

④

## 藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 5月 29日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 函館工業高等専門学校

職 名 准教授

氏 名 横山 泰 範



### 【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

④

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいで構いません。

負熱膨張性微粒子を活用した樹脂材料の熱膨張制御法の確立

(2)本研究の期間

(西暦) 2025年4月 ~ 2026年3月

(3)本研究の目的

物質・材料が普遍的に示す熱膨張は、高度に発達した現代産業において致命的な悪影響（材料の熱膨張差による部材の割れ・歪みなど）をもたらす（図1）。とりわけ微細化が極限まで発達しつつある電子デバイスを中心に、近年では $\mu\text{m}$ レベルの狭い領域の熱膨張制御が強く求められている。これまでは、低膨張材料として知られるシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の微粒子を熱膨張抑制剤として可能な限り充填し、何とか熱膨張を凌いできた。しかしながら、シリカの熱膨張は小さいとは言えあくまで正（線熱膨張率  $\alpha$ :  $\sim 0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ）であり、熱膨張抑制効果に限界がある。現状は、熱膨張が制御しきれないため出力を落とすなど性能を犠牲にするか、コストをかけて温度管理するか「苦肉の対応」が行われており、シリカを超える熱膨張抑制剤が切望されている。



図1 熱膨張を放置するならば...  
例えば、夏はピントが合うが冬は合わないカメラができてしまう。

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

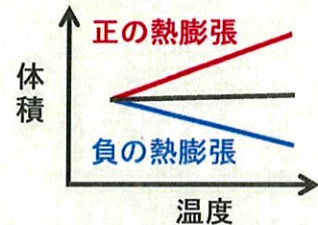


図2 負熱膨張材料による熱膨張制御の概念

負熱膨張材料  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$  は、すでに $1 \mu\text{m}$ 程度の微粒子化を実現し、さらに電氣的に絶縁性であることから電子デバイス内部部材などの熱膨張制御に好適で、大変有望な熱膨張抑制剤の候補である。しかしながら、数 $\mu\text{m}$ 程度の樹脂材料の熱膨張制御のためには、微粒子の粒形状ならびに粒径分布の制御の課題を克服しなければならない。つまり、本研究課題において、(1)さらなる微粒子化、(2)真球に近い形状の微粒子の作製、(3)粒径の大きな微粒子の除去、という3つの課題に取り組んだ。

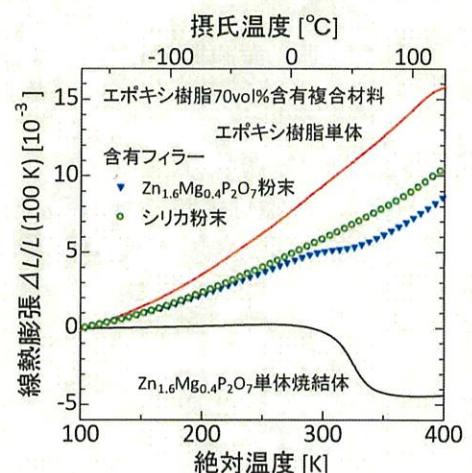


図3  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$  を体積比で30%含むエポキシ樹脂複合材料の線熱膨張(▼; 基準温度: 100 K)。エポキシ樹脂の大きな熱膨張を抑制可能である。シリカ粉末よりも熱膨張抑制能力が高い。

(4)本研究の概要

軽量で加工性に優れる一方、大きな熱膨張の特徴を持つ樹脂材料の熱膨張制御実現のため、研究代表者の研究グループが開発した負熱膨張微粒子の樹脂への複合化技術を開発する。

【到達目標】

現状では、作製した微粒子形状がいびつなため、樹脂と複合化した後に射出成型する際、樹脂複合体の流動性が著しく低下し、狭い空間に射出できないという問題がある。また、作製した微粒子は粒径分布を持ち、体積頻度中心粒径  $D_{50}$  (メジアン径) が  $1 \mu\text{m}$  程度であっても最大粒径が  $10 \mu\text{m}$  程度のものもあり、粒形状の問題と併せて精密造形への適用を阻んでいた。

