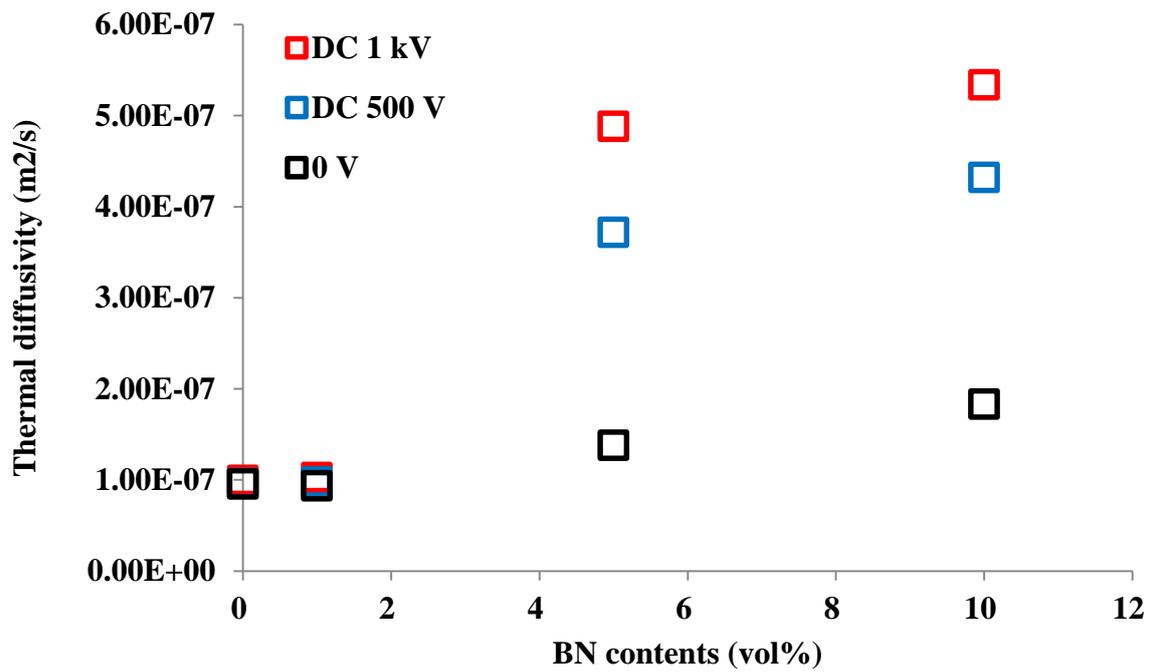


Fig. 3.6 Relationship between Thermal diffusivity and BN contents.

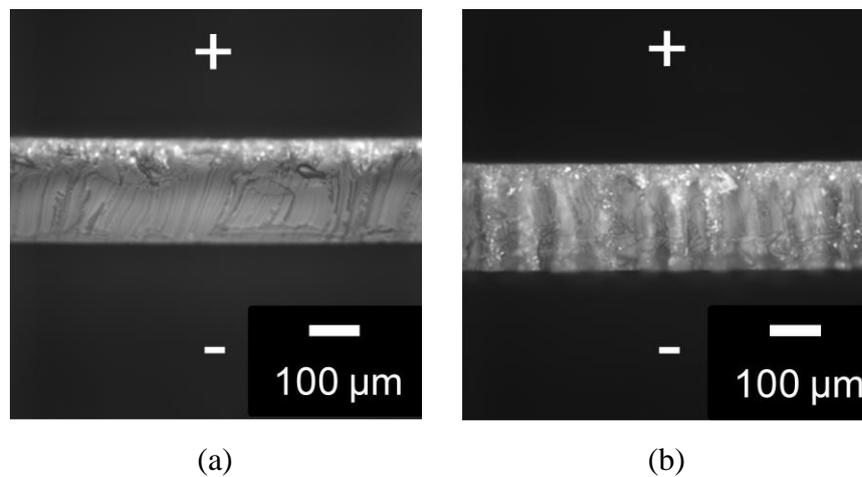


Fig. 3.7 Sectional photographs. (Applied voltage: 1.0kV)

(a) shows 1vol%. (b) shows 5vol%.

3-3-5 マイクロフォーカス X 線 CT による内部 3 次元微細構造観察

ハイブリッドフィルムの内部構造観察は SEM やデジタルマイクروسコープにより膜表面から、または、膜を薄くスライスすることで得られた膜断面方向からの二次元的な観察が主である。しかしながらデジタルマイクروسコープ観察の場合、その特性上、ある程度光を透過する材料でなければ観察が困難であり、また、得られる情報はあくまでも二次元的な構造でしかない。そこで、本研究においてはより詳細に内部の三次元構造を解析するために、マイクロフォーカス X 線 CT 法による内部の 3 次元微細構造観察を行った。X 線 CT 装置として、本研究においては、BRUKER 社製の SkyScan1172 型を用いて観察した。当該装置は、試料ステージと X 線カメラが撮像の拡大時に同時に移動するアダプティブジオメトリを採用したシステムを有しており、このことによって、空間分解能、イメージ品質、資料サイズ、スキャンスピードといった、X 線 CT において必要とされる全ての要求を高い精度で達成している。また、最新の冷却型 11M ピクセル CCD デジタルカメラの採用により、試料サイズを犠牲にすることなく、高分解能のスキャンを行うことが出来るため、最高で 700nm の細部検出能力を有したシステムとなっている。本装置の主な仕様を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 X-ray CT scan specifications.

X-ray source	20-100kV, 10W, <5 μm spot size or 20-80kV, 8W, <8 μm spot size
X-ray detector	11Mp, 12-bit cooled CCD fiber-optically coupled to scintillator
Maximum object size	27mm in diameter (single scan) or 50mm in diameter (offset scan)
Detail detectability	0.5 μm at highest resolution
Reconstruction	hierarchical (InstaRecon®) and GPU-accelerated FDK reconstruction as standard
Optional stages	micro-positioning, cooling, heating, compression/tension (more)
Radiation safety	<1 $\mu\text{Sv/h}$ at any point on the instrument surface

一般に、X線CTではシリコン樹脂とBNのようにX線吸収係数の近い材料の差を明確に観察することは困難であるが、条件の最適化により比較的撮影が困難な材料系の観察に成功した。具体的には、X線源から出るエネルギーのうち、ノイズの原因になりうる極低エネルギーのX線エネルギーをアルミ板により遮蔽し、露光時間を調整、撮像枚数及び積算枚数を調整するなどして Fig. 3.8 のような観察対象のX線透過像を試料を回転させながら各角度において複数枚撮影した。撮影したあらゆる角度からのX線透過像を用いて、統合的にコンピューター解析することで Fig. 3.9 のような観察対象の断層像を作成し、さらに、そのコントラスト(X線吸収量)の違いをより明確にするために二値化処理(Fig. 3.10)を行い、最終的な断層像を全て組み合わせて3次元像を作成した。

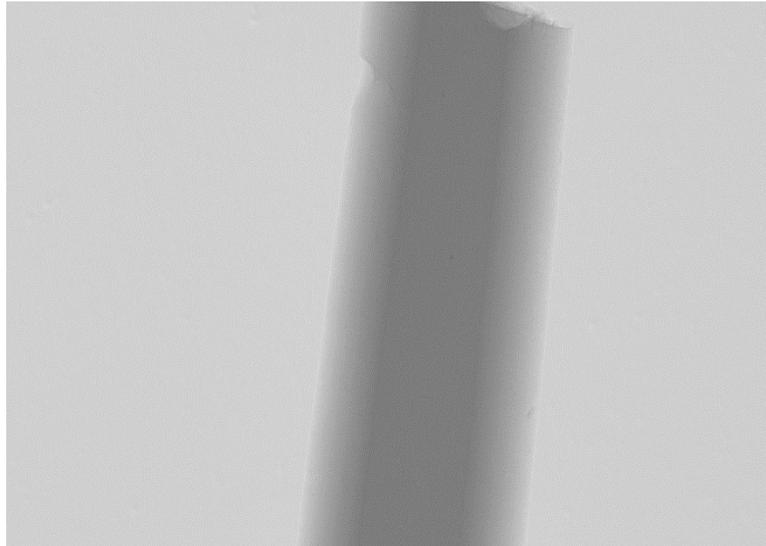


Fig. 3.8 X-ray transmission image.

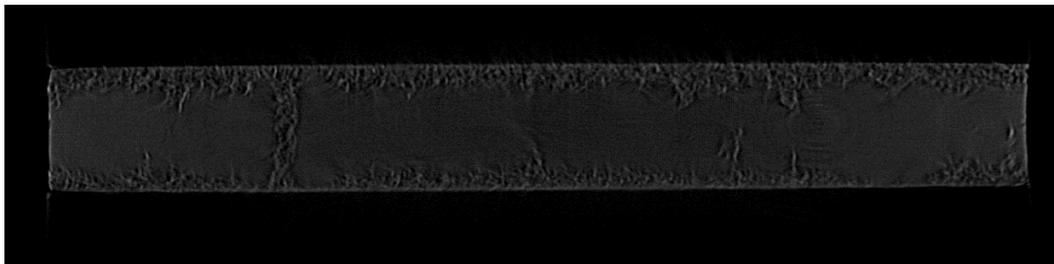


Fig. 3.9 X-ray CT image.

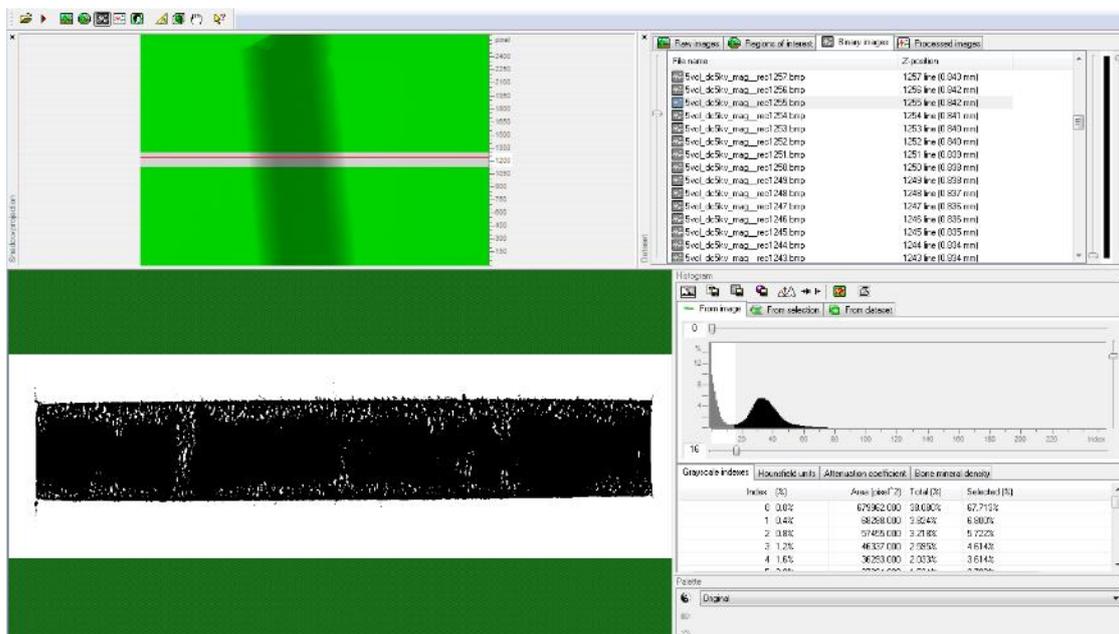
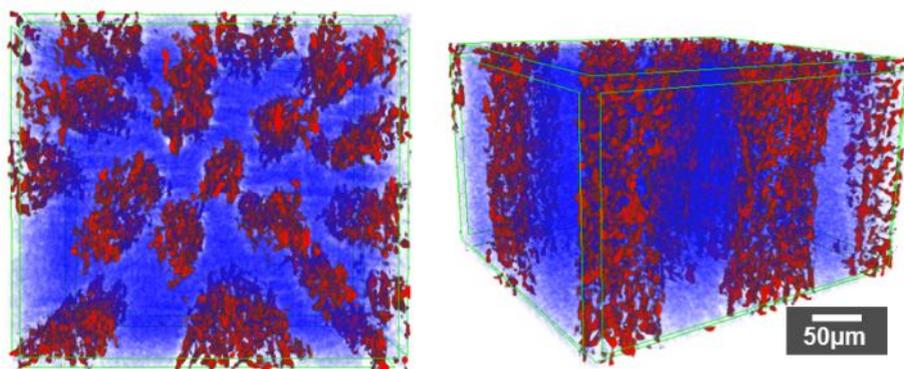


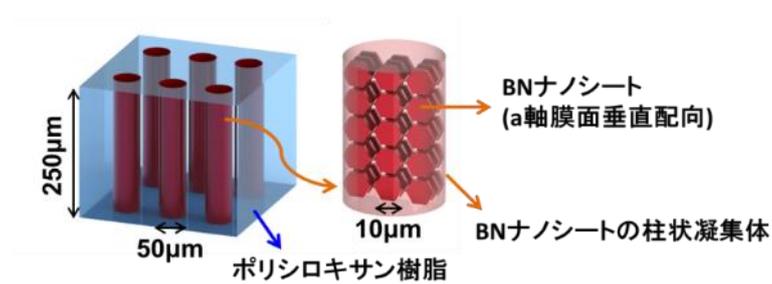
Fig. 3.10 Binarization of X-ray CT image.

