

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7462243号
(P7462243)

(45)発行日 令和6年4月5日(2024.4.5)

(24)登録日 令和6年3月28日(2024.3.28)

(51)国際特許分類	F I
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
B 3 2 B 9/04 (2006.01)	B 3 2 B 9/04
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20 Z

請求項の数 7 (全23頁)

(21)出願番号	特願2022-538674(P2022-538674)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日	令和3年7月2日(2021.7.2)	(74)代理人	100170575 弁理士 森 太士
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/025157	(74)代理人	100141449 弁理士 松本 隆芳
(87)国際公開番号	WO2022/019092	(74)代理人	100142446 弁理士 細川 覚
(87)国際公開日	令和4年1月27日(2022.1.27)	(72)発明者	栗副 直樹 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
審査請求日	令和5年1月4日(2023.1.4)	(72)発明者	佐藤 夏希 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-125102(P2020-125102)		
(32)優先日	令和2年7月22日(2020.7.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物及び金属酸化水酸化物の少なくとも一方を含有する無機物質を含む無機層と、前記無機層の表面に設けられ、樹脂と、前記樹脂内に分散され、前記無機層の前記無機物質と直接固着する無機粒子とを含有する樹脂層と、
を備え、

前記無機層の断面における気孔率は20%以下であり、
赤外分光法又はX線回折法で測定した場合に、前記無機層からヒドロキシ基に由来するピークが検出される、複合部材。

【請求項2】

前記無機層の断面における気孔率は10%以下である、請求項1に記載の複合部材。

【請求項3】

前記無機粒子はヒドロキシ基を有する、請求項1又は2に記載の複合部材。

【請求項4】

前記無機粒子と前記無機層に含まれる無機物質とは連続して一体的に結合している、請求項1から3のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項5】

前記無機粒子は前記無機層の無機物質に含まれる金属元素を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項6】

前記樹脂層に対する前記無機粒子の含有率は10体積%以上70体積%以下である、請求項1から5のいずれか一項に記載の複合部材。

【請求項7】

前記無機層に含まれる無機物質は多結晶体である、請求項1から6のいずれか一項に記載の複合部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合部材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、セラミックスとプラスチックとを接着剤を介して貼り合わせた複合部材が知られている。しかしながら、セラミックス又はプラスチックに液状接着剤を塗布した後に、所定の圧力を加え、セラミックスとプラスチックとを接着剤を介して貼り合わせても、十分な接合強度を得ることは困難である。

【0003】

そこで、特許文献1では、セラミックスの表面で液状接着剤を固化させて接着剤層を形成し、表面が接着剤層により被覆されているセラミックスに対して溶融樹脂を射出する方法を開示している。この方法により、セラミックスとプラスチックとの間に接着剤層が介在する複合体が製造される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2014-128975号公報

【発明の概要】

【0005】

従来技術では、接着剤として、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリブチレンテレフタレート、酢酸ニブチル及び有機溶剤を主成分とする液状接着剤が使用されている。しかしながら、このような接着剤を使用した場合であっても、接着剤層が劣化した場合には、セラミックスとプラスチックとが剥離するおそれがある。

【0006】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、本発明の目的は、接着剤を介さずに無機層と樹脂層とが強固に接合された複合部材を提供することにある。

【0007】

上記課題を解決するために、本発明の態様に係る複合部材は、金属酸化物及び金属酸化水酸化物の少なくとも一方を含有する無機物質を含む無機層を備える。複合部材は、無機層の表面に設けられ、樹脂と、樹脂内に分散され、無機層の無機物質と直接固着する無機粒子とを含有する樹脂層を備える。無機層の断面における気孔率は20%以下であり、赤外分光法又はX線回折法で測定した場合に、無機層からヒドロキシ基に由来するピークが検出される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本実施形態に係る複合部材の一例を概略的に示す模式図である。

【図2】図2は、本実施形態に係る無機層の一例を概略的に示す断面図である。

【図3】図3は、無機層の無機物質と樹脂層の無機粒子とが直接固着する様子を示す断面図である。

【図4】図4は、無機層の無機物質と樹脂層の無機粒子とが連続して一体的に結合している様子を示す断面図である。

【図5】図5は、実施例1の試験サンプルを500倍で観察したSEM像である。

10

20

30

40

50

【図 6】図 6 は、実施例 1 の試験サンプルを 5 0 0 0 倍で観察した S E M 像である。

【図 7】図 7 は、実施例 2 の試験サンプルを 5 0 0 倍で観察した S E M 像である。

【図 8】図 8 は、実施例 2 の試験サンプルを 5 0 0 0 倍で観察した S E M 像である。

【図 9】図 9 は、比較例 1 の試験サンプルを 5 0 0 倍で観察した S E M 像である。

【図 1 0】図 1 0 は、比較例 1 の試験サンプルを 5 0 0 0 倍で観察した S E M 像である。

【図 1 1】図 1 1 は、実施例 1 の試験サンプル 1 において、位置 1 の反射電子像を示す図である。

【図 1 2】図 1 2 は、実施例 1 の試験サンプル 1 において、位置 1 の反射電子像を二値化した画像である。

【図 1 3】図 1 3 は、実施例 1 の試験サンプル 1 において、位置 2 の反射電子像を示す図である。

10

【図 1 4】図 1 4 は、実施例 1 の試験サンプル 1 において、位置 2 の反射電子像を二値化した画像である。

【図 1 5】図 1 5 は、実施例 1 の試験サンプル 1 において、位置 3 の反射電子像を示す図である。

【図 1 6】図 1 6 は、実施例 1 の試験サンプル 1 において、位置 3 の反射電子像を二値化した画像である。

【図 1 7】図 1 7 は、実施例 1 の無機層、アルミナ及び水酸化アルミニウムの赤外吸収スペクトルである。

【図 1 8】図 1 8 は、実施例 1 の無機層の X R D パターン、及び、アルミナの X R D パターンを示すグラフである。

20

【図 1 9】図 1 9 は、図 1 8 の X R D パターンを拡大したグラフである

【図 2 0】図 2 0 は、実施例 1 の X R D パターンのフィッティング結果、並びに I C S D (無機結晶構造データベース) に登録されたベーマイト、アルミナ及びアルミナの X R D パターンを示すグラフである。

【図 2 1】図 2 1 は、アルミナの X R D パターンのフィッティング結果、並びに I C S D に登録されたアルミナ及びベーマイトの X R D パターンを示すグラフである。

【図 2 2】図 2 2 は、ベーマイト及び水酸化アルミニウムの T G 曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 0 9】

30

以下、図面を用いて本実施形態に係る複合部材及び複合部材の製造方法について詳細に説明する。なお、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率と異なる場合がある。

【0 0 1 0】

[複合部材]

本実施形態の複合部材 1 は、図 1 に示すように、無機層 1 0 と、樹脂層 2 0 とを備えている。樹脂層 2 0 は、無機層 1 0 の表面に設けられる。樹脂層 2 0 は、無機層 1 0 の一方の面のみに設けられてもよく、無機層 1 0 の両方の面に設けられてもよい。

【0 0 1 1】

(無機層 1 0)

40

本実施形態に係る無機層 1 0 は、例えば図 2 に示すように、複数の粒子 1 1 を含んでもよい。無機層 1 0 は、無機物質の粒子 1 1 同士が互いに結合することにより形成されてもよい。

【0 0 1 2】

無機層 1 0 は、複数の粒子 1 1 の各々を結合する結合部 1 2 を含んでもよい。無機層 1 0 は、複数の粒子 1 1 が結合部 1 2 を介さず、複数の粒子 1 1 の各々が直接結合する部分を有していてもよい。結合部 1 2 は、複数の粒子 1 1 の各々の表面の一部を覆ってもよく、全部を覆ってもよい。

【0 0 1 3】

無機層 1 0 は、無機物質を含む。無機物質は、複数の粒子 1 1 及び結合部 1 2 の少なく

50

ともいづれか一方に含まれていてよい。すなわち、無機物質は、複数の粒子 1 1 又は結合部 1 2 のいずれか一方に含まれてもよく、複数の粒子 1 1 及び結合部 1 2 の両方に含まれてもよい。

【 0 0 1 4 】

無機層 1 0 に含まれる無機物質は、金属酸化物及び金属酸化水酸化物の少なくとも一方を含有する。すなわち、無機物質は、金属酸化物又は金属酸化水酸化物のいずれか一方を含有してもよく、金属酸化物及び金属酸化水酸化物の両方を含有してもよい。金属酸化物は、金属元素に酸素のみが結合した化合物であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