そこで、粒径の揃った真球状微粒子が得られることを特長とするスプレードライ法 (図 4) により、真球化と粒径分布の先鋭化の実現を一挙にはかる。微粒子形状・粒形の制御により、負熱膨張性能を損なうことなく、かつ樹脂複合体の流動性を確保するため、真球微粒子の作製を実現する。

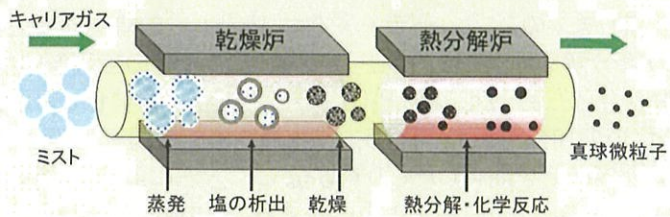


図 4 スプレードライ法概念図。原料を水溶液中で化学量論比に調製し、原料溶液のミストを熱分解することで組成・粒径の均一性に優れた真球状酸化物微粒子が得られる。

【本研究の概要】

上述の課題を克服するため、 $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$  微粒子作製において粒径の揃った真球微粒子を作製可能なスプレードライ法を適用する。これまでの予備的実験では、スプレードライ法でも固相反応法と同等の性能の  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$  微粒子が得られることが確認できているが、収量・収率ともに低く、産業応用の水準に達していなかった。本研究課題では、スプレードライ法による微粒子作製法の確立を目指し、スプレードライヤーの噴霧ユニット・加熱ユニットの改良、クエン酸溶液の濃度、スプレー噴霧時間や焼成条件の最適化を行った。微粒子形状の真球化については、スプレードライ法に希薄クエン酸水溶液による微粒子表面の溶解やジェットミルによる粉碎を組み合わせることにより真球化を試みた。粒径の大きな微粒子の除去については、遠心分離機による湿式分級の可能性を検討した。

【本研究の意義】

熱膨張は全産業分野共通の課題であり、今後技術が進歩すればするほど、求められる精度が高くなり、熱膨張の問題もより深刻化していく。本課題において開発される熱膨張抑制技術は、電子情報通信分野をはじめ、あらゆる分野で加工・測定精度や機器の性能・信頼性・耐久性を飛躍的に向上させる。電子デバイス内部部材の熱膨張制御に限らず、樹脂の熱膨張を鉄やアルミニウムと同程度に制御できれば、金属と組み合わせて使用することが可能となる。例えば自動車や航空機の部材など、我が国の基幹産業である輸送機器の分野でもシステムの高信頼化・軽量化・長寿命化などの技術革新につながる。

【本研究の特徴】

負熱膨張材料は、限界の見えたシリカの代替品として注目が集まっており、最近では様々な企業・研究機関が商品化に取り組んでいる (表 1)。いずれの競合技術も、「動作温度域が限定される」、「原料・製造コストが高い」、「量産が難しい」など、何らかの問題から大規模な社会実装に課題がある。これに対して本材料は、性能・安全性・経済性の面で大きな優位性があり、大規模な社会実装が期待される。

表 1 負熱膨張材料の開発状況。本材料は広い動作温度・高い絶縁性に加え、低コストの手法で量産できる点で大きな優位性を有する。

	本技術	競合技術1	競合技術2	競合技術3	競合技術4
化学組成	$\text{Zn}_{1.8}\text{Mg}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	$(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 他	$\text{Zr}_2\text{WO}_4(\text{PO}_4)_2$	$\text{ZrW}_2\text{O}_8$	$\text{Zr}_2\text{SP}_2\text{O}_{12}$
線熱膨張率 $\alpha$ (ppm/°C)	-66 0°C以下でも 1 ppm/°C	-2	-3	-6 ~ -9	-9 ~ -36 -36 ppm/°C: 120~180 °C
熱膨張温度 (°C)	0 ~ 70	30 ~ 800	30 ~ 300	-270 ~ 1000	30 ~ 500
特徴	性能・コスト・安全性全て良好	性能：低	性能：低	性能：中高コスト	高コスト
製品化段階	試験製造段階	製品段階 ウルテア® (A社)	製品段階 セラフィット® (B社)	試験製造段階 (C社)	試験製造段階 (D社)