上記の作業を経て観察された、ハイブリッド材料の 3 次元 X 線 CT 像とその推測される構造の模式図を Fig. 3.11 に示す。観察試料は Cho により開発された正負スイッチング電場³⁷⁾という特殊な電場によりフィラーの柱構造が大きく形成されたハイブリッドフィルムである。

Fig. 3.11 において、青い領域がポリシロキサン樹脂、赤い領域が BN フィラーである。この結果から、ハイブリッドフィルムの膜面を表から裏まで繋がった BN フィラーの凝集柱状構造体が点在していることを見いだした。また、フィラー間がある程度連結していることが確認できるため、同程度の BN 添加した組織制御無し材料と比較して、膜面垂直方向の熱伝導率を高める事ができるのではないかと示唆される。実際に Cho により、配向性のみでは考えられない熱伝導率の向上が報告されており、本観察結果により確認されたフィラー間の連結がそれを担っているものと考えられる。さらに、BN とポリシロキサンが交互に存在していることから、膜の柔軟性を高め、クッション性やハンドリング性を高めることも期待できる。



(a) 3D image by X-ray CT



(b) Schematic image

Fig. 3.11 X-ray 3D image of composite film.

3-4 まとめ

電場環境下での BN フィラーの配向および電気泳動挙動を確認し、また、樹脂材の特性の違いやフィラー充填量の違いによりフィラー構造が明確に変化し、それに伴って熱拡散率が向上することを確認した。同様のフィラーの柱構造は他の研究者らからも異なる樹脂やフィラー、外場条件によって報告されているが、それらの観察は 2 次元的なものばかりであった。そこで本論文では、マイクロフォーカス X 線 CT スキャンによる 3 次元構造解析を行い、ハイブリッド材料の 3 次元内部構造解析に非常にパワフルな手法であることを提案し、その優位性を実証した。その結果、柱構造内部で 3 次元的にフィラーが連結していることを見出し、その効果によって熱伝導が向上したものと結論付けた。

ハイブリッドフィルム中のフィラーの柱構造は Cho により提唱された正負スイッチング電場を用いることにより、太く顕著にできることが可能である。スイッチングを行うことでより柱状構造が明瞭に形成されたメカニズムについては現在以下の様に考えられている。Fig. 3.12 はそのメカニズムを説明するための簡単な模式図である。

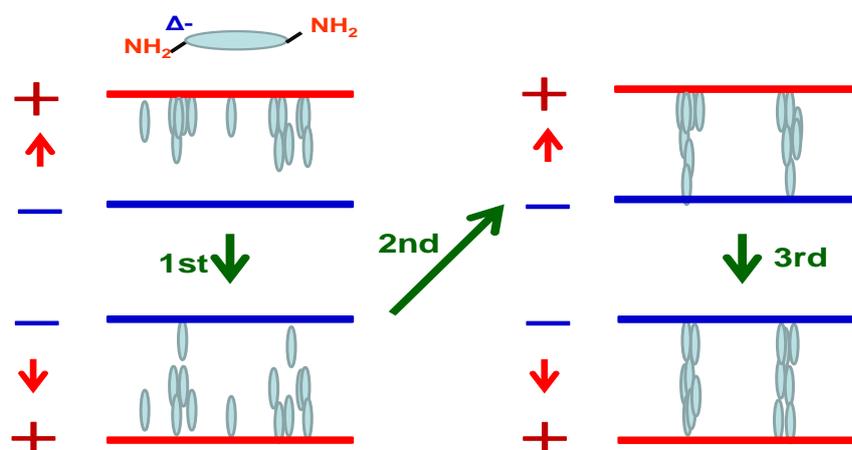


Fig. 3.12 Schematic drawing of the structure control mechanism by positive and negative switching electric field applied.

既に本論文で述べているように、BN の端面には、NH₂ などが表面修飾されていることが知られており、このことにより、BN はごくわずかではあるが負に帯電した粒子である。従って、強い電場を印加することで、BN は電気泳動の要領で正極側に引き寄せられる。しかし、正負をスイッチングすることにより、BN は膜面の反対側に移動させられる。ただし、基板の表面にまで到達した BN は基板からなかなか引きはがすことが出来ず、ある程度の BN は対極に残存する。これを繰り返すことにより、最終的に膜の表から裏まで BN の凝集体が柱状に貫通したような構造となる。BN が膜の内部で動く中で、相分離のような現象が起きているという可能性も考えられる。従って、これを繰り返す中で、BN はより高密度に凝集し、ポリマーと分離されていき、X 線 CT により明らかになったように明瞭な柱状構造を形成するに至る。また、BN 同士の連結がなされるため、高い熱伝導を有するハイブリッドフィルムの形成が期待できる。

第4章 ミクロ構造制御電極による

柱状構造凝集体の組織制御

4-1 本章の目的

第3章においてポリシロキサンプレポリマー中のBNフィラーに電場を印加することにより電気泳動の影響で柱状構造凝集体を作製可能であることが明らかとなった。本章では、使用する電極表面に任意のミクロ形状を付与することにより、巧みにBNフィラーの電気泳動現象を制御し、より高度な柱状構造凝集体作製に取り組む。

4-2 電極近傍の電界シミュレーションおよび創成される構造体予測

第3章のような平行平板電極により発生する電場は、その電極間において電界強度は一定な平等電場を形成するため、BNは電極間を直線的に電気泳動する。一方、針状電極により発生する電場は、その先端に電場が集中する不平等電場を形成する。本実験では、平板電極とそれに対向した表面にミクロ構造を持つ電極により発生させた不平等電場を用いて、BNの電気泳動を電界集中によって制御を実施する。その不平等電場の電界強度分布を調査するために電磁界ソフトウェア(MAGIC)により数値解析を行った。シミュレーション条件はTable 4.1に示す通りであり、表面に200 μm 間隔で並ぶDot形状のミクロ構造を持つ陽極と平板状の陰極によるシリコン樹脂に対する電界の様子を計算した。

まず、電極材料と試料(BN+シリコン樹脂)の組み合わせの違い(誘電率の違い)による電界強度分布の違いを調査した。その結果をFig. 4.1に示す。Fig. 4.1において、中央を境に電極の誘電率 ϵ_1 が小さい(左側)、大きい(右側)条件下における電界強度分布を表す。電極の誘電率 ϵ_1 が小さ

い(左側)の場合、電極表面形状が凹の領域近傍で電界強度が減少し、凸領域と凹領域近傍で電界の勾配が形成されることが示唆された。一方、電極の誘電率 ϵ_1 が大きい(右側)の場合、その電界の勾配が減少することが示唆された。本実験では、BN の電気泳動により、その構造を制御することを目的としているため、対象の試料に対して電極の誘電率が十分に小さいことが必要と示唆された。

Table 4.1 Simulated conditions.

Electrode spacing	200 μm
Anode pattern	Dot
Pattern width	50 μm
Pattern depth	10 μm
Applied voltage	1 kV

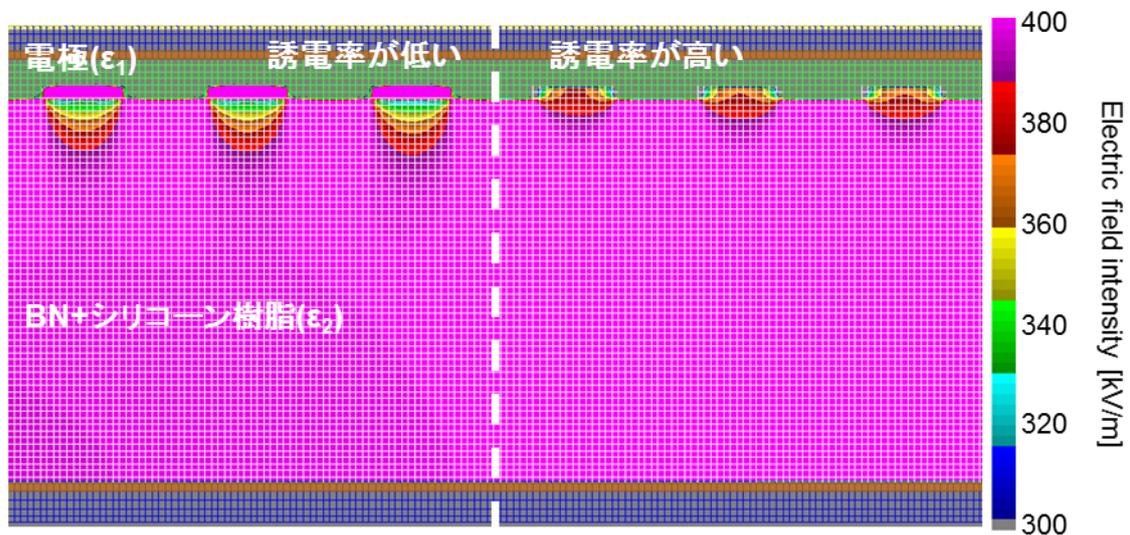


Fig. 4.1 Simulated result of electric field with patterned electrode.

上記の結果をふまえ、また、電極表面にマイクロ構造を形成しやすいことから Si を電極材料として考え、電磁界シミュレーションを行った結果が Fig. 4.2 である。このシミュレーションプログラムは付録に示す。Fig. 4.2 において上部は表面にマイクロ構造を持つ陽極(比誘電率=11)、下部は平板状の陰極、その間は BN/polysiloxane pre-polymer 混合溶液(比誘電率=4.5)である。Fig. 4.2 より凹凸構造近傍のみではあるが、電極構造に起因した電界強度勾配(電極凸部で強化され、電極凹部で弱化)を生じさせることが示唆された。以下の実験は、Si ミクロ構造制御電極による Fig. 4.2 のような電界を用いて BN フィラーの構造制御を実施する。

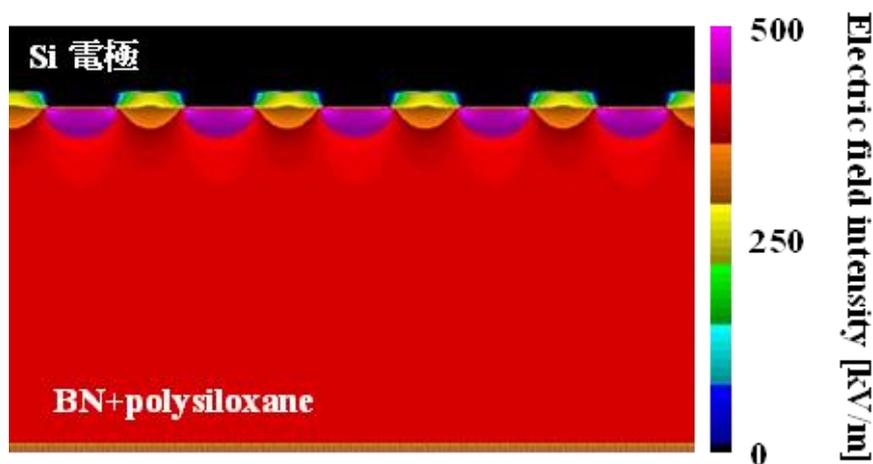


Fig. 4.2 Simulated result of electric field with silicon electrode.