金属酸化物及び金属酸化水酸化物の少なくとも一方は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素を含有していることが好ましい。本明細書において、アルカリ土類金属は、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムに加えて、ベリリウム及びマグネシウムを包含する。卑金属は、アルミニウム、亜鉛、ガリウム、カドミウム、インジウム、すず、水銀、タリウム、鉛、ビスマス及びポロニウムを包含する。半金属は、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルを包含する。この中でも、無機物質は、亜鉛、アルミニウム及びマグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素を含有していることが好ましい。これらの金属元素を含有する無機物質は、後述するように、加圧加熱法により、無機物質に由来する結合部 1 2 を容易に形成することが可能となる。

【 0 0 1 6 】

金属酸化物は、例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム、並びに酸化亜鉛と酸化マグネシウムとの複合体からなる群より選ばれる少なくとも一つを含んでいてもよい。このような金属酸化物によって、耐久性の高い無機層 1 0 を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

金属酸化水酸化物は、例えばアルミニウム酸化水酸化物を含んでいてもよい。アルミニウム酸化水酸化物としては、 $Al(OH)_3$ の組成式で示されるペーマイトが挙げられる。ペーマイトは、水に不溶であり、酸及びアルカリにも常温下では、ほとんど反応しないことから化学的安定性が高い。さらに、ペーマイトは、脱水温度が 500 前後と高いことから耐熱性にも優れるという特性を有する。また、ペーマイトは、比重が 3.07 程度であるため、無機層 1 0 がペーマイトを含む場合には、軽量であり、かつ、化学的安定性に優れる無機層 1 0 を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

無機層 1 0 に含まれる無機物質がペーマイトである場合、粒子 1 1 は、ペーマイト相のみを含む粒子であってもよく、ペーマイトと、ペーマイト以外の酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウムとの混合相を含む粒子であってもよい。例えば、粒子 1 1 は、ペーマイトを含む相と、ギブサイト ($Al(OH)_3$) を含む相が混合した粒子であってもよい。隣接する粒子 1 1 は、アルミニウムの酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一方を介して結合していることが好ましい。すなわち、粒子 1 1 は、有機化合物を含む有機バインダーで結合しておらず、アルミニウムの酸化物及び酸化水酸化物以外の無機物質を含む無機バインダーでも結合していないことが好ましい。なお、隣接する粒子 1 1 がアルミニウムの酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一方を介して結合している場合、当該アルミニウムの酸化物及び酸化水酸化物は、結晶質であってもよく、非晶質であってもよい。

【 0 0 1 9 】

無機層 1 0 がペーマイトを含む場合、ペーマイト相の存在割合が 50 質量%以上であることが好ましく、60 質量%以上であることがより好ましく、70 質量%以上であることがさらに好ましい。ペーマイト相の割合が増加することにより、軽量であり、かつ、化学的安定性及び耐熱性に優れた無機層 1 0 を得ることができる。なお、無機層 1 0 におけるペーマイト相の割合は、X線回折法により無機層 1 0 の X線回折パターンを測定した後、リートベルト解析を行うことにより、求めることができる。

【 0 0 2 0 】

10

20

30

40

50

無機層 10 に含まれる無機物質がペーナイトである場合、結合部 12 がペーナイト相を含んでいてもよい。結合部 12 がペーナイト相を含む場合、複数の粒子 11 は、窒化アルミニウムを含んでいてもよい。窒化アルミニウムは、電気抵抗が大きく絶縁耐力も高い特性を有し、さらにセラミックス材料としては非常に高い熱伝導率を示す。複数の粒子 11 は、有機化合物を含む有機バインダーで結合しておらず、ペーナイト相以外の無機バインダーでも結合していなくてもよい。また、後述するように、無機層 10 は、無機物質の粉末と水との混合物を加圧しながら加熱することにより形成することができ、反応促進剤なども使用する必要がない。そのため、無機層 10 は、有機バインダー及び無機バインダー、並びに反応促進剤に由来する不純物が存在しないことから、窒化アルミニウム及びペーナイト本来の特性を保持することが可能となる。

10

【0021】

無機物質は、上記金属元素の酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一つを主成分として含有することがより好ましい。すなわち、無機物質は、上記金属元素の酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一つを 50 mol% 以上含有することが好ましく、80 mol% 以上含有することがより好ましい。また、無機層 10 も、酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一方を主成分とすることが好ましい。すなわち、無機層 10 は、酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一方を 50 mol% 以上含有することが好ましく、80 mol% 以上含有することがより好ましい。

【0022】

無機層 10 に含まれる無機物質は、多結晶体であることが好ましい。無機層 10 に含まれる無機物質が多結晶体であることにより、無機物質がアモルファスである場合と比べて、耐久性の高い無機層 10 を得ることができる。無機物質の粒子 11 は結晶質の粒子であり、無機層 10 は多数の粒子 11 が凝集してなるものであってもよい。なお、無機物質の粒子 11 は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素を含有する結晶質の粒子であることがより好ましい。また、無機物質の粒子 11 は、上記金属元素の酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一つを含有する結晶質の粒子であることが好ましい。無機物質の粒子 11 は、上記金属元素の酸化物及び酸化水酸化物の少なくとも一つを主成分とする結晶質の粒子であることがより好ましい。

20

【0023】

無機層 10 に含まれる無機物質は、カルシウム化合物の水和物を含まないことが好ましい。ここでいうカルシウム化合物は、ケイ酸三カルシウム（エーライト、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、ケイ酸二カルシウム（ビーライト、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、カルシウムアルミネート（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、カルシウムアルミノフェライト（ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、硫酸カルシウム（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）である。無機層 10 に含まれる無機物質が上記カルシウム化合物の水和物を含む場合、無機層 10 の断面における気孔率が 20% を超えて、強度が低下する可能性がある。そのため、無機物質は、上記カルシウム化合物の水和物を含まないことが好ましい。また、無機層 10 に含まれる無機物質は、リン酸セメント、リン酸亜鉛セメント、及びリン酸カルシウムセメントも含まないことが好ましい。無機物質がこれらのセメントを含まないことにより、無機層 10 の断面における気孔率が低下することから、機械的強度を高めることができる。

30

40

【0024】

複数の粒子 11 の平均粒子径は、特に限定されない。粒子 11 の平均粒子径は、300 nm 以上 50 μm 以下であることが好ましく、300 nm 以上 30 μm 以下であることがより好ましく、300 nm 以上 20 μm 以下であることがさらに好ましい。無機物質の粒子 11 の平均粒子径がこの範囲内であることにより、粒子 11 同士が強固に結合し、無機層 10 の強度を高めることができる。なお、本明細書において、「平均粒子径」の値としては、特に言及のない限り、走査型電子顕微鏡（SEM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用する。

50

【 0 0 2 5 】

無機物質の粒子 1 1 の形状は特に限定されないが、例えば球状とすることができる。また、粒子 1 1 は、ウィスカー状（針状）の粒子、又は鱗片状の粒子であってもよい。ウィスカー状粒子又は鱗片状粒子は、球状粒子と比べて他の粒子との接触性が高まり、無機層 1 0 の強度が向上しやすい。そのため、粒子 1 1 としてこのような形状の粒子を用いることにより、無機層 1 0 全体の強度を高めることが可能となる。

【 0 0 2 6 】

ここで、無機層 1 0 に含まれる無機物質は、実質的に水和物を含まないことが好ましい。本明細書において、「無機物質は、実質的に水和物を含有しない」とは、無機物質に故意に水和物を含有させたものではないことを意味する。そのため、無機物質に水和物が不可避不純物として混入した場合は、「無機物質は、実質的に水和物を含有しない」という条件を満たす。なお、ペーサイトは金属酸化水酸化物であることから、本明細書においては水和物に包含されない。

10

【 0 0 2 7 】

無機層 1 0 は、無機物質の粒子群により構成されていることが好ましい。すなわち、無機層 1 0 は、無機物質を含む複数の粒子 1 1 により構成されており、無機物質の粒子 1 1 同士が互いに結合することにより、無機層 1 0 が形成されていることが好ましい。この際、粒子 1 1 同士は、点接触の状態であってもよく、粒子 1 1 の粒子面同士が接触した面接触の状態であってもよい。

【 0 0 2 8 】

結合部 1 2 は、非晶質の無機化合物を含むことが好ましい。具体的には、結合部 1 2 は、非晶質の無機化合物のみを含む部位であってもよく、非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とが混在してなる部位であってもよい。また、結合部 1 2 は、非晶質の無機化合物の内部に結晶質の無機化合物が分散した部位であってもよい。非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とが混在している場合、非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とは、同じ化学組成を有していてもよく、互いに異なる化学組成を有していてもよい。