## (5)本研究の内容及び成果

## 【1. さるなる微粒子化を目指したスプレードライ条件の最適化】

前述した予備的実験から、原料のクエン酸溶液のミストの噴霧量が少ないと十分な量の微粒子粉末が得られないことがわかっていたので、まずミスト噴霧量の向上を試みた。噴霧ユニットを改良し、噴霧するクエン酸水溶液の温度についても検討したが、いずれも微粒子粉末の収量向上にはつながらなかった。また、この方法で得られたクエン酸塩微粒子を焼成して最終目的物である  $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子を得るのだが、この焼成段階において粒の成長が起こることも明らかになった。この粒成長は、更なる微粒子化を狙う上での障壁となるので、最終目的物を得るためにクエン酸塩微粒子を経由しない微粒子作製方法の検討を行った。

これまでのスプレードライ法では、噴霧したミストを蒸発させクエン酸塩微粒子を生成する工程と、クエン酸の熱分解ならびに目的物を焼成する 2 段階の工程を経ている (図 4)。これに対し、本研究では最終目的物を得るため、 $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子を湿式粉碎して得られた微粒子をナノファイラー炉に直接導入し、融点近くでの加熱を短時間行う方法を試みた。微粒子表面が融点付近で一部熔融することにより、形状が球形に近づくことを期待したものである。この方法により、体積頻度 50% 粒径  $D_{50}$  (メジアン径) が従来法の 1.3  $\mu\text{m}$  から 1.1  $\mu\text{m}$  へと、より小さくすることに成功した。微粒子の粗大側の上限である体積頻度 90% 粒径  $D_{90}$  については、従来法の 3.1  $\mu\text{m}$  から 2.6  $\mu\text{m}$  へと有意に減少しており、新方法により微粒子径の分布が改善したと言える。

$Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子形状の製法による違いを検討するために、従来法ならびにナノファイラー炉を用いた方法で作製した微粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を取得し比較したところ、従来法よりもナノファイラー炉を用いた微粒子の SEM 像に細かい粒子が多く見られた。さらに、融点付近まで加熱した効果について検証したところ、従来法と比較して粒の角が取れて丸まっている様子が確認された。ナノファイラー炉を用いる作製法は、粒径の先鋭化だけでなく粒形状に丸みを帯びる効果があることが明らかになった。

## 【2. 微粒子形状の真球化】

微粒子の真球化を目指し、粒子の角が丸くなるような試みを行った。まず、 $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子が酸性溶液に若干溶解する性質を利用し、微粒子を希薄クエン酸水溶液に浸漬させる効果の検討を行った。室温のクエン酸溶液へは微粒子は溶解せず浸漬の効果はなかったのに対し、80~100℃のクエン酸溶液に対しては微粒子が溶解し角が丸くなる効果が確認できた。しかしながら 10 日以上時間がかかり、製法としては現実的なものではないことがわかった。

次に、スプレードライ法で作製した微粒子に対してジェットミル粉碎を行い、粒径の真球化への効果を検討した。ジェットミル粉碎法とは、圧縮空気などの高速ジェット気流を利用し粒子を加速・衝突させ、粒子同士の衝撃や摩擦で  $\mu\text{m}$  レベルまで粉碎する方法である。従来法で作製した微粒子に対してジェットミル粉碎を行い、SEM 像を観察したところ、粉碎前よりも丸みを帯びた形状であり、粒形状の改善が見られた。それに加えて、特筆すべきことに、ジェットミル粉碎により粒径分布にも著しい改善が見られた。ジェットミル粉碎により、 $D_{50}$  が 0.19  $\mu\text{m}$ 、 $D_{90}$  が 0.48  $\mu\text{m}$  と、大幅に減少させることに成功した (従来法:  $D_{50} = 1.3 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 3.1 \mu\text{m}$ )。最大粒径についても改善が見られ、最大粒径 3  $\mu\text{m}$  以下が達成された。

ジェットミル粉碎が良好な効果を示したことから、ナノファイラー炉で作製した微粒子に対してジェットミル粉碎を試みた。SEM 像の観察から、ジェットミル粉碎により明らかに粒子の丸みが増しており、かつ粒径が揃った大変良好な結果が得られた。粒径分布解析からは、「ナノファイラー炉+ジェットミル法」で作製した微粒子の  $D_{50}$  が 0.5~0.7  $\mu\text{m}$ 、 $D_{90}$  が 0.9~1.1  $\mu\text{m}$  とそれぞれ大幅に改善しており、最大粒径も 3  $\mu\text{m}$  以下になっていることがわかった。熱膨張抑制能力もジェットミル粉碎前の性能がほぼ維持されていた。