4-3 実験方法

Fig. 4.3 に本実験の概略図を示す。まず、電子ビームリソグラフィにより作製された Si ミクロ構造制御電極上に BN 分散コロイドを滴下し、その上下を ITO ガラスで挟む。その際、試料膜厚を一定に保つために 1mm のアクリルスペーサーを使用する。次に、ITO ガラスに電源を接続し、試料に高電界を印加する。この際、マイクロ構造制御電極側をプラス極になるように注意する。最後に、試料を硬化させ、マイクロ構造制御電極から剥離する。

Table 4.2に Si ミクロ構造制御電極と DC 電場を用いた配向制御の実験条件を示す。ポリシロキサン中に BN を分散させたコロイド溶液を用いる。DC 電場の印加条件は 0~1 kV/cm を 1 h である。試料の硬化条件は 60°C 中で 2 h である。

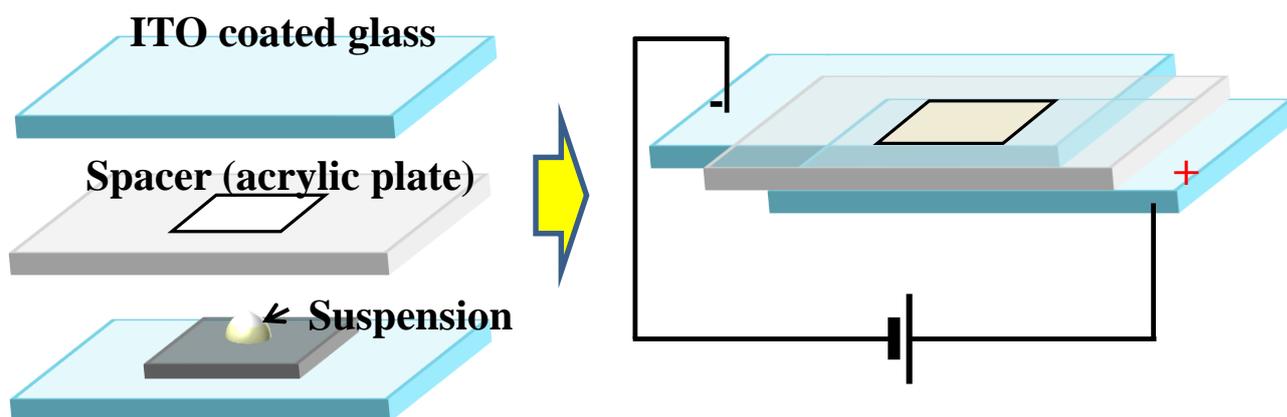


Fig. 4.3 Schematic illustration of experiment.

Table 4.2 Experimental condition.

樹脂	ポリシロキサン樹脂(YE5822)
粒子	六方晶窒化ホウ素(HGP)
粒子充填量	5vol%
印加電圧	DC, SWDC: 0~1kV
電場印加時間	1h
樹脂硬化温度	60°C
樹脂硬化時間	2h

4-3-1 評価方法

複合体フィルムの内部構造観察には非破壊で観察することを目的に X-ray CT(Computed Tomography)(Bruker microCT 社製、SkyScan1172)を用いた。通常、ポリシロキサンと BN のように X 線に対する透過性が高い材料同士の分析は困難であるが、本研究において撮像条件の最適化により十分に分析可能であることを示した。

複合体フィルムの熱伝導率は、フィルムの密度、比熱容量および熱拡散率を用いて計算により求められた。フィルムの密度はアルキメデス法、比熱容量は示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry)、熱拡散率は温度波熱分析(アイフェイズ社製、ai-Phase mobile)により測定された。

また、複合体フィルム表面における微小領域の熱伝導特性を検討するために局所熱分析システム(Anasys Instruments 社製、nano-TA)を用いた。

4-4 実験結果

4-4-1 マイクロフォーカス X 線 CT による複合体内部構造の観察

作製された複合体の内部構造をマイクロフォーカス X 線 CT スキャンにより観察した。

に電場印加無し or 直流電場印加あり、および平坦電極 or ミクロ構造電極において作製された試料の X 線 CT によるスライス画像を示す。試料の膜面水平方向の断層像を(a)、膜面垂直方向の断層像を(c)に、試料の膜面水平方向の断層像を(b)、膜面垂直方向の断層像を(d)に示す。(a)および(c)より、電界印加を行わない試料では BN が試料全体に均一に分散していることが確認できる。一方、(b)および(d)より、電界印加を行うと BN が柱状連結構造を持つことが確認された。しかも、この構造はフィルム面のミクロ構造の真下に形成されており、等間隔に整列していること、すなわち、電極構造により位置制御されていることが確認された。

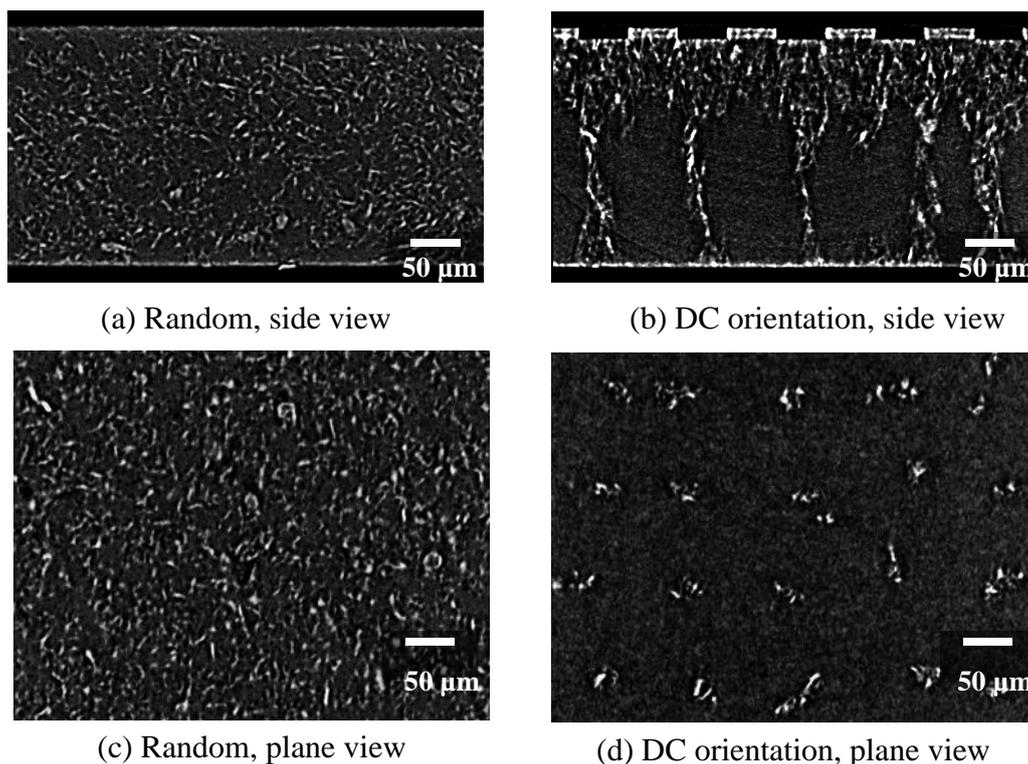


Fig. 4.4 Microfocus X-ray CT scan image of the structure control organic - inorganic hybrid material using a micro- electrode structure.

電場のスイッチング回数の変化による柱状連結構造の変化を Fig. 4.5 に示す。それぞれ、1 時間の電場印加中に (a)20 分おきの 2 回、(b)15 分おきの 3 回、(c)10 分おきの 5 回、(d)5 分おきの 11 回、極性反転を行い作製した試料である。Fig. 4.5(a)よりスイッチング回数が 2 回と少ない試料では、柱状連結構造は細く、また完全につながっていないものも確認される。一方、Fig. 4.5(b)および(b)のようにスイッチング回数を 3 回、5 回と増加させることで、ネットワーク構造が次第に太く、電極から離れた領域がくびれた砂時計状から次第に円柱状へ成長することが確認できる。しかしながら、スイッチング回数を 11 回とした試料においては、連結構造を維持できないことが確認できる。これは、スイッチング回数を増加させると BN フィラーが電極間を電気泳動するための時間が短くなってしまいうため、BN フィラーの電気泳動距離が短くなり、電極形状による電場集中の影響を受けにくくなったためと考えられる。

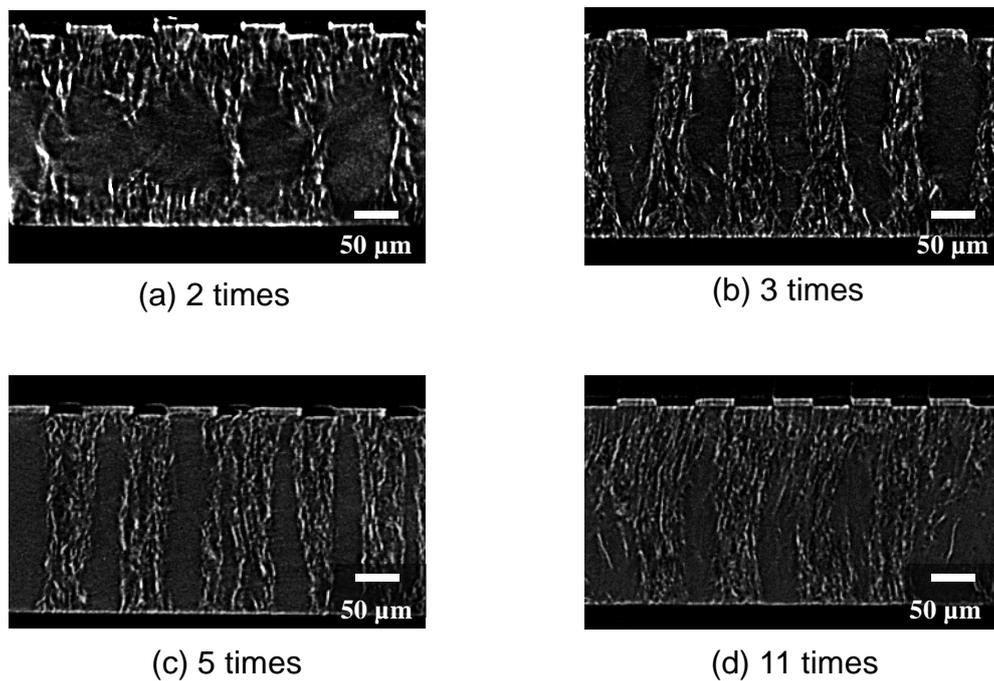


Fig. 4.5 Influence of electric field switching at BN network structure.

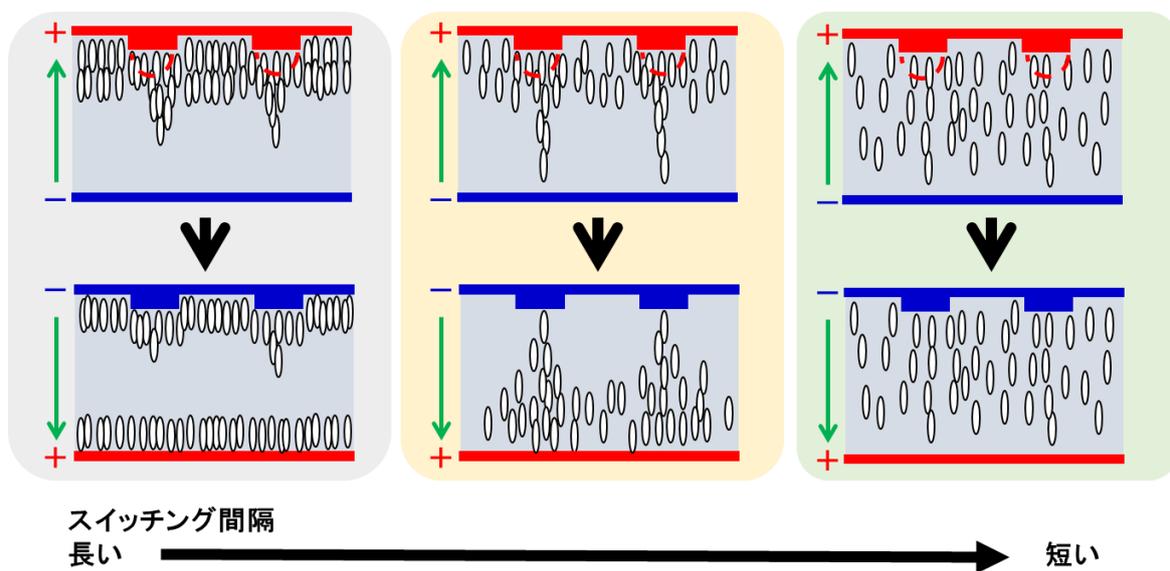


Fig. 4.6 Schematic drawing of the structure formation mechanism of structural control organic -inorganic hybrid material using a micro-electrode structure.