20

【 0 0 2 9 】

無機物質の粒子 1 1 及び結合部 1 2 は同じ金属元素を含有し、当該金属元素はアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。すなわち、粒子 1 1 に含まれる無機物質と、結合部 1 2 に含まれる非晶質の無機物質は、少なくとも同じ金属元素を含有していることが好ましい。粒子 1 1 に含まれる無機物質と、結合部 1 2 に含まれる非晶質の無機物質は化学組成が同じであってもよく、化学組成が異なってもよい。具体的には、金属元素が亜鉛である場合、粒子 1 1 に含まれる無機物質と結合部 1 2 に含まれる非晶質の無機物質は、両方とも酸化亜鉛（ ZnO ）であってもよい。あるいは、粒子 1 1 に含まれる無機物質は ZnO であるが、結合部 1 2 に含まれる非晶質の無機物質は ZnO 以外の亜鉛含有酸化物であってもよい。

30

【 0 0 3 0 】

粒子 1 1 及び結合部 1 2 の両方に含まれる金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、並びに酸化亜鉛と酸化マグネシウムとの複合体からなる群より選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。後述するように、これらの金属酸化物を用いることにより、簡易な方法で結合部 1 2 を形成することが可能となる。

40

【 0 0 3 1 】

無機層 1 0 の断面における気孔率は 2 0 % 以下である。すなわち、無機層 1 0 の断面を観察した場合、単位面積あたりの気孔の割合の平均値が 2 0 % 以下である。気孔率が 2 0 % 以下の場合には、気孔を起点として、無機層 1 0 にひび割れが発生することが抑制されるため、複合部材 1 の曲げ強さを高めることが可能となる。なお、無機層 1 0 の断面における気孔率は 1 5 % 以下であることが好ましく、1 0 % 以下であることがより好ましく、5 % 以下であることがさらに好ましい。無機層 1 0 の断面における気孔率が小さいほど、気孔を起点としたひび割れが抑制されるため、複合部材 1 の強度を高めることが可能とな

50

る。

【0032】

本明細書において、気孔率は次のように求めることができる。まず、無機層10の断面を観察し、気孔と気孔以外とを判別する。そして、単位面積と当該単位面積中の気孔の面積とを測定し、単位面積あたりの気孔の割合を求める。このような単位面積あたりの気孔の割合を複数箇所で求めた後、単位面積あたりの気孔の割合の平均値を、気孔率とする。なお、無機層10の断面を観察する際には、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることができる。また、単位面積と当該単位面積中の気孔の面積は、顕微鏡で観察した画像を二値化することにより測定してもよい。

【0033】

無機層10の内部に存在する気孔の大きさは特に限定されないが、可能な限り小さい方が好ましい。気孔の大きさが小さいことにより、気孔を起点としたひび割れが抑制されるため、無機層10の強度を高め、無機層10の機械加工性を向上させることが可能となる。なお、無機層10の気孔の大きさは、5 μm以下であることが好ましく、1 μm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましい。無機層10の内部に存在する気孔の大きさは、上述の気孔率と同様に、無機層10の断面を顕微鏡で観察することにより、求めることができる。

【0034】

複合部材1では、赤外分光法又はX線回折法で測定した場合に、無機層10からヒドロキシ基に由来するピークが検出される。具体的には、上記ピークのピーク面積がバックグラウンドレベルよりも大きい場合に、無機層10から上記ピークが検出されると判断することができる。ピーク面積は、無機層10を構成する材料の種類にもよるが、後述する実施例で実施する方法によって算出することができる。赤外分光法で測定する場合、ピーク面積は、 2 cm^{-1} 以上であってもよく、 3 cm^{-1} 以上であってもよい。X線回折法で測定する場合、ピーク面積は、 $1000^\circ (2\theta) \cdot \text{cps}$ 以上であってもよく、 $2000^\circ (2\theta) \cdot \text{cps}$ 以上であってもよく、 $4000^\circ (2\theta) \cdot \text{cps}$ 以上であってもよい。

【0035】

無機層10を高温で加熱するとヒドロキシ基が脱離してしまうため、無機層10に上記のようなピークが検出されるには、無機層10を低温で加熱する必要がある。無機層10は、後述するように、原料を50 ~ 300 °Cのような低温で加熱しながら加圧することにより得ることができるため、ヒドロキシ基に由来するピークが検出される。また、無機層10は、低温で加熱しながら加圧することにより得ることができるため、例えば、無機層10に耐熱性の低い部材を添加することができる。無機層10には、例えば、樹脂粒子及び色素のような有機物を添加することができる。

【0036】

無機層10の厚み t_1 は特に限定されないが、例えば50 μm以上とすることができる。本実施形態の複合部材1は、後述するように、加圧加熱法により形成している。そのため、厚みの大きな無機層10を容易に得ることができる。なお、無機層10の厚み t_1 は1 mm以上とすることができ、1 cm以上とすることもできる。無機層10の厚み t_1 の上限は特に限定されないが、例えば50 cmとすることができる。

【0037】

（樹脂層20）

樹脂層20は、図1に示すように、樹脂21と、無機粒子22とを含有する。無機粒子22は、樹脂21内に分散される。したがって、樹脂21は、無機粒子22の表面の少なくとも一部を覆う。樹脂21は、無機粒子22の表面の一部のみを覆っていてもよく、無機粒子22の全表面を覆っていてもよい。

【0038】

無機粒子22は、図3に示すように、無機層10の無機物質と直接固着する。無機粒子22が無機層10の無機物質と直接固着することにより、無機層10と樹脂層20との接着力が向上するため、無機層10と樹脂層20とが剥離するのを抑制することができる。

10

20

30

40

50

なお、本実施形態でいう固着とは、無機粒子22と無機層10とが接しており、無機粒子22が無機層10と樹脂層20との接着力向上に貢献していることを意味する。したがって、本実施形態でいう固着とは、無機粒子22と無機層10とが接しているが、無機粒子22と無機層10に含まれる無機物質とが連続して一体的に結合していないものも含まれる。

【0039】

なお、図4に示すように、無機粒子22と無機層10に含まれる無機物質とは、連続して一体的に結合していることが好ましい。無機粒子22と無機層10に含まれる無機物質とがこのように結合することにより、無機層10と樹脂層20とが無機物質及び無機粒子22を介して強固に結合する。そのため、無機層10と樹脂層20との接着力が向上するため、無機層10と樹脂層20との剥離をさらに抑制することができる。

10

【0040】

樹脂21は、熱硬化性樹脂であってもよく、熱可塑性樹脂であってもよい。熱可塑性樹脂は、例えば、ポリアクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、オレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエチレンテレフタレート及びポリイミドからなる群より選択される少なくとも1つの樹脂が含まれることが好ましい。熱硬化性樹脂は、例えば、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、ポリウレタン及びポリイミドからなる群より選択される少なくとも1つの樹脂が含まれることが好ましい。

【0041】

無機粒子22は、例えば無機物質を含んでいる。無機粒子22に含まれる無機物質は、金属酸化物及び金属酸化水酸化物の少なくとも一方を含んでいてもよい。すなわち、無機物質は、金属酸化物又は金属酸化水酸化物のいずれか一方を含んでいてもよく、金属酸化物及び金属酸化水酸化物の両方を含んでいてもよい。金属酸化物は、金属元素に酸素のみが結合した化合物であることが好ましい。金属酸化物及び金属酸化水酸化物の少なくとも一方は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素を含有していることが好ましい。

20

【0042】

無機粒子22は、無機層10の無機物質に含まれる金属元素を含むことが好ましい。無機層10に含まれる無機物質と、樹脂層20に含まれる無機粒子22とが同種の金属元素を含むことにより、無機層10の無機物質と無機粒子22との反応性が高くなる。そのため、無機層10の無機物質と無機粒子22との結合が強くなり、無機層10と樹脂層20との密着性をより向上させることができる。無機層10の無機物質と、無機粒子22に含まれる無機物質とは、化学組成が同じであってもよく、異なってもよい。具体的には、金属元素が亜鉛である場合、無機層10の無機物質と無機粒子22に含まれる無機物質は、両方とも酸化亜鉛(ZnO)であってもよい。あるいは、無機層10の無機物質は ZnO であるが、無機粒子22に含まれる無機物質は ZnO 以外の亜鉛含有酸化物であってもよい。