## 【3. 粒径の大きな微粒子の除去】

粒径分布を持った  $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子に対して、遠心分離機を用いた湿式分級法で分級可能か、検討を行った。まず、微粒子を純水に懸濁させた後一定時間遠心分離を行ない、遠心回転数つまり微粒子にかかる重力加速度に対する検討を行ったところ、遠心回転数の増加に伴い沈殿する微粒子の量が増加し沈殿せずに上清に残る微粒子は減少した。沈殿した成分と上清に残った成分の微粒子について、それぞれ乾燥後に SEM 像観察を行ったところ、上清・沈殿の SEM 像においても微粒子が凝集していた。高倍率での SEM 像観察を行ったところ、沈殿と比較して上清の粒子はより小さな粒子が凝集してできており、大きい微粒子は主に沈殿にいることがわかった。

微粒子の遠心沈降速度はストークスの式で表され、微粒子粒径の2乗・重力加速度・微粒子と溶媒の密度差に比例して速くなる一方、溶媒の粘度に反比例する関係にあることが知られている。純水溶媒による遠心分離では、装置の最低回転数での遠心でも多くの微粒子が沈殿していた結果であったため、溶媒の密度・粘度を上昇させ、それに伴う粒子の沈降速度の低下を期待して、純水溶媒の代わりに60wt%ショ糖溶液を用いた条件で微粒子に対する遠心分離を行った。純水溶媒と比較したとき、同じ回転数つまり同じ重力加速度条件での遠心においても、ショ糖溶液を溶媒としたときの方が沈殿した微粒子は少なく、上清に残る微粒子の量は多かった。ショ糖溶液を溶媒として用いることで、狙い通り微粒子の遠心沈降速度が低下し、小さい粒径の微粒子が沈殿しにくくなっていることがわかった。ショ糖溶液を用いて遠心分離した微粒子試料のSEM像観察からも、純水を用いた場合と比較して、上清中に小さな粒子がより多く存在していることが確認された。これらの結果から、遠心分離機による微粒子の湿式分級法をもちいることで、粒径の大きな微粒子のみを除くことが可能であることが示された。

#### (6)本研究の考察

微粒子の形状・粒径分布に対する製法の再検討から、既存の製法で作製した微粒子に対するジェットミル粉砕が微粒子径だけで見ると最も効果的であった。しかしながら、元来  $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7$  微粒子が持つ「凝集し易い性質」は、ジェットミル粉砕後においても見られており、樹脂との複合化において、とりわけ樹脂内での均一分散に関して、この性質が不利な方向に働くことが十分に予想できる。一方、興味深いことに、ナノフィラ炉で作製した微粒子ではこの凝集性は著しく低減していた。これらのことから、本研究課題の成果として、微粒子粒径・形状・凝集性の観点から、「ナノフィラ炉で作製した微粒子に対するジェットミル粉砕」を行う製法が、現時点において樹脂の熱膨張抑制剤として最適な製法であると考えられることができる。今回「粒の角が取れ丸みを帯びた形状」で、「中心粒径  $D_{50}$  1  $\mu\text{m}$  以下かつ最大粒径 3  $\mu\text{m}$  以下」の微粒子作製が可能となった。

従来法においても本研究課題で得られた最適な方法で作製した微粒子においても、どうしても粗大側に裾を引いた粒径分布となっている。この「粗大側の微粒子」を取り除くため、今回遠心分離機を用いた微粒子に対する湿式分級法の有効性が確かめられた。しかしながら、同時にいくつかの問題点も明らかになってきた。まず、遠心分離を経た微粒子試料をそのまま乾燥させただけでは、小さな粒であっても凝集体が形成されてしまい、分級後に粒の分散の工程が必要になることである。特に、ショ糖溶液を溶媒として用いた場合、ショ糖溶液を完全に洗浄する必要があることもわかった。このショ糖を洗浄するために、一度上清と沈殿に分けた微粒子に対して、純水で再懸濁して粒を全て沈殿させ、上澄みに残るショ糖を捨て、再度純水での遠心分離を繰り返すことを試みたが、この時にかける重力加速度が大きくなる程粒の凝集体が大きいものになる傾向も見られた。今後は遠心による洗浄の他に透析法でショ糖を除くことも検討する必要がある。