4-5 柱状構造を構成する BN フィラーの配向度解析

作製されたハイブリッドフィルム中の BN フィラーの配向度を X 線回折結果より調査した。Fig. 4.7 に電場を印加していない試料、Fig. 4.8 にマイクロ構造制御電極を用いてスイッチング電場を印加した試料の X 線回折結果を示す。Fig. 4.7 より、電場を印加していない試料はシリコーン樹脂と BN フィラーを単純に混ぜ合わせただけであるが、フィルム成型時の剪断力による影響からか、BN の c 軸(002)面に起因するピークが多く検出され、a 軸(100)面に起因するピークがほとんど観測されないことが確認できる。一方、Fig. 4.8 より、マイクロ構造制御電極とスイッチング電場により BN フィラーの構造制御を行った試料では、c 軸に起因するピークが減少し、a 軸に起因するピークが増大していることが確認できる。

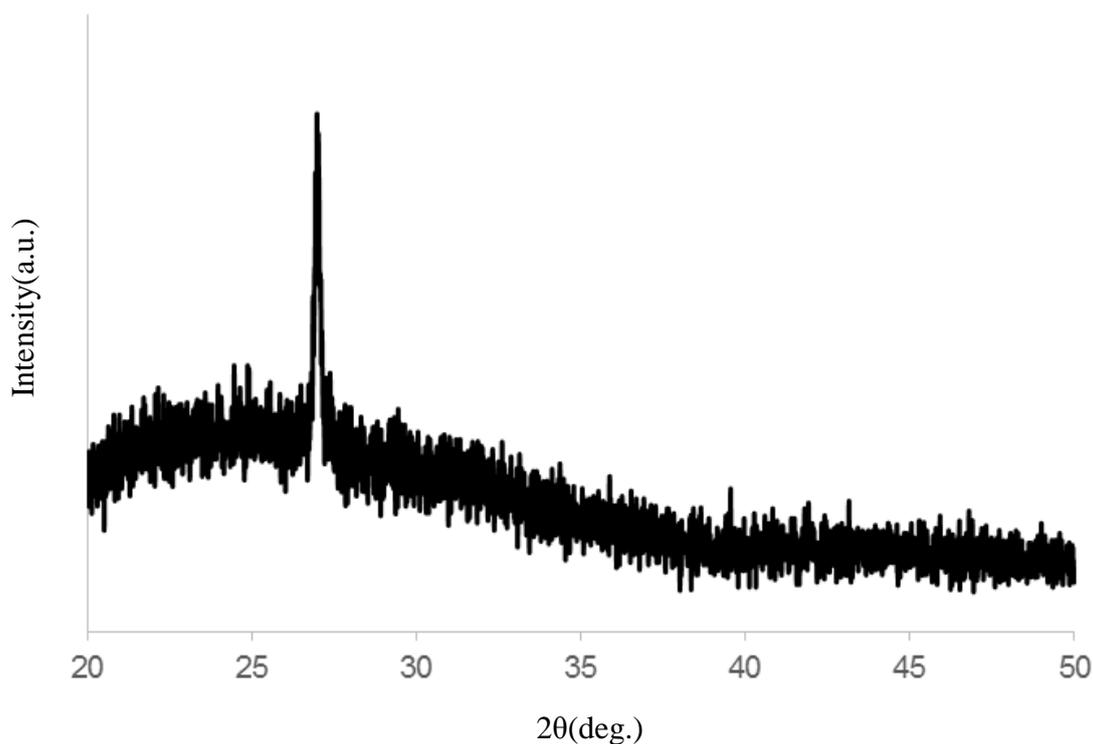


Fig. 4.7 X-ray diffraction pattern of hybrid film without electric field.

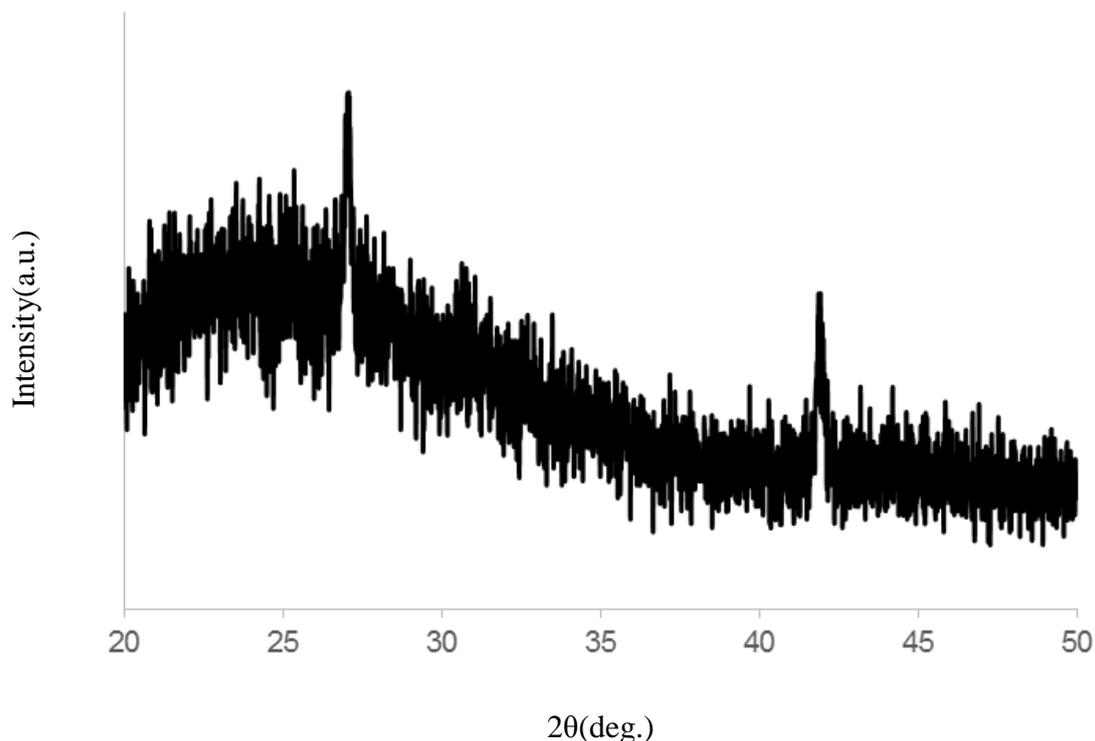


Fig. 4.8 X-ray diffraction pattern of hybrid film with applied voltage 1kV
(switching: 5times) and dot pattern electrode.

さらに、それぞれの試料についてロックンクカーブ法により BN の a 軸配向分布を調査した。ロックンクカーブ法は、非常に簡便に多結晶薄膜の結晶性を解析可能な分析法であり、検出器の位置(2θ)を配向状態の測定をしたい結晶面の角度に固定した状態で試料への X 線の入射角(θ)を連続的に変化させてその強度変化を測定する手法である⁴⁰⁾。本実験では、結晶ではなく粒子の配向性を調査するためにロックンクカーブ法を用いるが、同様に分析可能である。ロックンクカーブ法における回折ピークとそれによる配向性の乱雑さの概略図を Fig. 4.9 に示す。Fig. 4.9(a)は粒子が完全に一軸配向した場合であり、ロックンクカーブ測定による回折パターンは、単一の θ の角度においてのみ回折が起きるため、非常に鋭いピークとなる。一方、Fig. 4.9(b)のように粒子の配向性に乱れがある場合、ロックンクカーブによる回折パターンは広がりを持つ曲線となる。

したがって、回折パターンの広がり小さいほど、粒子(測定対象の結晶面)の配向性が高いことを示している。回折パターンの広がりはその曲線の半値全幅(full width at half maximum: FWHM)から評価することが可能である。

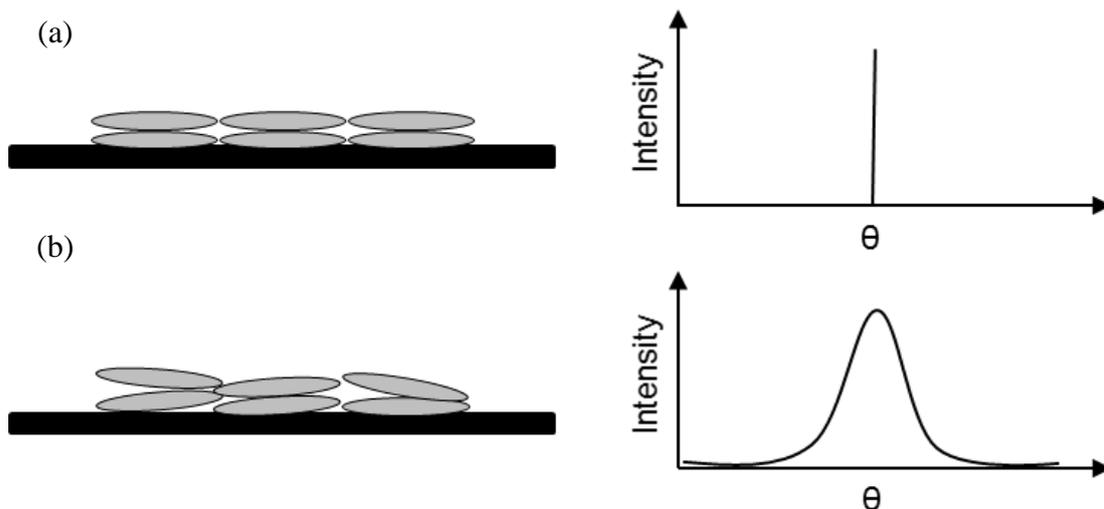


Fig. 4.9 Crystalline orientation and rocking curve. (a) shows case of completely orientation.
(b) shows case of disturbed crystalline.

Fig. 4.10 に様々な条件(電場印加なし、DC 電場、SWDC 電場)により作製されたハイブリッドフィルムにおける BN(100)面起因のロックンクカーブを示す。まず、ピーク強度は電場を印加していない試料が最も低く、電場を印加することによって次第に高くなり、スイッチング電場とマイクロ構造電極により作製された試料において最も高いことが確認された。したがって、本構造制御により a 軸配向したフィラー量が増大していることが確認できる。また、それぞれのロックンクカーブから求められた FWHM を Table 4.3 に示す。ここで、電場を印加していない試料についてはピーク強度が小さく、バックグラウンドとの区別が困難なため FWHM を求めている。

Table 4.3 より、印加電圧の上昇 (電界強度の上昇) に伴い、FWHM の値が減少していることが確認できる。すなわち、電界強度を強くするほど BN の a 軸配向性が向上していることがわかる。また、スイッチング電界とマイクロ構造制御電極を用いると FWHM の値はより明確に減少、すなわち、BN の a 軸配向性がより明確に向上することが確認された。これは、電極構造に起因した局所的な高電界による配向トルクの増大および、フィラー柱構造化により BN の a 軸配向性が促進されたことを示している。

本研究では、ハイブリッドフィルム中の BN について、熱伝導に不利な c 軸配向性を減少させ、熱伝導に有利な a 軸配向性を多くすることを目標としており、電場の印加によって a 軸配向性が向上し、さらに、構造制御のために用いているマイクロ構造制御電極により、一層 a 軸配向が促進されるというこの結果は非常に有意義なものである。