30

【0043】

無機粒子22はヒドロキシ基を有することが好ましい。無機粒子22は、例えば、シリカ及びアルミナなどの酸化物、水酸化アルミニウムなどのような水酸化物を含んでいてもよい。無機粒子22がヒドロキシ基を有することにより、無機粒子22と無機層10の無機物質とが、水素結合によって強固に結合する。そのため、無機層10と樹脂層20との密着性をさらに向上させることができる。なお、無機粒子22がヒドロキシ基を有するかどうかは、上述のように、赤外分光法又はX線回折法で測定することができる。

40

【0044】

無機粒子22の平均粒子径は、特に限定されない。無機粒子22の平均粒子径は、300nm以上50 μ m以下であることが好ましく、300nm以上30 μ m以下であることがより好ましく、300nm以上20 μ m以下であることがさらに好ましい。無機粒子22の平均粒子径がこの範囲内であることにより、樹脂層20の機械的強度を大きく損ねることなく、無機層10と樹脂層20との接着強度を高めることができる。

50

【 0 0 4 5 】

無機粒子 2 2 の各々の形状は特に限定されないが、例えば球状とすることができる。また、無機粒子 2 2 の各々は、ウィスカー状（針状）の粒子、又は鱗片状の粒子であってもよい。

【 0 0 4 6 】

樹脂層 2 0 に対する無機粒子 2 2 の含有率は、1 0 体積%以上 7 0 体積%以下であることが好ましい。無機粒子 2 2 の含有率が 1 0 体積%以上である場合、無機層 1 0 に含まれる無機物質と、樹脂層 2 0 に含まれる無機粒子 2 2 との固着面積が大きくなることから、無機層 1 0 と樹脂層 2 0 との密着性が高くなる。また、無機粒子 2 2 の含有率が 7 0 体積%以下である場合、樹脂層 2 0 中の樹脂 2 1 の割合が多くなり、樹脂 2 1 の特性を維持した複合部材 1 を形成することができる。無機粒子 2 2 の含有率は、1 5 体積%以上であることがより好ましく、2 0 体積%以上であることがさらに好ましい。また、無機粒子 2 2 の含有率は、5 0 体積%以下であることがより好ましく、3 0 体積%以下であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 4 7 】

樹脂層 2 0 の厚み t_2 は特に限定されないが、例えば 5 0 μm 以上とすることができる。なお、複合部材 1 の厚み t_2 は 1 mm 以上とすることができ、1 cm 以上とすることもできる。複合部材 1 の厚み t_2 の上限は特に限定されないが、例えば 5 0 cm とすることができる。

【 0 0 4 8 】

複合部材 1 の形状は特に限定されないが、例えば板状又は膜状とすることができる。また、複合部材 1 の厚み t_3 は特に限定されないが、例えば 5 0 μm 以上とすることができる。本実施形態の複合部材 1 は、後述するように、加圧加熱法により形成している。そのため、厚みの大きな複合部材 1 を容易に得ることができる。なお、複合部材 1 の厚み t_3 は 1 mm 以上とすることができ、1 cm 以上とすることもできる。複合部材 1 の厚み t_3 の上限は特に限定されないが、例えば 5 0 cm とすることができる。

20

【 0 0 4 9 】

このように、本実施形態の複合部材 1 は、金属酸化物及び金属酸化水酸化物の少なくとも一方を含有する無機物質を含む無機層 1 0 を備える。複合部材 1 は、無機層 1 0 の表面に設けられ、樹脂 2 1 と、樹脂 2 1 内に分散され、無機層 1 0 の無機物質と直接固着する無機粒子 2 2 とを含有する樹脂層 2 0 を備える。無機層 1 0 の断面における気孔率は 2 0 % 以下であり、赤外分光法又は X 線回折法で測定した場合に、無機層 1 0 からヒドロキシ基に由来するピークが検出される。

30

【 0 0 5 0 】

本実施形態に係る複合部材 1 は、樹脂層 2 0 の無機粒子 2 2 が無機層 1 0 の無機物質と直接固着する。そのため、複合部材 1 は、接着剤を介さずに無機層 1 0 と樹脂層 2 0 とが強固に接合される。また、無機層 1 0 の断面における気孔率が 2 0 % 以下であり、気孔を起点として、無機層 1 0 にひび割れが発生することが抑制されるため、複合部材 1 の曲げ強さを高めることが可能となる。さらに、無機層 1 0 は、後述するように、低温で加熱しながら加圧することにより得ることができるため、例えば、無機層 1 0 に耐熱性の低い部材を添加することができる。

40

【 0 0 5 1 】

〔 複合部材の製造方法 〕

次に、本実施形態に係る複合部材 1 の製造方法について説明する。

【 0 0 5 2 】

まず、無機層 1 0 に含まれる無機物質がペーサイトである複合部材 1 の製造方法について説明する。無機物質がペーサイトである複合部材 1 は、水硬性アルミナと、水を含む溶媒とを混合した後、加圧して加熱することにより製造することができる。水硬性アルミナは、水酸化アルミニウムを加熱処理して得られる酸化物であり、アルミナを含んでいる。このような水硬性アルミナは、水和反応によって結合及び硬化する性質を有する。その

50

ため、加圧加熱法を用いることにより、水硬性アルミナの水和反応が進行して水硬性アルミナ同士が互いに結合しつつ、ベーマイトに結晶構造が変化することにより、無機層 10 を形成することができる。

【 0 0 5 3 】

具体的には、まず、水硬性アルミナの粉末と、水を含む溶媒とを混合して混合物を調製する。水を含む溶媒は、純水又はイオン交換水であることが好ましい。水を含む溶媒は、水以外に、酸性物質又はアルカリ性物質が含まれていてもよい。また、水を含む溶媒は水が主成分であればよく、例えば有機溶媒（例えばアルコールなど）が含まれていてもよい。

【 0 0 5 4 】

水硬性アルミナに対する溶媒の添加量は、水硬性アルミナの水和反応が十分に進行する量であることが好ましい。溶媒の添加量は、水硬性アルミナに対して 20 ~ 200 質量% が好ましく、50 ~ 150 質量% がより好ましい。

10

【 0 0 5 5 】

次いで、金型の内部に、樹脂と無機粒子とを含有する樹脂層を配置する。そして、水硬性アルミナと水を含む溶媒とを混合してなる混合物が樹脂層の表面に配置されるように、金型の内部に上記混合物を充填する。当該混合物を金型に充填した後、必要に応じて金型を加熱してもよい。そして、金型の内部に配置された樹脂層及び混合物に圧力を加えることにより、金型の内部が高圧状態となる。この際、水硬性アルミナが高充填化し、水硬性アルミナの粒子同士が互いに結合することで、高密度化する。具体的には、水硬性アルミナに水を加えることにより、水硬性アルミナが水和反応し、水硬性アルミナ粒子の表面に、ベーマイトと水酸化アルミニウムが生成する。そして、金型内部で当該混合物を加熱しながら加圧することにより、生成したベーマイトと水酸化アルミニウムが隣接する水硬性アルミナ粒子の間を相互に拡散して、水硬性アルミナ粒子同士が徐々に結合する。その後、加熱により脱水反応が進行することで、水酸化アルミニウムからベーマイトに結晶構造が変化する。なお、このような水硬性アルミナの水和反応、水硬性アルミナ粒子間の相互拡散、及び脱水反応は、ほぼ同時に進行すると推測される。また、上記混合物と樹脂層とを加熱しながら加圧することにより、混合物に由来する無機物質が樹脂層の無機粒子と直接固着する。例えば、水硬性アルミナ粒子が樹脂層の無機粒子と直接固着する。

20

【 0 0 5 6 】

そして、金型の内部から成形体を取り出すことにより、無機層 10 と樹脂層 20 とを備える複合部材 1 を得ることができる。

30

【 0 0 5 7 】

なお、水硬性アルミナと水を含む溶媒とを混合してなる混合物の加熱加圧条件は、水硬性アルミナと当該溶媒との反応が進行するような条件であれば特に限定されない。例えば、水硬性アルミナと水を含む溶媒とを混合してなる混合物を、50 ~ 300 に加熱しつつ、10 ~ 600 MPa の圧力で加圧することが好ましい。なお、水硬性アルミナと水を含む溶媒とを混合してなる混合物を加熱する際の温度は、80 ~ 250 であることがより好ましく、100 ~ 200 であることがさらに好ましい。樹脂層に含まれる樹脂が熱可塑性樹脂である場合には、熱可塑性樹脂の融点以下の温度で加熱することが好ましい。また、水硬性アルミナと水を含む溶媒とを混合してなる混合物を加圧する際の圧力は、50 ~ 600 MPa であることがより好ましく、200 ~ 600 MPa であることがさらに好ましい。