今回、「丸みを帯びた形状」かつ「先鋭化した粒径分布」の微粒子作製法が見いだされた他、粗大側にある大きな粒を除くために湿式分級法が有効であることがわかった。今後は、分級した負熱膨張微粒子に対して詳細な検討を行い、粒径の大きさが負熱膨張性能や樹脂複合体の流動性へ及ぼす影響について評価するとともに、強固な微粒子／樹脂界面の形成や多剤併用による機能向上などを検討して予定である。

④

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

名古屋大学大学院工学研究科、教授、竹中康司

(8)本研究の成果の公表先

M. Kawakita, F. Ikawa, K. Yagi, M. Kano, T. Kubo, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, D. Hirai, and K. Takenaka, "Composition evolution of crystal structure and negative thermal expansion in pyro-vanadate-phosphate  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ ", *Appl. Phys. Lett.* 126 (9), 091902 (5 pages), 2025.

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。

添付書類（研究状況を示す写真等の資料）

2025 年度研究助成 「負熱膨張性微粒子を活用した樹脂材料の熱膨張制御法の確立」

函館工業高等専門学校 准教授 横山泰範

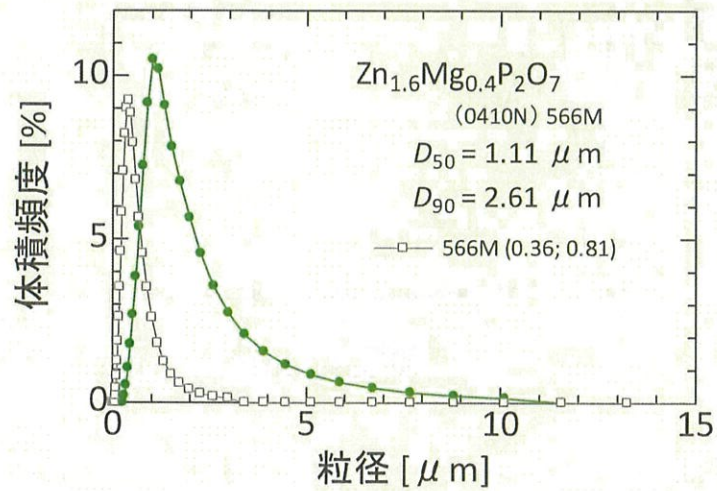


図 S1. ナノファイラー炉で生成された微粒子の粒径分布.

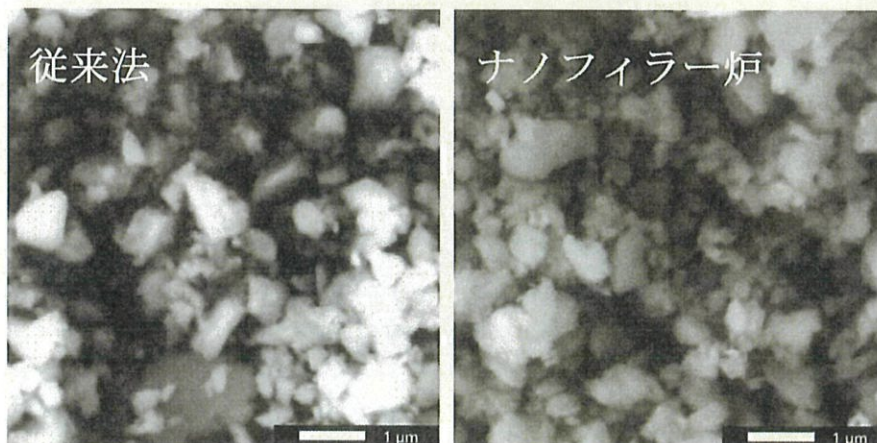


図 S2.  $\text{Zn}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$  微粒子の SEM 像の製法による違い:  
(左) 従来法, (右) ナノファイラー炉による方法.