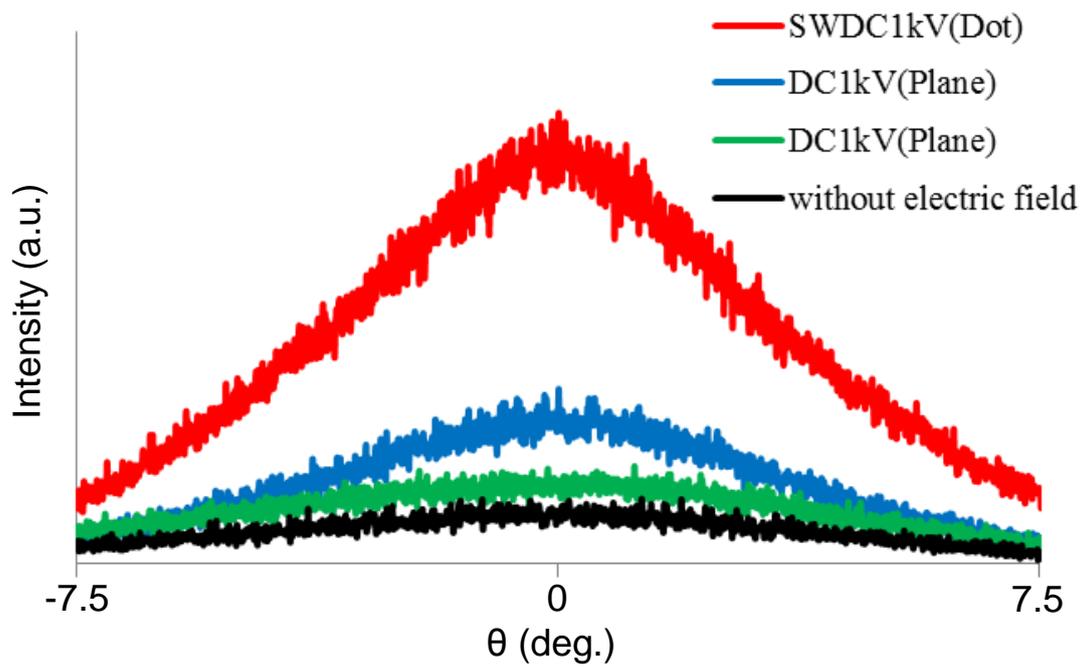


Fig. 4.10 X-ray rocking curve pattern of hybrid film without electric field.

Table 4.3 FWHM of several hybrid film.

Applied voltage (kV)	Si electrode pattern	FWHM (deg.)
SWDC 1.0	Dot50 μ m	7.24
DC 1.0	plane	13.53
DC 0.5		19.46
0		-

4-6 スイッチング条件と熱伝導率の関係

電場のスイッチング回数増加による試料の熱伝導率の変化を Fig. 4.11 に示す。熱伝導率は電場のスイッチング回数が増えるに従って向上していく結果が得られた。4-5 節より電場のスイッチング回数が増加することにより熱伝導方向のフィラーの柱構造が大きくなることが確認されており、柱構造の肥大化に伴って熱伝導パスの形成が促進され、熱伝導率が上昇したものと考えられる。また、スイッチング回数の増加に伴う熱伝導率上昇具合は比例関係にあらず、ある程度までに抑制されているように見られる。スイッチング回数を増やすということは、電気泳動可能な時間が次第に短くなることを意味しており、それにより熱伝導パス形成が次第に不十分になるものと考えられる。また、スイッチング回数の増加は AC 電場に酷似した条件に近づいていくということを意味している。ここで、3-3-9 節よりハイブリッドフィルムに AC 電場を同様の実験条件により印加した際に $4.7 \times 10^{-1} \text{W/mK}$ 程度であることがわかっている。この結果からも熱伝導パス形成にはある程度の電気泳動時間が必要であることが示唆されている。

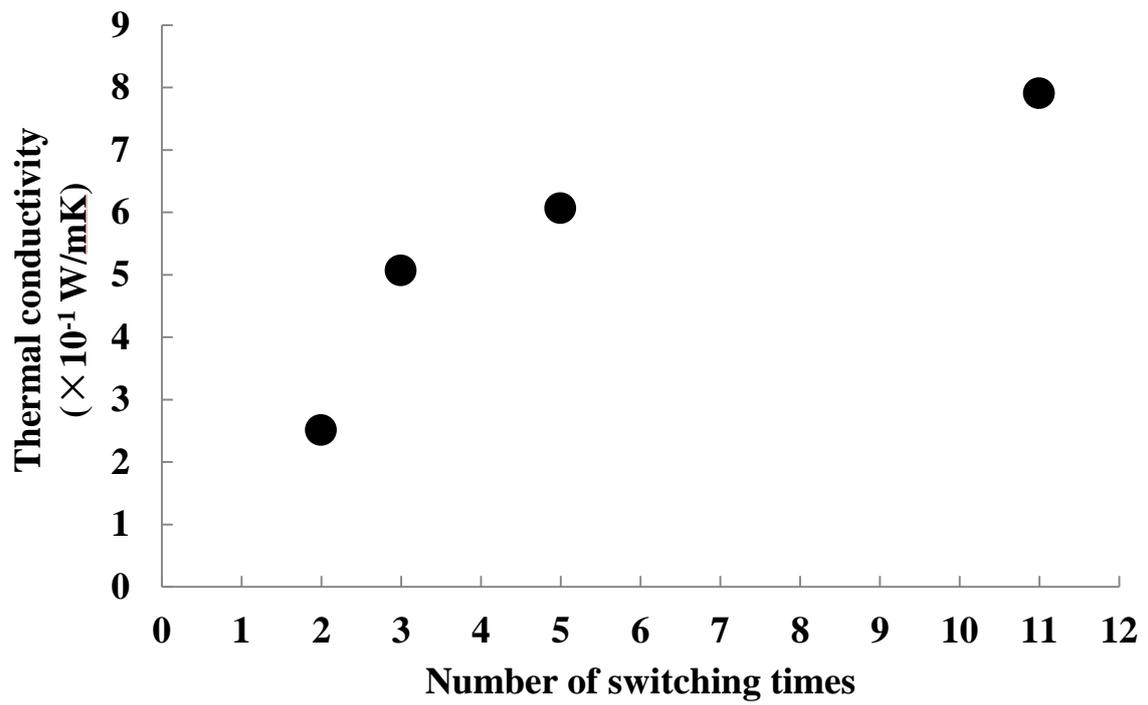


Fig. 4.11 The thermal conductivity measurements of samples were prepared by changing the number of positive and negative switching.

4-7 柱構造制御による熱伝導率への影響

スイッチング電界およびマイクロ構造電極により構造制御された試料の熱伝導率について、第1章で示した熱伝導率の理論予測値との比較を行った結果を Fig. 4.12 に示す。理論予測に用いた各種パラメータは Table 4.4 に示す通りである。

従来の有機・無機ハイブリッド材料の開発コンセプトである膜面にフィラーを垂直配向させた試料の熱伝導率の理論値は若島の式(垂直配向、赤色)で表されている。その理論値と比較し、本構造制御手法により作製された試料の熱伝導率(フィラー充填量 5vol%において 0.606 W/mK)は熱伝導率の向上(フィラー充填量 5vol%において +0.047 W/mK)が実現された。ここで、若島の式による理論値は BN フィラーの熱伝導異方性を考慮しておらず、等方的に a 軸方向の高い熱伝導率を持つ材料として計算しているため、実際にはさらなる熱伝導率の向上がなされている可能性がある。

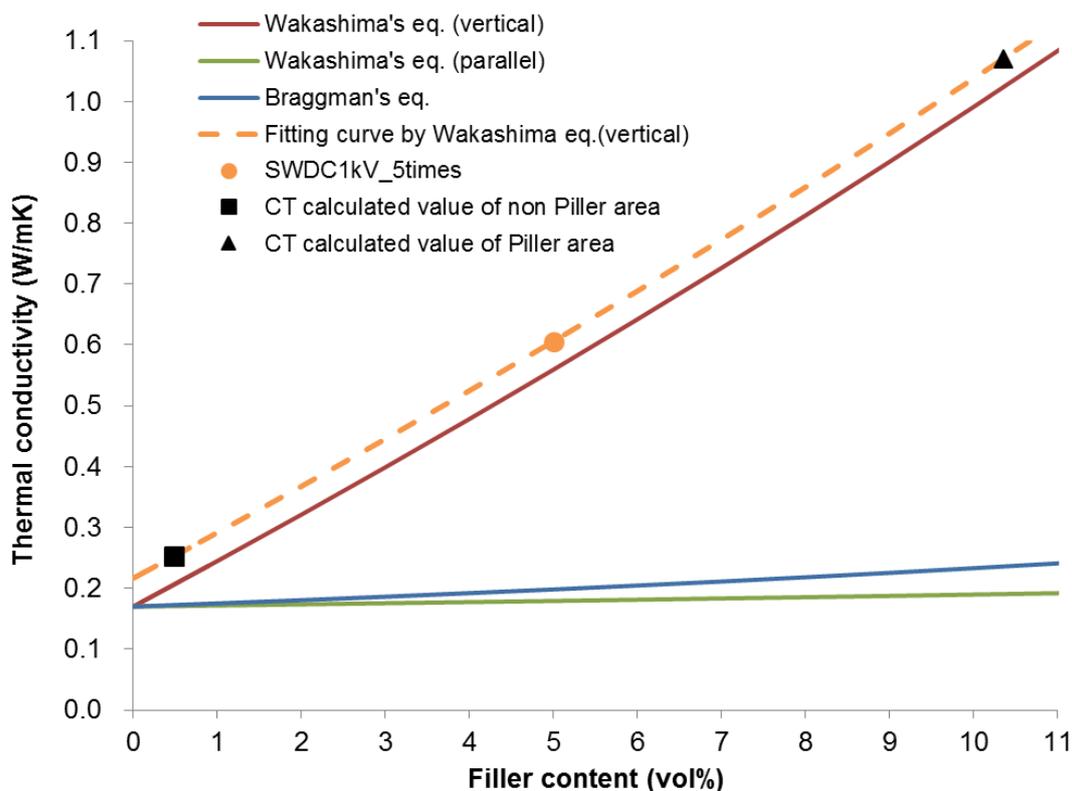


Fig. 4.12 Comparison of Thermal conductivity between measured value and theoretical value.

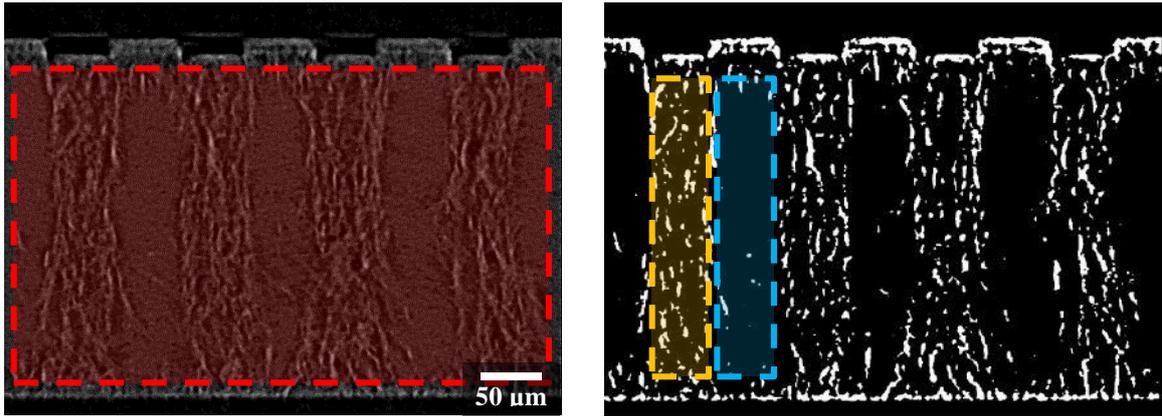
Table 4.4 Several parameter for theoretical analysis.