40

【 0 0 5 8 】

次に、無機層 10 に含まれる無機物質がベーマイトである複合部材 1 の別の製造方法について説明する。無機物質がベーマイトである複合部材 1 は、窒化アルミニウム粉末と、水を含む溶媒とを混合した後、加圧して加熱することにより製造することができる。

【 0 0 5 9 】

具体的には、まず、窒化アルミニウムの粉末と水を含む溶媒とを混合して混合物を調製する。水を含む溶媒は、純水又はイオン交換水であることが好ましい。水を含む溶媒は、水以外に、酸性物質又はアルカリ性物質が含まれていてもよい。また、水を含む溶媒は水

50

が主成分であればよく、例えば有機溶媒（例えばアルコールなど）が含まれていてもよい。さらに、水を含む溶媒は、アンモニアが含まれていてもよい。

【0060】

窒化アルミニウムに対する溶媒の添加量は、後述する窒化アルミニウムの加水分解反応が進行して、窒化アルミニウムの表面に水酸化アルミニウムが生成する量であることが好ましい。溶媒の添加量は、窒化アルミニウムに対して5～100質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましい。

【0061】

次いで、金型の内部に、樹脂と無機粒子とを含有する樹脂層を配置する。そして、窒化アルミニウムと水を含む溶媒とを混合してなる混合物が樹脂層の表面に配置されるように、金型の内部に上記混合物を充填する。当該混合物を金型に充填した後、必要に応じて金型を加熱する。そして、金型の内部に配置された樹脂層及び混合物に圧力を加えることにより、金型の内部が高圧状態となる。この際、窒化アルミニウムが高充填化し、窒化アルミニウムの粒子同士が互いに結合することで、高密度化する。具体的には、混合物を加熱しながら加圧することにより、窒化アルミニウムと水分とが反応して窒化アルミニウムの表面に水酸化アルミニウムが生成される。生成した水酸化アルミニウムは、隣接する窒化アルミニウムの間を相互に拡散して、窒化アルミニウム同士が徐々に連結する。その後、加熱により脱水反応が進行することで、水酸化アルミニウムからペーマイトに結晶構造が変化する。その結果、隣接する窒化アルミニウム粒子は、ペーマイトを含むペーマイト相を介して結合する。また、上記混合物と樹脂層とを加熱しながら加圧することにより、混合物に由来する無機物質が樹脂層の無機粒子と直接固着する。

【0062】

そして、金型の内部から成形体を取り出すことにより、無機層10と樹脂層20とを備える複合部材1を得ることができる。

【0063】

なお、窒化アルミニウムと水を含む溶媒とを混合してなる混合物の加熱加圧条件は、窒化アルミニウムと当該溶媒との反応及び水酸化アルミニウムの脱水反応が進行するような条件であれば特に限定されない。例えば、上記混合物を50～300に加熱しつつ、10～600MPaの圧力で加圧することが好ましい。樹脂層に含まれる樹脂が熱可塑性樹脂である場合には、熱可塑性樹脂の融点以下の温度で加熱することが好ましい。なお、上記混合物を加熱する際の温度は、80～250であることがより好ましく、100～200であることがさらに好ましい。また、上記混合物を加圧する際の圧力は、50～600MPaであることがより好ましく、200～600MPaであることがさらに好ましい。

【0064】

次に、無機層10に含まれる無機物質が金属酸化物である複合部材1の製造方法について説明する。無機物質の粉末に溶媒を添加する。溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、無機物質の粉末を加圧及び加熱した際に、無機物質の一部を溶解することが可能なものを用いることができる。また、溶媒としては、無機物質と反応して、当該無機物質とは異なる無機物質を生成することが可能なものを用いることができる。このような溶媒としては、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、水、アルコール、ケトン及びエステルからなる群より選ばれる少なくとも一つを用いることができる。酸性水溶液としては、pH1～3の水溶液を用いることができる。アルカリ性水溶液としては、pH10～14の水溶液を用いることができる。酸性水溶液としては、有機酸の水溶液を用いることが好ましい。また、アルコールとしては、炭素数が1～12のアルコールを用いることが好ましい。

【0065】

次いで、金型の内部に、樹脂と無機粒子とを含有する樹脂層を配置する。そして、無機物質と溶媒とを含む混合物が樹脂層の表面に配置されるように、金型の内部に上記混合物を充填する。当該混合物を金型に充填した後、必要に応じて金型を加熱してもよい。そし

て、金型の内部に配置された樹脂層及び混合物に圧力を加えることにより、金型の内部が高圧状態となる。この際、混合物中の無機物質が緻密化すると同時に、無機物質の粒子同士が互いに結合する。また、上記混合物と樹脂層とを加熱しながら加圧することにより、混合物に由来する無機物質が樹脂層の無機粒子と直接固着する。

【0066】

ここで、溶媒として、無機物質の一部を溶解するものを用いた場合、高圧状態では、無機物質に含まれる無機化合物が溶媒に溶解する。溶解した無機化合物は、無機物質の間の空隙に浸入する。そして、この状態で混合物中の溶媒を除去することにより、無機物質の間に、無機物質に由来する結合部12が形成される。また、溶媒として、無機物質と反応して、当該無機物質とは異なる無機物質を生成するものを用いた場合、高圧状態では、無機物質を構成する無機化合物が溶媒と反応する。そして、反応により生成した他の無機物質が、無機物質の間の空隙に充填され、他の無機物質に由来する結合部12が形成される。

10

【0067】

無機物質と溶媒とを含む混合物の加熱加圧条件は、溶媒として、無機物質の一部を溶解するものを用いた場合、無機物質の表面の溶解が進行するような条件であれば特に限定されない。また、当該混合物の加熱加圧条件は、溶媒として、無機物質と反応して、当該無機物質とは異なる無機物質を生成するものを用いた場合、無機物質と溶媒との反応が進行するような条件であれば特に限定されない。例えば、無機物質と溶媒とを含む混合物を、50～300 に加熱した後、10～600 MPaの圧力で加圧することが好ましい。なお、無機物質と溶媒とを含む混合物を加熱する際の温度は、80～250 であることがより好ましく、100～200 であることがさらに好ましい。樹脂層に含まれる樹脂が熱可塑性樹脂である場合には、熱可塑性樹脂の融点以下の温度で加熱することが好ましい。また、無機物質と溶媒とを含む混合物を加圧する際の圧力は、50～400 MPaであることがより好ましく、50～200 MPaであることがさらに好ましい。

20

【0068】

そして、金型の内部から成形体を取り出すことにより、無機層10と樹脂層20とを備える複合部材1を得ることができる。

【0069】

ここで、セラミックスを含む無機部材の製造方法としては、焼結法が知られている。焼結法は、無機物質を含む固体粉末の集合体を融点よりも低い温度で加熱することにより、焼結体を得る方法である。ただし、焼結法では、例えば1000 以上に固体粉末を加熱する。そのため、焼結法を用いて耐熱性の低い有機物を含む無機層10を得ようとしても、高温での加熱により有機物が炭化してしまう。しかしながら、本実施形態の複合部材1の製造方法では、300 以下という低温で加熱するため、有機物の炭化が起こり難い。

30

【0070】

さらに、本実施形態の製造方法では、無機物質の粉末を、加熱しながら加圧していることから、無機物質が凝集して緻密な無機層10となる。その結果、無機層10内部の気孔が少なくなることから、高い強度を有する複合部材1を得ることができる。

【0071】

このように、本実施形態に係る複合部材1の製造方法は、水硬性アルミナと水を含む溶媒とを混合して混合物を得る工程と、当該混合物を樹脂層の表面に配置した状態で樹脂層と当該混合物とを加圧及び加熱する工程とを有する。そして、混合物の加熱加圧条件は、50～300 の温度で、10～600 MPaの圧力とすることが好ましい。この製造方法では、低温条件下で複合部材1を成形することから、得られる無機層10はベーマイト相を主体とする。そのため、軽量であり、かつ、化学的安定性に優れた複合部材1を簡易な方法で得ることができる。

40

【0072】

また、別の実施形態に係る複合部材1の製造方法は、窒化アルミニウム粒子と、水を含む溶媒とを混合して混合物を得る工程と、当該混合物を樹脂層の表面に配置した状態で樹脂層と当該混合物とを加圧及び加熱する工程と、を有する。そして、混合物の加熱加圧条