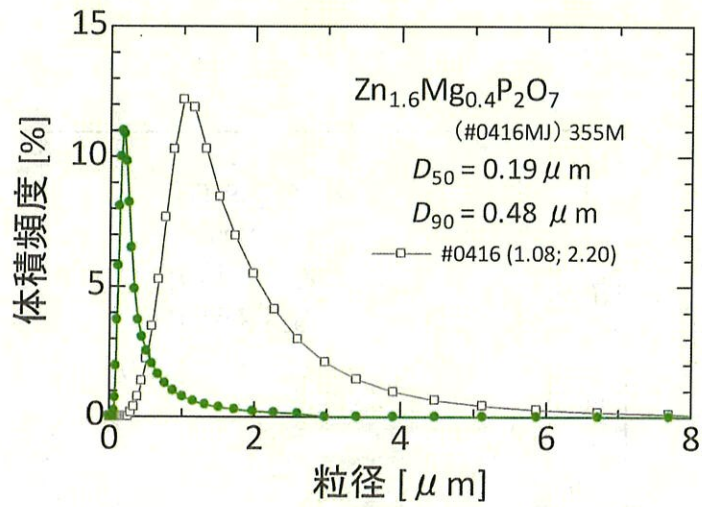


図 S3. 微粒子の粒径分布に対するジェットミル粉砕の効果.

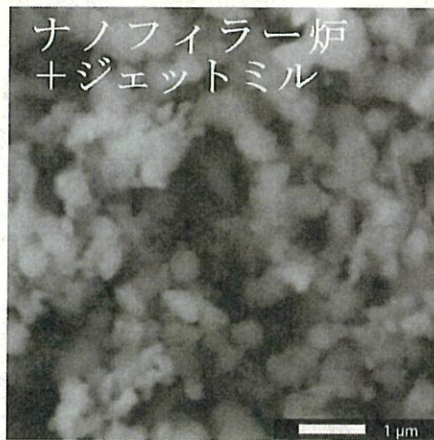


図 S4. ナノフィラー炉で作製した微粒子をジェットミル粉砕した粉末の SEM 像.

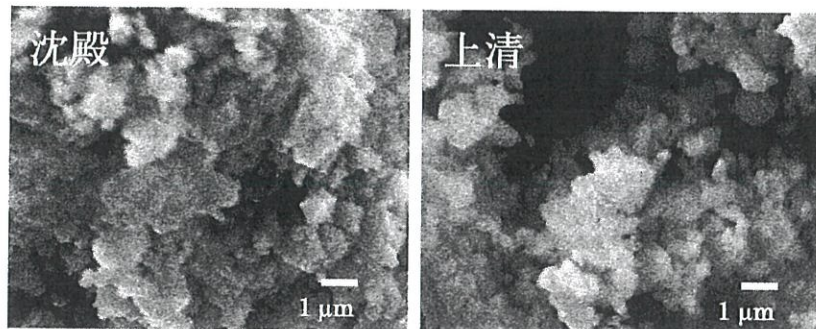


図 S5. 純水溶媒, 11 g, 10 分間の遠心分離による沈殿 (左) と上清 (右) に分画された微粒子の SEM 像.

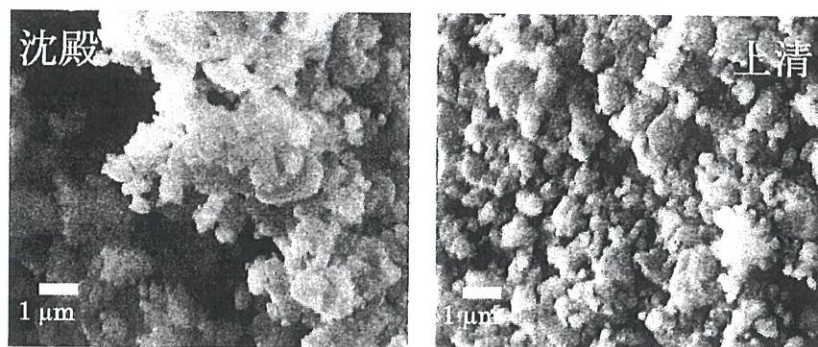


図 S6. 60wt% ショ糖溶液溶媒, 11 g, 10 分間の遠心分離による沈殿 (左) と上清 (右) に分画された微粒子の SEM 像.