熱伝導率(W/mK)	樹脂(λ_m)	0.17
	フィラー(λ_m)	600
粒子径	a 軸	5
	b 軸	0.15
	アスペクト比(x)	0.03

また、X-rayCT による三次元分析から柱構造およびそれ以外の領域のフィラー充填量を求め、それぞれの領域の熱伝導率を、実測値と若島の式(垂直配向)からのフィッティング曲線から予測した。X-rayCT による三次元分析における柱構造およびそれ以外の領域の充填量の算出は Fig. 4.13 に示すように、得られた断層像(a)において赤色枠領域(フィルム表面付近はフィルム外との区別が困難なため除外)のフィラー割合が仕込み量である 5vol%となる閾値により 2 値化(b)処理し、マイクロ構造電極の凸部に制御された柱構造(黄色枠領域)とそれ以外の領域(青色枠領域)について三次元的にそれらの領域に存在するフィラー(白色)の割合を算出した。それぞれの計算(枠)領域のサイズはマイクロ構造にしたがって縦 200 μ m×横 50 μ m×深さ 50 μ m である。X-rayCT による三次元分析結果から、柱構造のフィラー充填量は約 10.36vol%、それ以外の領域のフィラー充填量は約 0.49vol%であることが求められた。算出されたそれぞれの領域の充填量における熱伝導率を実測値と若島の式(垂直配向)からのフィッティング曲線を用いて求めたところ、柱構造において 1.071W/mK、それ以外の領域で 0.253W/mK であることが予測された。ここで、柱構造はマイクロ電極構造により位置制御されているため、その領域は全域の 25%を占める。上記より、それぞれの領域の割合を考慮し全域の熱伝導率を計算すると以下のようなになる。

$$0.253(\text{W/mK}) \times 75(\%) + 1.071(\text{W/mK}) \times 25(\%) = 0.458(\text{W/mK})$$

これは、単純に配向したフィラーの濃度の濃い領域があると仮定した場合の熱伝導率を表しており、これに対し、実測値は+0.148W/mK もの熱伝導率向上が確認される。この現象は単純なフィラー配向では説明できない。したがって、従来の開発コンセプトであるフィラー配向に対し、本手法における柱構造がフィラー間のパス形成を促進させるため、より有意義な熱伝導率向上が図れることが示された。



(a)

(b)

Fig. 4.13 Calculation of filler content from X-ray CT image.

(a) shows before binarization. (b) shows after binarization.

4-8 微小領域の熱特性

サブミクロンレベルの極微小な熱源に対する放熱性能を検討するために AFM と加熱プローブによるサーマルマッピング像の取得を試みた。

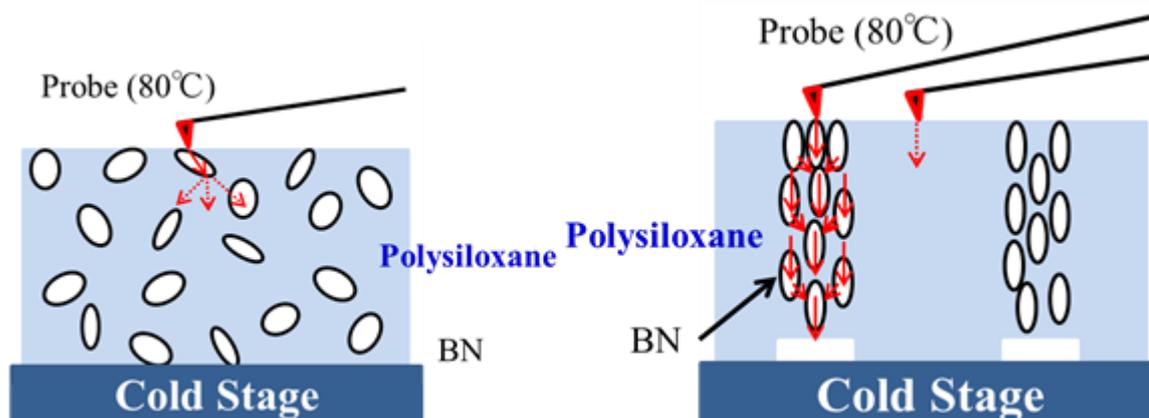


Fig. 4.14 Schematic drawing of the mapping thermal conductivity using atomic force microscopy heater probes.

Fig. 4.14 に本研究で用いた AFM を用いたサーマルマッピング測定装置 (ANASYS INSTRUMENTS 社 nano-TA2 型 Scanning Thermal Microscopy) の測定原理の模式図を示す。本装置は基本的には AFM と同じ機構を有している。ただし、プローブ先端がヒーターとなっており、このヒーターは常に 80 度をキープしようとし続けるよう制御されている。また、サンプルを載せるステージは水冷されている。即ち、熱伝導率が高い材料にプローブがコンタクトした場合、ヒーターが冷却されるので、必然的に 80 度をキープするためにはプローブに高い電流を印加しなくてはならない。逆に、断熱性が高い材料にプローブがコンタクトした場合はコールドステージの影響を受けず、ヒーターを加温する必要は無い。従って、この電流値を読み取ることにより、局所領域の熱伝導率を定性的にマッピングすることが出来るという原理である。

Fig. 4.15 に 2 種類の作製した熱伝導性フィルムの AFM 凹凸像とサーマルマッピング像を示す。フィルムはそれぞれ、内部にランダム配向状態の BN を持つ試料と、内部に BN が凝集して形成した柱状連結構造を持つ試料である。なお、この材料における BN の柱状構造の直径は約 50 nm であることを X 線 CT スキャン像から確認している。

まず、ランダム配向 BN によるフィルムの表面状態は Fig. 4.15(a) より最大 10 μm ほどの粒が一様に析出していることが確認できる。これは、BN フィラーの粒子サイズと同等であることからフィルム成型時に表面に現れた BN フィラーを検出しているものと思われる。また、そのサーマルマッピング像 Fig. 4.15(b) から、他の領域と比較して析出した BN フィラー周辺において高い熱拡散が検出された。これは BN フィラーにおいて熱拡散が行われることを表している。ただ、BN フィラーによる凸部においては熱拡散が極めて悪いことが確認できるが、これは加熱プローブと試料の接触面積が平坦領域に比べて小さくなってしまったからだと考えられる。

次に、ネットワーク構造を持つフィルムの表面状態は Fig. 4.15(c) より、Fig. 4.15(a) と比較して平坦領域と凹凸領域が明らかに分かれて存在することが確認できる。これは、BN フィラーの大部分がネットワーク構造に寄与しているため樹脂領域と相分離のような状態にあるためであり、第 4 章 4 項における X 線 CT による内部構造観察結果からも明らかである。

また、Fig. 4.15(d) のサーマルマッピング像より BN が凝集した柱状連結構造の領域において特異的に高い熱拡散率を検出した。これは BN が凝集した柱状連結構造により効率的に熱が冷却ステージへと伝達するため、プローブの温度を 80 度一定に保つためにはより多くの電流をヒー

ターに流さねばならなかったためである。即ち、BN の柱状凝集構造領域において、膜の表から裏まで高い熱伝導が連結されていることを意味する。

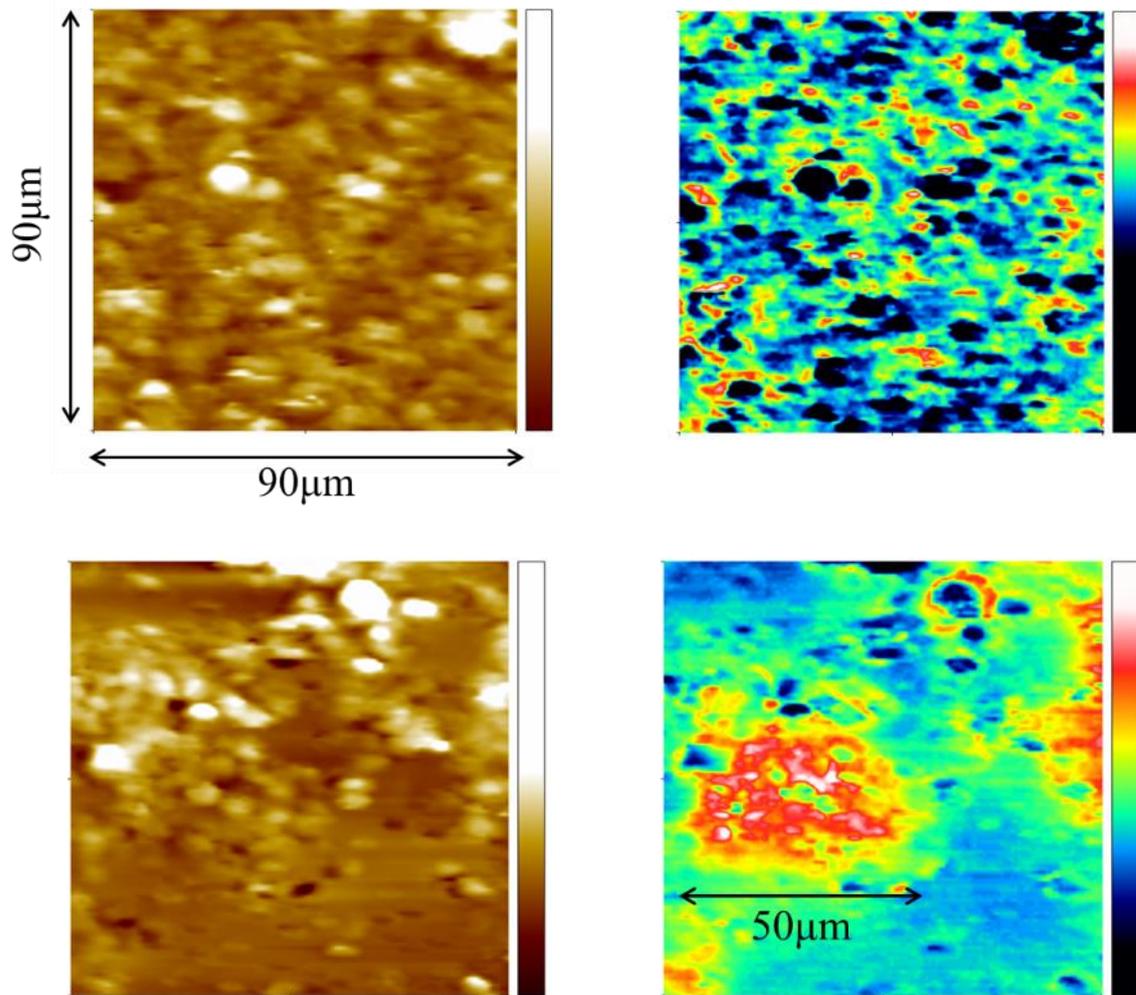


Fig. 4.15 The AFM image and thermal mapping in random structure and BN micro 3D columnar structure.

4-9 まとめ

既存の BN の凝集体からなる柱状連結構造体の合成手法においては、その柱は膜面の裏から表まで貫通はしているものの、その柱の場所、密度、直径などは制御出来なかった。これに対して、マイクロレベルで微細構造を制御したシリコン板を電極として電界を印加させることにより、その人為的な凸凹構造によって柱の場所、密度を制御出来る事を明らかにした。ここで、電磁界シミュレーションの結果からは、マイクロレベルの凸凹では高々電極表面の近傍でしか電界集中が起こっていないにもかかわらず、また、本実験においては膜の表と裏のうち片面の電極は平板であるにもかかわらず、このような制御が出来たことは特筆すべき点である。片面だけにマイクロサイズの凸凹を付ければ良いということから、それほどプロセスコストがかからずに所望の位置に三次元構造を形成出来るということを意味している。

また、スイッチングの回数を制御することにより、柱状連結構造体の太さを制御することが出来ることも見いだした。もちろん柱状連結構造体の太さはこの他にも BN の添加量を加減することなどによっても制御出来るが、更に高度に柱状構造の制御が可能になることを見いだした。

さらに、本手法により作製されたハイブリッドフィルムの熱伝導率は、従来のハイブリッド材料開発コンセプトであるファイラー配向により実現可能とされている熱伝導率の理論値を超えるものであった。その要因を X 線 CT による 3 次元解析から単純な配向性向上のみによらず、柱構造起因の熱伝導パス形成促進による効果であることを初めて見出した。

加えて、AFM に特殊なヒータープローブを適用したシステムを用いることで、マイクロ領域のサーマルマッピングの計測に成功した。この結果から、BN の柱状構造にもとづく熱伝導率の向上が局所的に発現して

いるということを可視化することが出来た。この知見は、BN の凝集体を三次元で制御することで、マイクロ熱流路を具現化出来る事を実証したこととなり、本材料が、より高度なマイクロレベルでのサーマルマネジメントに資する材料であることを実証出来たと言える。