50

件は、50～300の温度で、10～600MPaの圧力とすることが好ましい。本実施形態の製造方法は加熱温度が低温であることから、得られる無機層10では、ペーサイト相を介して窒化アルミニウムが結合している。そのため、機械的強度及び化学的安定性に優れた複合部材1を簡易な方法で得ることが可能となる。

【0073】

また、別の実施形態に係る複合部材1の製造方法は、無機物質を溶解する溶媒又は無機物質と反応する溶媒と、無機物質の粉末とを混合して混合物を得る工程を有する。当該方法は、当該混合物を樹脂層の表面に配置した状態で樹脂層と当該混合物とを加圧及び加熱する工程を有する。そして、混合物の加熱加圧条件は、50～300の温度で、10～600MPaの圧力とすることが好ましい。本実施形態の製造方法では、このような低温条件下で複合部材1を成形することから、物理的又は化学的特性の熱による変化を抑制することができる。そのため、様々な用途に適用可能な複合部材1を得ることができる。

10

【0074】

[複合部材を備える部材]

次に、複合部材1を備える部材について説明する。複合部材1は、上述のように、厚みの大きな板状とすることができ、さらに緻密であるため安定性にも優れている。また、複合部材1は、機械的強度が高く、一般的なセラミックス部材と同様に切断することができると共に、表面加工することもできる。そのため、複合部材1は、建築部材として好適に用いることができる。建築部材としては特に限定されないが、例えば、外壁材(サイディング)、屋根材などを挙げることができる。また、建築部材としては、道路用材料、外溝用材料も挙げることができる。

20

【0075】

複合部材1は、電子機器向けの部材としても好適に用いることができる。電子機器向けの部材としては、例えば構造材、耐熱部材、絶縁部材、放熱部材、断熱部材、封止材、回路基板、光学部材などを挙げることができる。

【実施例】

【0076】

以下、本実施形態を実施例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0077】

30

(実施例1)

まず、無機物質として、住友化学株式会社製の水硬性アルミナBK-112を準備した。当該水硬性アルミナは、中心粒径が16 μ mである。水硬性アルミナは、ペーサイトとギブサイト(水酸化アルミニウム)との混合物である。なお、水硬性アルミナにはアルミナも含まれている。そして、水硬性アルミナに対して80質量%となるようにイオン交換水を秤量した後、水硬性アルミナとイオン交換水とを、メノウ製の乳鉢と乳棒を用いて混合することにより、混合物を得た。

【0078】

また、樹脂と無機粒子とを含有する厚さ2mmの樹脂板を準備した。無機粒子は、樹脂板に対して33質量%となるように樹脂に混練した。樹脂板には、樹脂として熱可塑性アクリル樹脂を用い、無機粒子として住友化学株式会社製の水硬性アルミナBK-112を用いた。熱可塑性アクリル樹脂は、三菱ガス化学株式会社製のMMA75質量%と旭化学工業株式会社製のPMMA25wt%とを混合し、化薬アクゾ株式会社製のトリゴノックス121-50Eを重合開始剤として0.3質量%添加して熱硬化した。熱硬化条件は70で1.5時間、80で0.5時間及び120で1時間、この順番で加熱した。

40

【0079】

次に、内部空間を有する円筒状の成形用金型(10)の内部に、樹脂板を配置した。そして、得られた混合物が樹脂板の表面に配置されるように、金型の内部に上記のようにして得られた混合物を充填した。そして、金型の内部に配置された樹脂板及び混合物を、400MPa、80、10分の条件で加熱及び加圧することにより、無機層と樹脂層と

50

を備える複合部材を試験サンプルとして得た。

【 0 0 8 0 】

(実施例 2)

樹脂板に用いる無機粒子をシリカ粒子 (フミテック株式会社製の溶融シリカ F 2 0 7 C) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして複合部材を試験サンプルとして得た。

【 0 0 8 1 】

(比較例 1)

樹脂板に無機粒子を混練しない以外は、実施例 1 と同様にして複合部材を試験サンプルとして得た。

【 0 0 8 2 】

[評価]

(スコッチテープ試験)

円柱状の試験サンプルの樹脂層を固定し、無機層の表面に日東電工株式会社のテープ (品番 No . 2 9) を気泡が入らないように貼り付け、無機層からテープを勢いよく剥離し、無機層と樹脂層との接着性を評価した。スコッチテープ試験の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

【 表 1 】

	スコッチテープ試験
実施例 1	剥離なし
実施例 2	剥離なし
比較例 1	剥離あり

【 0 0 8 4 】

表 1 に示すように、スコッチテープ試験の結果、実施例 1 及び実施例 2 の試験サンプルは無機層と樹脂層が剥離しなかったが、比較例 1 の試験サンプルは剥離が発生した。この結果から、樹脂層に無機粒子を添加することで、無機層と樹脂層との接着性が向上することが分かる。

【 0 0 8 5 】

(断面観察)

円柱状の試験サンプルを割断した断面を、走査型電子顕微鏡 (S E M) を用いて観察した。観察面には金のスパッタリングを施した。図 5 は実施例 1 の試験サンプルを 5 0 0 倍で観察した S E M 像である。図 6 は実施例 1 の試験サンプルを 5 0 0 0 倍で観察した S E M 像である。図 7 は実施例 2 の試験サンプルを 5 0 0 倍で観察した S E M 像である。図 8 は実施例 2 の試験サンプルを 5 0 0 0 倍で観察した S E M 像である。図 9 は比較例 1 の試験サンプルを 5 0 0 倍で観察した S E M 像である。図 1 0 は比較例 1 の試験サンプルを 5 0 0 0 倍で観察した S E M 像である。

【 0 0 8 6 】

実施例 1 の S E M 像では、図 6 の枠内に示されるように、樹脂層 2 0 に含まれる無機粒子 2 2 と、無機層 1 0 に含まれる粒子 1 1 とが連続して一体的に結合していた。実施例 2 の S E M 像では、図 8 の枠内に示されるように、樹脂層 2 0 に含まれる無機粒子 2 2 と、無機層 1 0 に含まれる粒子 1 1 が、連続して一体的には結合していないが、直接固着していた。比較例 1 の S E M 像では、図 1 0 の枠内に示されるように、樹脂層 2 0 と無機層 1 0 との間に空隙が観察された。

【 0 0 8 7 】

スコッチテープ試験と断面観察の結果から、樹脂層 2 0 に無機粒子 2 2 が含まれている場合、無機粒子 2 2 が無機層 1 0 に含まれる無機物質と直接固着するために、樹脂層 2 0 と無機層 1 0 との接着性が向上したと考えられる。

【 0 0 8 8 】

(気孔率測定)

まず、円柱状である実施例 1 の試験サンプルの断面に、クロスセクションポリッシャー加工 (C P 加工) を施した。次に、走査型電子顕微鏡 (S E M) を用い、実施例 1 の試験サンプルの断面について、2 0 0 0 倍の倍率で反射電子像を観察した。実施例 1 の試験サンプルの断面の 3 か所 (位置 1 ~ 3) を観察することにより得られた反射電子像を、図 1 1、図 1 3 及び図 1 5 にそれぞれ示す。

【 0 0 8 9 】

次いで、3 視野の S E M 像についてそれぞれ二値化することにより、気孔部分を明確にした。図 1 1、図 1 3 及び図 1 5 の反射電子像を二値化した画像を、それぞれ図 1 2、図 1 4 及び図 1 6 に示す。図 1 2、図 1 4 及び図 1 6 において、黒色部分が気孔である。そして、二値化した画像から気孔部分の面積割合を算出し、平均値を気孔率とした。図 1 2 より、位置 1 の気孔部分の面積割合は 0 . 6 9 % であった。図 1 4 より、位置 2 の気孔部分の面積割合は 0 . 7 5 % であった。図 1 6 より、位置 3 の気孔部分の面積割合は 1 . 1 4 % であった。そのため、実施例 1 の試験サンプルの気孔率は、位置 1 ~ 位置 3 の気孔部分の面積割合の平均値である 0 . 8 6 % であった。

10

【 0 0 9 0 】

気孔率の測定結果から、実施例 1 の無機層の気孔率が小さいことが分かった。無機層の気孔率が小さいため、気孔を起点として、無機層にひび割れが発生することが抑制されると考えられる。なお、実施例 1 の無機層の気孔率についてのみ評価したが、実施例 2 の無機層も同様の材料及び方法で作製されているため、同様の結果になると予想される。

20

【 0 0 9 1 】

(F T - I R (フーリエ変換赤外分光法))

