

## QSPR 法を用いたアルミナ分散樹脂低粘度化のための表面改質剤選定

前川 諒介<sup>1\*</sup>, 中吉 遥奈<sup>1</sup>, 河野 誠<sup>2</sup>, 高井 千加<sup>3</sup>

### Selection of Surface Modifiers for Low Viscosity Alumina-Dispersed Resin Using QSPR Methods

Ryosuke Maekawa<sup>1\*</sup>, Haruna Nakayoshi<sup>1</sup>, Makoto Kawano<sup>2</sup> and Chika Takai<sup>3</sup>

Received 23 October 2024; Accepted 20 December 2024

Particle dispersed resins used as thermal interface materials in electronics devices require low viscosity to effectively fill the gaps within these devices. It has been reported that the application of silane coupling agents on the particle surfaces enhances compatibility with the resin and reduces viscosity. We have previously developed the quantitative structure property relationships method (QSPR-method) that can accurately calculate Hansen solubility parameter (HSP), which is one of the indicators of compatibility. By calculating the HSP values for a wide range of silane coupling agents and pre-selecting those that are most compatible with various resins, it is expected to significantly shorten the development time. Therefore, in this study, we selected the silane coupling agents with the highest compatibility for epoxy resin using the QSPR-method and conducted validation experiments for viscosity measurements.

**Keywords:** Hansen solubility parameter, Quantitative structure property relationship method, Particle dispersed resin, Silane coupling, Viscosity prediction.

#### 1. 緒 言

近年、電子デバイスの小型化・高出力化に伴い、放熱性の向上が重要な課題となっている[1–3]。放熱性を向上させるため、電子デバイスの複雑かつ微小な隙間に高熱伝導の無機フィラーを分散させた樹脂を充填させることが広く実施されている[4–6]。充填性を向上させるため、フィラー分散樹脂には低粘度であることが強く求められている。シランカップリング剤などでフィラー表面を改質し、分散樹脂との相溶性を高めることで低粘度化できることが報告されている[7–9]。われわれはこれまで、相溶性の指標として Hansen が提案した 3 次元溶解度パラメータ HSP 値に着目し[10]、量子化学計算と機械学習を組み合わせることで任意分子の HSP 値を高精度に予測可能な手法を開発した[11]。この手法は Quantitative structure

property relationship method (QSPR 法) と呼ばれる方法で分子の表面電荷密度分布である  $\sigma$  プロファイルを Conductor like screening models calculation (COSMO 計算) とよばれる量子化学計算により求め[12]、この  $\sigma$  プロファイルを説明変数として目的変数である HSP 値を学習させた機械学習モデルを用いた予測手法である。従来 HSP 値推算法として van Krevelan らにより提案された group contribution 法が広く用いられてきたが[13]、官能基ごとのパラメータが必要であり、存在しない場合は別途実験によるパラメータ取得が必要となる。一方、この QSPR 計算は実験的パラメータを必要とせず、任意分子の HSP 値を推算することが可能である。前報では各種シランカップリング剤の HSP 値と実験で取得したシリコン分散樹脂の HSP 値の差  $R_a$  とフィラー分散樹脂の粘度が高い相関を示すことを見出した[11]。本計算手法を用いることで対象材料が変わっても粘度測定をすることなくあらかじめ粘度がもっとも低減できるシランカップリング剤と樹脂の組み合わせを予測することができ、開発を効率化することができると考えられる。そこで本研究では、分散樹脂としてシリコン樹脂より複雑な分子構造を有するエポキシ樹脂を用いた場合にも本計算手法を用いることでもっとも粘度を下げうるシランカップリング剤をあらかじめ選定可能かどうか検証した。

1 トヨタ自動車株式会社  
(〒 471-8572 愛知県豊田市トヨタ町 1)  
Toyota Motor Corporation  
(1 Toyota-cho, Toyota, Aichi 471-8572, Japan)  
2 株式会社カワノラボ  
(〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1)  
Kawano lab  
(8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)  
3 名古屋工業大学  
(〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘十丁目 6-29)  
Nagoya Institute of Technology  
(6-29 Asahigaokajyuchome, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan)