第5章 総括

様々な材料から構成されている電子デバイスは、温度が上昇による破壊が生じやすく、電子デバイスのさらなる高性能化を進める上で、素子からの効率良い放熱技術(サーマルマネージメント)の確立が必須である。

本論文ではこの放熱技術を支える材料として近年注目されているTIM(Thermal Interface Material)の高性能化に資する新たな材料設計とそれを可能にするプロセス開発について取り組んだ。特に、従来から取り組まれてきた有機無機ハイブリッド材料中のフィラーの配向制御による機能改善コンセプトを更に一步推し進め、より高度な三次元マイクロ構造制御手法を提案した。また、熱伝導を向上させる為には単純にフィラーの配向制御を行うのみならず、フィラー同士が連結し、更に膜面の表から裏まで貫通した柱状構造体の形成が有効であるというマテリアルデザインを提唱し、その具現化に取り組んだ。

第2章

マイクロ構造制御基板への毛細管力によるフィラー構造制御手法

本章では、マイクロ構造を活かした異方性フィラーの整列や、剪断力、毛細管現象を活かしたフィラーの配向手法について開発を行った。

マイクロ構造への溶液の毛細管現象を利用し、溶液中のBNフィラーのマイクロ構造への充填およびBNフィラーの垂直配向を行った。マイクロ構造内のBNフィラーはマイクロ構造に起因した配向性を有していることを確認したが、その充填量は非常に少なく、充填量を増加させる手段として超音波照射を利用した手法も実施した。その結果、Line&Space、Dot、Holeの各マイクロ構造にBNフィラーを高充填することに成功したことがSEMによる観察結果から確認された。また、X線回折による配高度解析から本手法の適用有無で最大4.5倍もの配向性向上が示唆された。

第 3 章

スイッチング電界を利用した柱状構造凝集体の創製と構造解析

本章では、正負スイッチング DC 電場印加という特殊な手法を用いることで、ハイブリッド材料中に無機物凝集体からなる柱状構造体を明瞭に形成し、その詳細分析を行った。

まず、DC 電場を印加したシリコーン樹脂中の BN に生じる挙動を SEM により観察し、電界に平行に BN が a 軸配向することを確認した。次に、各電場印加時間におけるハイブリッドフィルムの断面をデジタルマイクロスコープにより観察し、表面の官能基により負に帯電した BN が電気泳動により陽極側へ次第に集まることを確認した。

次に、シリコーン樹脂の選定を目的に 3 種類の粘度の異なるシリコーン樹脂を用いて試料作製を行い、その断面構造をデジタルマイクロスコープにより観察し、その熱拡散率を温度波熱分析法により測定した。その結果、特異なファイラー構造(柱構造)が確認され、その構造の有無により熱拡散率が大きく異なることが確認された。このようなファイラーの柱構造自体は既に同研究チームの Cho らにより、直流電場印加におけるハイブリッド材料中において見いだされたものであるが、樹脂材料により明らかに構造が異なり、さらに、長時間電場印加することなく作製可能であることが明らかとなった。また、マイクロフォーカス型の X 線 CT を用いた三次元解析を試み、有機・無機ハイブリッド材料の三次元内部構造解析に対して X 線 CT 法が非常にパワフルな手法であることを実証した。

第 4 章

マイクロ構造制御電極による柱状構造凝集体の組織制御

本章では、BN 凝集体からなる柱状構造体という特異な構造をさらに高度に制御すること、特に、柱の間隔、配置、太さなどの人為的かつ簡便な制御を目的とし、マイクロレベルで電界集中を引き起こすためのマイクロ構造を付与した電極によって、この実現に取り組んだ。

まず、電極表面のマイクロ構造による電界の様子を電磁界シミュレーション(MAGIC)により導き出し、電界集中を引き起こすための最適な電極条件を検討した。そうして得られたマイクロ構造制御電極と正負スイッチング電場によりマイクロレベルでの柱構造の制御を行い、所望の構造制御に成功したことを X-ray による 3 次元解析から確認した。

また、本手法におけるフィラーの柱構造による熱伝導パス形成の影響で熱伝導率が有意義に向上可能という新たなコンセプトの実証に成功した。

さらに、AFM の先端にヒーターを組み込んだ局所領域熱伝導解析法により本材料の局所的な熱伝導率を解析し、柱状構造に起因した熱伝導パス形成がなされていることを実証した。

本論文では、スイッチング直流電場とマイクロ構造制御電極という二つのプロセスを提案し、実証した。スイッチング直流電場手法では、熱伝導パス形成に有利な、膜面を表から裏まで貫通するフィラー柱構造の形成に成功した。加えて、マイクロ構造制御電極の利用によりその柱構造を電極構造によって任意に制御することに成功した。特に、電極の表面近傍でしか電界集中が生じないにもかかわらず、このような制御が出来たことは特筆すべき点であり、片面だけにマイクロレベルの凸凹を付ければ良いことから、安価に所望の位置に三次元構造を形成可能である。以上のことから、本構造制御手法がより高度なサーマルマネジメント材料の合成手法として有意義であることが実証できたと言える。

参考文献

- 1) K. M. F. Shahil and A. A. Balandin: *Solid State Commun.* **152** (2012) 1331.
- 2) Y. Abe, P. C. Mathur, P. K. Bhatnagar, K. Tada and M. Onoda: *Electr. Eng. Jpn.* **174** (2011) 1.
- 3) M. Pietralla: *J. Comput. Aided Mater. Des.* **3** (1996) 273.
- 4) S. Sahu and R. K. Dutta: *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 980.
- 5) B. Lebeau and P. Innocenzi: *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 886.
- 6) H.-T. Chiu, C.-Y. Chang, C.-L. Chen, T.-Y. Chiang and M.-T. Guo: *J. Appl. Polym. Sci.* **120** (2011) 202.
- 7) P. Kumar and V. V. Guliants: *Microporous Mesoporous Mater.* **132** (2010) 1.
- 8) A. Celzard, E. McRae, J. F. Marêché, G. Furdin, M. Dufort and C. Deleuze: *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 715.
- 9) O. Haga, H. Koyama and K. Kawada: *Advanced Composite Materials* **5** (1996)
- 10) L. Duclaux, B. Nysten, J. P. Issi and A. W. Moore: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 3362.
- 11) E. K. Sichel, R. E. Miller, M. S. Abrahams and C. J. Buiocchi: *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4607.
- 12) A. Simpson and A. D. Stuckes: *J. Phys. C* **4** (1971) 1710.
- 13) 上利泰幸: (2008)
- 14) M. J. Clerk: Oxford : Clarendon Press **1** (1873)
- 15) D. A. G. Bruggeman: *Annalen der Physik* **24** (1935) 636.
- 16) L. E. Nielsen: *Journal of Applied Polymer Science* **17** (1973)
- 17) Y. Agari, A. Ueda and S. Nagai: *Journal of Applied Polymer Science* **49** (1993)
- 18) C. L. Choy, K. W. Kwok, W. P. Leung and F. P. Lau: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **32** (1994)
- 19) I. H. T. D. Kumlutas: *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **19** (2006) 441.
- 20) R. A. Hauser, J. M. Keith, J. A. King and J. L. Holdren: *Journal of Applied Polymer Science* **110** (2008)

- 21) H. He, R. Fu, Y. Han, Y. Shen and X. Song: *J Mater Sci* **42** (2007)
- 22) K. Wakashima and H. Tsukamoto: *Materials Science and Engineering: A* **146** (1991)
- 23) J. R. Lu, W. G. Weng, X. F. Chen, D. J. Wu, C. L. Wu and G. H. Chen: *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 1358.
- 24) W. Zhao, H. Wang, H. Tang and G. Chen: *Polymer* **47** (2006) 8401.
- 25) T. Takahashi, K. Suzuki, H. Awano and K. Yonetake: *Chem. Phys. Lett.* **436** (2007) 378.
- 26) T. Takahashi, T. Murayama, A. Higuchi, H. Awano and K. Yonetake: *Carbon* **44** (2006) 1180.
- 27) H. Wang, H. Zhang, W. Zhao, W. Zhang and G. Chen: *Compos. Sci. Technol.* **68** (2008) 238.
- 28) S. Asai: Uchida Rokakuho Pub. Co. (2000)
- 29)
- 30) R. S. Prasher and S. Narasimhan: *Intel Technology Journal* **09** (2005)
- 31) R. Prasher: *Proceedings of the IEEE* **94** (2006)
- 32)
- 33) H.-B. Cho, M. T. T. Huynh, T. Nakayama, S. T. Nguyen, H. Suematsu, T. Suzuki, W. Jiang, S. Tanaka, Y. Tokoi, S. W. Lee, T. Sekino and K. Niihara: *J. Nanomater.* **2013** (2013).
- 34) C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte and M. S. P. Shaffer: *Polymer* **46** (2005) 877.
- 35) P. V. Kamat, K. G. Thomas, S. Barazzouk, G. Girishkumar, K. Vinodgopal and D. Meisel: *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 10757.
- 36) H.-B. Cho, A. Konno, T. Fujihara, T. Suzuki, S. Tanaka, W. Jiang, H. Suematsu, K. Niihara and T. Nakayama: *Compos. Sci. Technol.* **72** (2011) 112.
- 37) H.-B. Cho, T. Nakayama, T. Suzuki, S. Tanaka, W. Jiang, H. Suematsu and K. Niihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 01BJ05.
- 38) H.-B. Cho, M. Shoji, T. Fujihara, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Suzuki and K. Niihara: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118** (2010) 66.

- 39) H.-B. Cho, T. Nakayama , T. Suzuki, S. Tanaka , W. Jiang , H. Suematsu and K. Niihara: *J. Nanomater.* **2011** (2011).
- 40) 虎. 日. 井. 桑野範之: セラミックス基盤工学研究センター年報 **2** (2002) 31.

付録

- 電磁界シミュレーションプログラム

```
GRAPHICS PAUSE ;
GRAPHICS PAUSEON TSY$LAST ;
=====
graphics pauseon tsys$last;
graphics pause ;
=====
SYSTEM CARTESIAN ;
TRISE = 10.0pico ;
VOLTAGE_MAX = 1kiloVOLTS;
FUNCTION FTEMPORAL(T) = 0.5*VOLTAGE_MAX*RAMP(T/Trise) ;
FUNCTION FDESIRED(T) = VOLTAGE_MAX*Smooth_RAMP(T/Trise) ;

YSIZE = 500micron;  NyCELL = 100 ;  YSTART = -YSIZE ; YEND = -
YSTART ;
ZSIZE = 630micron;  NzCELL = 100 ;  ZSTART = -ZSIZE ; ZEND = -
ZSTART ;
DY = 4micron ;
DZ = 4micron ;

AREA METALBOX CONFORMAL ystart,zstart,yend,zend ;
Mark MetalBox X1 Size dy;
Mark MetalBox X2 Size dz;
c=dy+ystart;
AREA CAVITY CONFORMAL c,zstart,-dy+yend,-dz+zend;
```

AREA ANODE CONFORMAL -

500micron,625micron,500micron,630micron;

Mark ANODE X1 Size dy;

Mark ANODE X2 Size dz;

AREA CATHODE CONFORMAL -500micron,-625micron, 500micron,-
630micron;

Mark CATHODE X1 Size dy;

Mark CATHODE X2 Size dz;

LINE INLET1 CONFORMAL -500micron,-630micron -

500micron,630micron;

AREA SI CONFORMAL -500micron, -365micron, 500micron 625micron;

AREA post01 CONFORMAL 375micron,-375micron 425micron,-
365micron;

AREA post02 CONFORMAL 275micron,-375micron 325micron,-
365micron ;

AREA post03 CONFORMAL 175micron,-375micron 225micron,-
365micron ;

AREA post04 CONFORMAL 75micron,-375micron 125micron,-
365micron;

AREA post05 CONFORMAL -25micron,-375micron 25micron,-
365micron ;

AREA post06 CONFORMAL -75micron,-375micron -125micron,-
365micron;

AREA post07 CONFORMAL -175micron,-375micron -225micron,-
365micron;

AREA post08 CONFORMAL -275micron,-375micron -325micron,-
365micron;

AREA post09 CONFORMAL -375micron,-375micron -425micron,-
365micron;

LINE ABSO1 CONFORMAL -500micron,630micron 500micron,630micron;

LINE ABSO2 CONFORMAL -500micron,-630micron 500micron,-
630micron;