実施例 1 の無機層の赤外吸収スペクトルを株式会社島津製作所の I R T r a c e r - 1 0 0 を用いて測定した。なお、ネガティブコントロールとして、住友化学株式会社製の高純度アルミナ A A - 3 の粉末も同様の方法で測定した。また、ポジティブコントロールとして、K C 株式会社製の水酸化アルミニウム K H - 1 0 8 も同様の方法で測定した。赤外吸収スペクトルは、測定モードを透過法、測定領域を $4 0 0 \sim 7 5 0 0 \text{ cm}^{-1}$ ($1 . 3 3 \sim 2 5 \mu\text{m}$)、積算回数を 3 0 回として測定した。図 1 7 は、実施例 1 の無機層、アルミナ及び水酸化アルミニウムの赤外吸収スペクトルである。

30

【 0 0 9 2 】

次に、得られた赤外吸収スペクトルから、ヒドロキシ基に由来するピークのピーク面積を算出した。具体的には、以下の数式 (1) にしたがって、ピーク面積を算出した。

【 0 0 9 3 】

【 数 1 】

$$S1 = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} (A(\tilde{\nu}) - BG(\tilde{\nu})) \Delta(\tilde{\nu}) \quad (1)$$

【 0 0 9 4 】

上記数式 (1) 中、S 1 はピーク面積 (cm^{-1})、 $\tilde{\nu}_1$ は波数 $2 6 0 0 \text{ cm}^{-1}$ 、及び $\tilde{\nu}_2$ は波数 $3 8 0 0 \text{ cm}^{-1}$ 、A () は波数 における吸光度、BG () は波数 における BG (バックグラウンド) 線の吸光度、 Δ は波数の分解能 (cm^{-1}) を表す。なお、上記数式 (1) 中のニュー・チルダを文章中では と記載している。また、BG 線は、ピークの両裾におけるバックグラウンド領域の赤外吸収スペクトル同士を結ぶ直線とした。バックグラウンド領域は、 $2 4 0 0 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $2 6 0 0 \text{ cm}^{-1}$ 未満の波数領域と、 $3 8 0 0 \text{ cm}^{-1}$ 超 $4 0 0 0 \text{ cm}^{-1}$ 以下の波数領域とした。表 2 は、各赤外吸収スペクトルのピーク面積である。

40

【 0 0 9 5 】

50

【表 2】

	ピーク面積 [cm ⁻¹]
実施例 1	3.76
アルミナ	1.16
水酸化アルミニウム	17.4

【0096】

10

図 17 及び表 2 の結果から、ピーク面積がバックグラウンドレベルであるアルミナと比較し、実施例 1 の無機層のピーク面積は 3.76 cm⁻¹ であり、実施例 1 の無機層からヒドロキシ基に由来するピークが検出された。なお、実施例 1 の無機層のピーク面積のみ算出したが、実施例 2 の無機層も同様の材料及び方法で作製されているため、同様の結果になると予想される。

【0097】

(X線回折測定)

リガク社製 Mini Flex 粉末 X 線回折 (XRD) 装置を用い、実施例 1 の無機層をアルミナ乳鉢で粉砕した粉末の XRD パターンを測定した。X 線源は CuK (波長 = 1.54056)、管電圧は 40 kV、管電流は 15 mA、測定範囲は 2θ = 10° ~ 70° とした。なお、ネガティブコントロールとして、住友化学株式会社製の高純度アルミナ AA-3 の粉末の XRD パターンも同様の方法で測定した。図 18 は、実施例 1 の無機層の XRD パターン、及び、アルミナの XRD パターンを示すグラフである。また、図 19 は、図 18 の XRD パターンを拡大したグラフである。

20

【0098】

次に、得られた XRD パターンから、ペーサイト (AlOOH) のメインピーク (2θ = 14.4°) を中心とするピークのピーク面積を算出した。具体的には、以下の数式 (2) にしたがって、ピーク面積を算出した。

【0099】

【数 2】

30

$$S_2 = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} (I(2\theta) - BG(2\theta)) \Delta(2\theta) \quad (2)$$

【0100】

上記数式 (2) 中、S₂ はピーク面積 (cm⁻¹)、2θ₁ は角度 2θ = 12°、及び 2θ₂ は角度 2θ = 16.8° を表す。I(2θ) は角度 2θ における強度 (cps)、BG(2θ) は角度 2θ における BG (バックグラウンド) 線の強度 (cps)、Δ(2θ) はステップ角度 (2θ = 0.02°) を表す。また、BG 線は、ピークの両裾におけるバックグラウンド領域の XRD パターン同士を結ぶ直線とした。バックグラウンド領域は、11.5° 以上 12° 未満の角度領域と、16.8° 超 17.3° 以下の角度領域とした。表 3 は、各 XRD パターンのピーク面積である。

40

【0101】

【表 3】

	ピーク面積 [degree (2θ)·cps]
実施例 1	8640
アルミナ	244

50

【0102】

図18及び図19並びに表3の結果から、ピーク面積がバックグラウンドレベルであるアルミナと比較し、実施例1の無機層のピーク面積は $8640^\circ(2) \cdot cps$ であり、実施例1の無機層からヒドロキシ基に由来するピークが検出された。

【0103】

次に、得られたXRDパターンをリートベルト解析して各相の割合を求めた。図20は、上から順番に、実施例1のXRDパターンのフィッティング結果、並びにICSD(無機結晶構造データベース)に登録されたベーマイト、アルミナ及びアルミナのXRDパターンを示すグラフである。図21は、上から順番に、アルミナのXRDパターンのフィッティング結果、並びにICSDに登録されたアルミナ及びベーマイトのXRDパターンを示すグラフである。表4は、リートベルト解析して得られた各相の割合である。

10

【0104】

【表4】

	実施例1	アルミナ
ベーマイト	56	1.7
α -アルミナ	14	98.3
γ -アルミナ	29	-

【0105】

リートベルト解析の結果、ベーマイト相の存在割合がバックグラウンドレベルであるアルミナと比較し、実施例1の無機層は、ベーマイト相が56質量%であり、実施例1の無機層からヒドロキシ基に由来するピークが検出された。なお、実施例1の無機層のみ解析したが、実施例2の無機層も同様の材料及び方法で作製されているため、同様の結果になると予想される。

20

【0106】

(TG(熱重量測定))

図22は、ベーマイト及び水酸化アルミニウムのTG曲線である。図22に示すように、ベーマイト又は水酸化アルミニウムを加熱した場合、脱水縮合でヒドロキシ基が脱離してアルミナが生成することによる重量減少が見られる。この結果から、ベーマイト又は水酸化アルミニウムのようなヒドロキシ基を有する無機物質を、焼結法のように、例えば1000以上に固体粉末を加熱する場合には、アルミナが生成される。そのため、このような焼結体では、本実施例のようなヒドロキシ基が検出されないと考えられる。

30

【0107】

特願2020-125102号(出願日:2020年7月22日)の全内容は、ここに援用される。

【0108】

以上、本実施形態を説明したが、本実施形態はこれらに限定されるものではなく、本実施形態の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