LINE ABSO3 CONFORMAL 500micron,-630micron 500micron,630micron;

AREA SRA CONFORMAL -500micron, -375micron, 500micron -625micron;

AREA SRA1 CONFORMAL 425micron,-375micron 500micron,-
365micron;

AREA SRA2 CONFORMAL 325micron, -375micron, 375micron -365micron;

AREA SRA3 CONFORMAL 225micron, -375micron, 275micron -365micron;

AREA SRA4 CONFORMAL 125micron, -375micron, 175micron -365micron;

AREA SRA5 CONFORMAL 25micron, -375micron, 75micron -365micron;

AREA SRA6 CONFORMAL -25micron, -375micron, -75micron -365micron;

AREA SRA7 CONFORMAL -125micron, -375micron,-175micron -
365micron;

AREA SRA8 CONFORMAL -225micron, -375micron,-275micron -
365micron;

AREA SRA9 CONFORMAL -325micron, -375micron,-375micron -
365micron;

AREA SRA10 CONFORMAL -425micron, -375micron,-500micron -
365micron;

=====

DISPLAY ;

AUTOGRID ;
MAXWELL CENTERED ;
DURATION 1e-4 ;

=====

VOID CAVITY ;
CONDUCTOR ANODE ;
CONDUCTOR CATHODE ;

EPS=11;
EPS2=4.5;

CONDUCTOR SI COLOR BLACK ;
CONDUCTOR post01 COLOR BLACK ;
CONDUCTOR post02 COLOR BLACK;
CONDUCTOR post03 COLOR BLACK ;
CONDUCTOR post04 COLOR BLACK;
CONDUCTOR post05 COLOR BLACK ;
CONDUCTOR post06 COLOR BLACK;
CONDUCTOR post07 COLOR BLACK;
CONDUCTOR post08 COLOR BLACK;
CONDUCTOR post09 COLOR BLACK ;

DIELECTRIC SRA EPS2 COLOR WHITE
NOT_WIREFRAME ;

DIELECTRIC SRA1 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA2 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA3 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA4 EPS2 COLOR WHITE;

DIELECTRIC SRA5 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA6 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA7 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA8 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA9 EPS2 COLOR WHITE;
DIELECTRIC SRA10 EPS2 COLOR WHITE;

FUNCTION GX1(X,Y) = 1/Y ;
FUNCTION GX2(X,Y) = 0. ;

PORT ABSO1 NEGATIVE;
PORT INLET1 POSITIVE;
PORT ABSO3 NEGATIVE;
!PORT ABSO2 NEGATIVE;

Current=1A;
ENERGY=10;
EMISSION BEAM Current ENERGY
SPECIES ELECTRON
SURFACE_SPACING UNIFORM
NUMBER 1;

POISSON poisson 12 anode 100 SI 100 post01 100 post02 100
post03 100 post04 100 post05 100 post06 100 post07 100 post08 100
post09 100 cathode 0 ;

=====
OBSERVE FIELD_INTEGRAL E.DL ABSO2 suffix port;
TKMAX = 10nano; !!!50pico
DURATION TKMAX ;

TIMER PHS PERIODIC REAL 3pico 3nano 2pico ;

AREA plane1 CONFORMAL -250micron,-630micron 250micron,-
350micron;

CONTOUR FIELD E2ST plane1 PHS

AXIS Z -48.0e4 0 0.01e1

SHADE NODISPLAY DIELECTRIC

color_scale contrast_color

MOVIE avi

MOVIE_NAME e_fie1;

AREA plane1 CONFORMAL -300micron,-630micron 300micron,-
350micron;

CONTOUR FIELD PHST plane1 PHS

AXIS Z 2.0e2 0 0.1

SHADE

color_scale contrast_color

MOVIE avi

MOVIE_NAME e_fie1;

PHASESPACE AXES X1 X2 PHS ;

START ;

STOP;

業績一覧

学術論文: 2 編

- 1) T. Fujihara, H.-B. Cho, T. Nakayama, T. Suzuki, W. Jiang, H. Suematsu, H. D. Kim and K. Niihara, “Field-Induced Orientation of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Using Microscopic Mold for Thermal Interface Materials”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**[1], pp.369-373 (2012).
- 2) T. Fujihara, H.-B. Cho, M. Kanno, T. Nakayama, T. Suzuki, W. Jiang, H. Suematsu, and Koichi Niihara, “Three-Dimensional Structural Control and Analysis of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Assembly in Nanocomposite Films Induced by Electric Field Concentration”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**[2], 02BD12 (2014).

国内会議の発表: 7 件

- 1) 藤原健志, 庄司慎, 床井良徳, 武田真明, 中山忠親, 鈴木常生, 江偉華, 末松久幸, 新原皓一, “ナノ凹凸構造を利用した無機ナノシート整列プロセス”, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム (2009).
- 2) 藤原健志, 庄司慎, 武田真明, 床井良徳, 中山忠親, 鈴木常生, 江偉華, 末松久幸, 新原皓一, “ナノ空間と超音波による BN ナノシートの垂直配列制御と配向度解析”, 日本セラミックス協会 2010 年年会 (2010).
- 3) 藤原健志, 趙洪栢, 中山忠親, 鈴木常生, 江偉華, 末松久幸, 新原皓一, “電気泳動を利用した微小空間への六方晶窒化ホウ素ナノシート垂直配向制御”, 日本セラミックス協会 2011 年年会 (2011).
- 4) 藤原健志, 趙洪栢, 中山忠親, 鈴木常生, 末松久幸, 新原皓一, “微細形状を利用した六方晶窒化ホウ素ナノシートの配列制御”, 第 2 回 U3-マテリアルデザインフォーラム (2011).

- 5) 藤原健志, 趙洪栢, 中山忠親, 江偉華, 鈴木常生, 末松久幸, 新原皓一, “電場および微細形状を利用したポリシロキサン中六方晶窒化ホウ素の垂直配向制御”, 粉体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会 (2012).
- 6) 藤原健志, 趙洪栢, 中山忠親, 鈴木常生, 末松久幸, 江偉華, 阿尻雅文, 新原皓一, “電場によるポリシロキサン中六方晶窒化ホウ素の構造制御”, 平成 24 年度電気学会東京支部新潟支所研究発表会 (2012).
- 7) 藤原健志, 趙洪栢, 管野成修, 中山忠親, 鈴木常生, 末松久幸, 新原皓一, “ポリマー中における六方晶窒化ホウ素ナノシートの配向・配列制御”, 第 4 回 U3-マテリアルデザインフォーラム (2013).

国際会議の発表: 9 件

- 1) T. Fujihara, M. Takeda, M. Shoji, H.-B. Cho, Y. Tokoi, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu and K. Niihara, “The orientational control of BN nano sheet using nano trench structure”, 34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (2010).
- 2) T. Fujihara, H.-B. Cho, M. Takeda, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu and K. Niihara, “Anisotropic Control and Characterization of the Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Fabricated by Microscopic Mold”, 3rd International Congress on Ceramics (2010).
- 3) T. Fujihara, H.-B. Cho, M. Takeda, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu and K. Niihara, “Anisotropic Control of the Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Fabricated by Microscopic Mold under Electric Field”, International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries 2010 (2010).

- 4) T. Fujihara, H.-B. Cho, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu and K. Niihara, “Anisotropic Control of Hexagonal Boron Nitride Fabricated by electrophoresis in Polysiloxane”, The CJK 2011 Seminar and Winter Workshop (2011).
- 5) T. Fujihara, H.-B. Cho, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Niihara, “Anisotropic Control of the hexagonal Boron Nitride Nanosheets in Polysiloxane using Microscopic Mold”, 12th Conference of the European Ceramic Society (2011).
- 6) T. Fujihara, H.-B. Cho, T. Nakayama, T. Suzuki, W. Jiang, H. Suematsu, H. D. Kim and K. Niihara, “Anisotropic control of Hexagonal Boron Nitride for Thermal Interface Material”, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (2011).
- 7) T. Fujihara, H.-B. Cho, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Niihara, “Coordination Effects of Electric Field and Microscopic Molds over the Assembly of BN Nanosheets in Polymer-based Nanocomposites”, International Symposium on Multifunctional Ceramic Materials Based on Nanotechnology (2012) invited.
- 8) T. Fujihara, H.-B. Cho, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Niihara, “Orientation Process of BN Nanosheets in Polymer Matrix using Microscopic Mold under Electric Field”, The 14th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design Conjugated with the China-Japan-Korea A3 Foresight Program Seminar (2013).
- 9) T. Fujihara, H.-B. Cho, M. Kanno, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu and K. Niihara, “Structural Control and X-ray 3-D Characterization of Hexagonal Boron Nitride Assembly in Polysiloxane”, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (2013).

謝辞

本研究は、長岡技術科学大学 極限エネルギー密度工学研究センター 中山忠親 准教授の御指導の下で遂行されたものであり、ここに博士論文としてまとめることができました。常日頃より御指導賜り、また心温まる激励を頂きましたことをここに感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、日頃より大変貴重な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学名誉教授および長岡技術科学大学 新原皓一 学長に心より深く感謝致します。

極限エネルギー密度工学研究センター 末松久幸 教授には、副指導教官として日頃から研究の方向性についてディスカッションをして頂き、さらに、本論文の審査をして頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

極限エネルギー密度工学研究センター 鈴木常生 助教には、日頃から非常に多くの御助言および有意義なディスカッションをして頂きました。ここに心より感謝致します。

長岡技術科学大学 武田雅敏 教授、宮下幸雄 准教授、田中諭 准教授には、本論文の審査をして頂き、また、多くの有益な御助言を頂きました。ここに深く感謝致します。

極限エネルギー密度工学研究センター 江偉華 教授には、研究や設備について幅広い御助言を頂きました。ここに心より感謝致します。

同じ研究チームとして懇切丁寧な御指導、ならびに多くの有益な御助言を頂きました、極限エネルギー密度工学研究センター 趙洪栢 特任准教授に心より深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、極限エネルギー密度工学研究センターを維持して下さいました、高田雅介 元センター長および大石潔 現センター長に心より感謝致します。

実験準備のお世話して頂きました、元長岡技術科学大学電気系技術専門職員班長 関本裕治 氏、現技術職員 志田暁雄 氏に感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多くの事務業務を行っていただきました
極限エネルギー密度工学研究センター秘書 渡辺佳代子 氏、元秘書 清
水千草 氏に心より感謝し御礼申し上げます。

研究のみならず様々なサポートをして頂きました、極限エネルギー密
度工学研究センター研究補助員 荒木法子 氏、石崎彰 氏、元ものづく
り Pr 事務補佐員 小林麻美 氏に深く感謝致します。

長岡工業高等専門学校 床井良徳 准教授、苫小牧工業高等専門学校
浅見廣樹 助教、ユニオンツール株式会社 鈴木俊太郎 氏、大堀鉄太郎
氏、白幡淳 氏、諏訪浩司 氏、横尾知行 氏、電気化学工業株式会社 庄
司慎 氏、フェリック株式会社 寺内雅裕 氏、韓国生産技術研究院 金弘
大 氏には、研究を遂行する手段を一から御教授頂き、また、非常に多
くの御助言を頂きました。ここに心より深く御礼申し上げます。

共に同じ研究室で同期としてお互いに切磋琢磨し合った、李智媛 氏、
Muhammad Izuari Bin Yahya 氏、今城一嘉 氏、吉村淳 氏、関口史也 氏、
備前健史 氏に感謝の意を表します。

研究生活を行うに際し、お互いに協力し充実したものにしてくれた、
青葉知弥 氏、鈴木和真 氏、小瀧侑央 氏、Nguyen Thanh Son 氏、Huynh
Tan Minh Triet 氏、管野成修 氏を始めとした極限エネルギー密度工学
研究センターの学生の皆さんに感謝の意を表します。

留学中に研究のみならず生活においても大変お世話になりました、イ
ギリス ヨーク大学 廣畑貴文 博士、Kevin O'Grady 教授、韓国 漢陽大
学 左容昊 教授に心より感謝致します。

最後に常に暖かく励まし、筆者を支えてくれた、父 藤原義行、母 藤
原和江、弟 藤原慎平、妹 藤原育菜に心から深く感謝申し上げます。

平成 27 年 3 月

藤原 健志