【産業上の利用可能性】

40

【0109】

本開示によれば、接着剤を介さずに無機層と樹脂層とが強固に接合された複合部材を提供することができる。

【符号の説明】

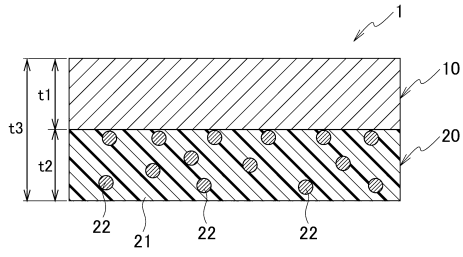
【0110】

- 1 複合部材
- 10 無機層
- 20 樹脂層
- 21 樹脂
- 22 無機粒子

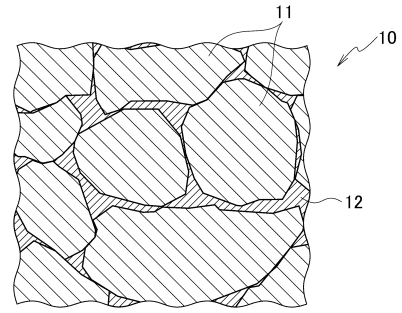
50

【図面】

【図 1】

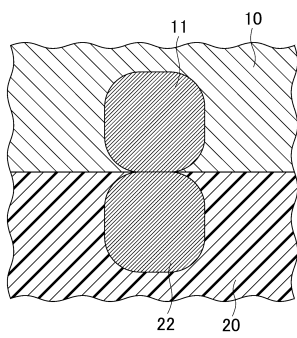


【図 2】

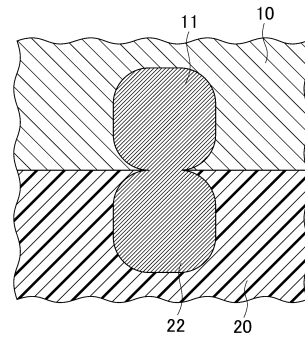


10

【図 3】

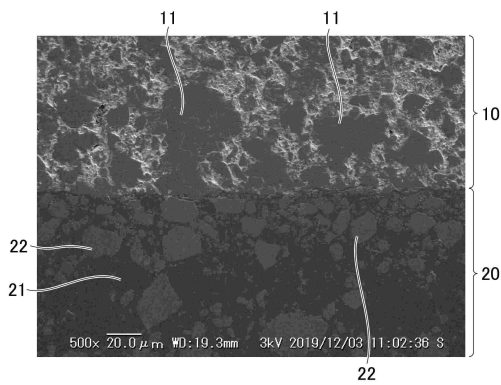


【図 4】



20

【図 5】



22

【図 6】

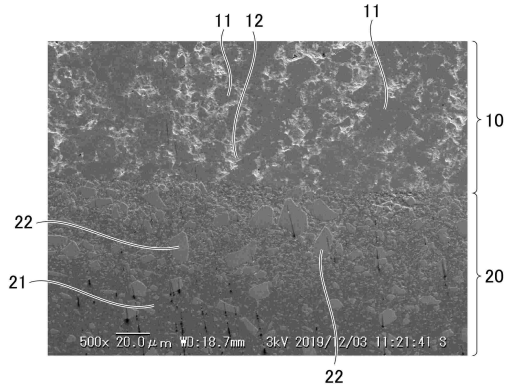


30

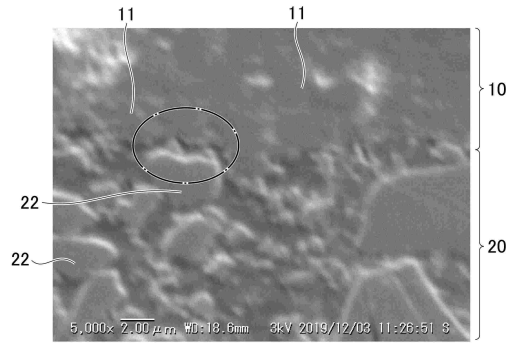
40

50

【 図 7 】

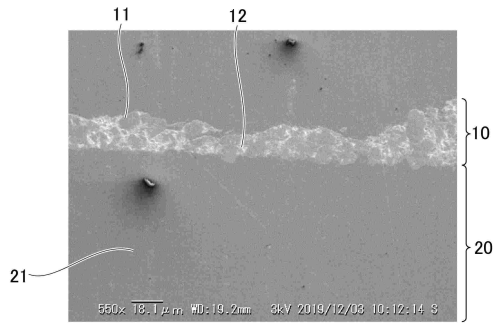


【 図 8 】



10

【 図 9 】



【 図 10 】

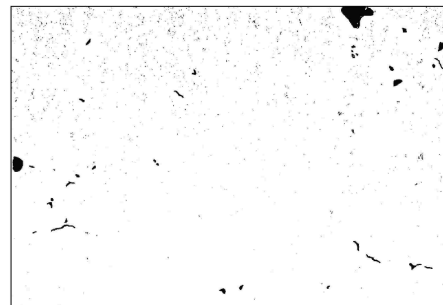


20

【 図 11 】




【 図 12 】

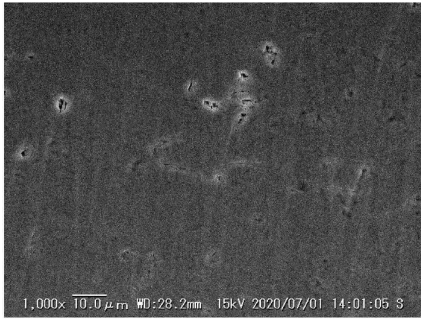



30

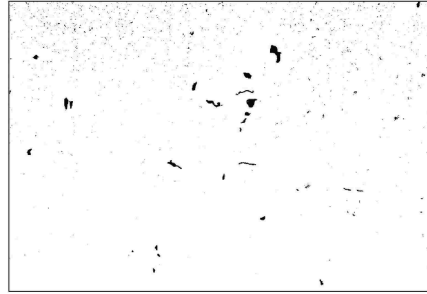
40

50


【 1 3】




【 1 4】

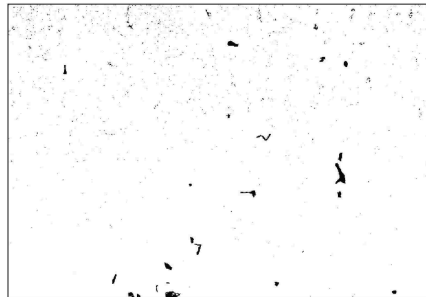


10

【 1 5】



【 1 6】



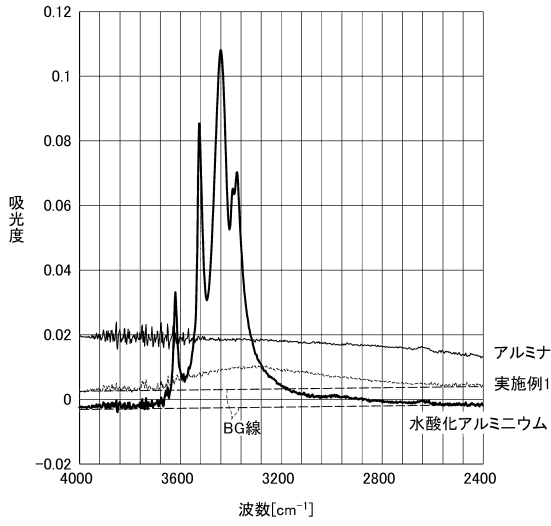
20

30

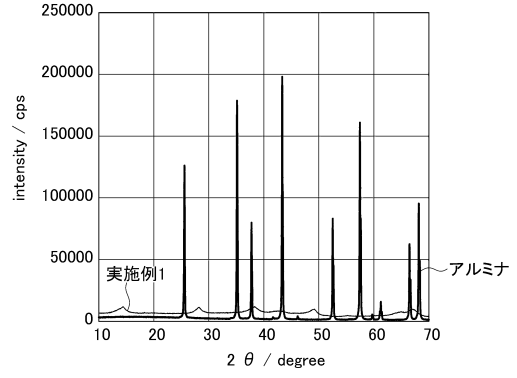
40

50

【 図 1 7 】



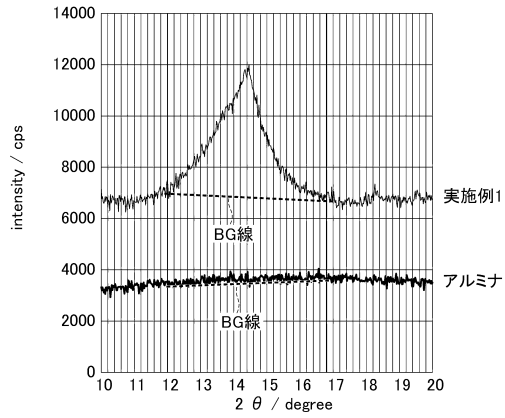
【 図 1 8 】



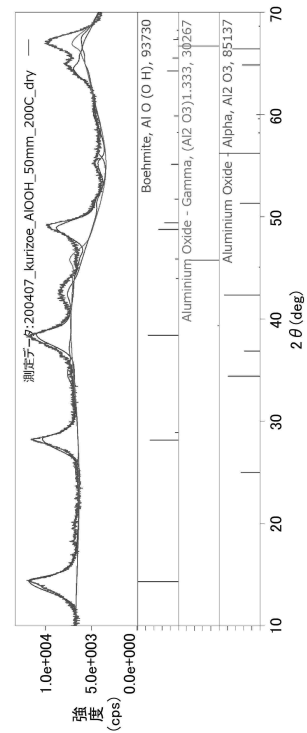
10

20

【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 吉岡 達郎
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 澤 亮介
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 岩田 晃樹
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- 審査官 増永 淳司
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 7 / 1 9 9 9 6 8 (W O , A 1)
特表 2 0 1 8 - 5 3 6 2 6 1 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 1 5 6 0 5 2 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 9 5 2 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 0 8 2 4 7 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | | | |
|---------|---------|---|-----------|
| B 3 2 B | 1 / 0 0 | - | 4 3 / 0 0 |
| C 0 4 B | 7 / 0 0 | - | 7 / 6 0 |