\* Corresponding Author ryosuke\_maekawa@mail.toyota.co.jp

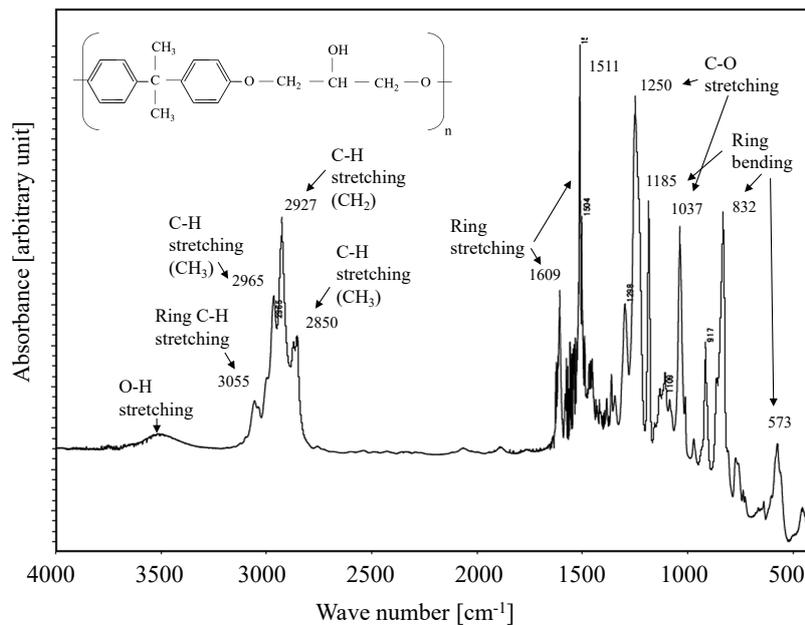


Fig. 1 Absorption FT-IR spectrum of epoxy resin

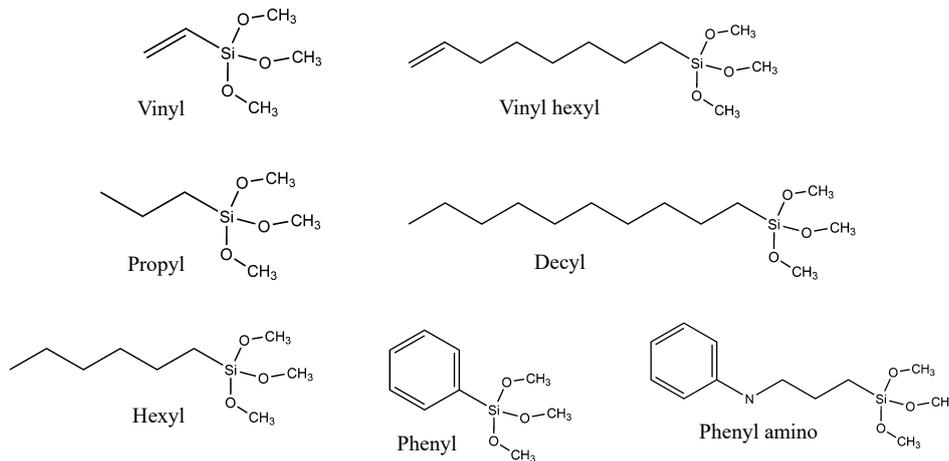


Fig. 2 Molecular structure of silane coupling agents

## 2. 実験方法

### 2.1 HSP 値の取得

Fig. 1 に今回用いたエポキシ樹脂の分子構造および赤外分光スペクトルを示す。赤外分光スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectrometer: FT-IR, INVENIO S, BRUKER) を用いて測定した。このエポキシ樹脂の HSP 値を取得するため、溶媒への溶解試験を実施した。HSP 値が既知の 17 種類の溶媒 (acetone, benzyl alcohol, 1-butanol, butyl acetate, butyl butyrate, dimethyl acetoamide, dimethyl sulfoxide, ethanol, ethylene glycol,  $\gamma$ -butyrolactone, hexane, methyl benzoate, methyl isobutyl ketone, *n*-methylpyrrolidone, tetrahydrofran, *n*-methyl formamide: いずれも富士フィルム和光純薬 (株) 製, 超純水: メルク (株) 製) をそれぞれ 2 mL 用意し, エポキシ樹脂 100  $\mu$ L を投入した。これを 48 時間放置し,

目視で溶解の有無を確認した。溶解した溶媒を良溶媒, 溶解しなかった溶媒を貧溶媒として市販の HSP 値解析ソフト HSPiP によりエポキシ樹脂の HSP 値を決定した。Fig. 2 に示すシランカップリング剤について QSPR 法を用いて HSP 値を計算した。以降, 各シランカップリング剤の略称としてトリメチルシラン  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  以外の部分の化合物名称を用いた。無機フィラー表面に水溶液中で修飾する際[14], シランカップリング剤の末端のトリメチルシランがシラノールになり, 無機フィラー表面の OH 基と脱水縮合することで結合する。そのため, 計算では Fig. 2 の末端のトリメチルシランはすべてシラノールとして計算した。Mochizuki らはシランカップリング剤が修飾したシリカ粒子について, 修飾後のシランカップリング剤の末端構造を実験的に設定している[15]。末端の 3 つのメトキシ基がすべて -OH 基, 2 つが -OH 基, 1 つが -OH 基, すべてメトキシ基のままのシランカップリン

グ剤の HSP 値を測定し、シリカ粒子の HSP 値との差がもっとも小さくなる末端構造を採用している。この方法はより正しく末端構造を決定できると思われるが、依然結合した構造を切れた末端で表現せざるを得ない。本報の目的は実験をせずに素早く、シランカップリング剤を選定することであり、前報においても粘度と高い相関が得られている末端をすべて-OH 基とする仮定を採用した [11]。これらの分子を市販の計算ソフトウェア Materials studio2020 にパッケージされている DMol<sup>3</sup> により構造最適化および COSMO 計算を実施し、 $\sigma$  プロファイルを計算した。HSP 値は Eq. (1) に示すように Hildebrand が提唱した SP 値  $\delta$ [16] を分散力項  $\delta_d$ 、双極子項  $\delta_p$ 、水素結合項  $\delta_h$  の 3 成分に分割したものである。

$$(\delta)^2 = (\delta_d)^2 + (\delta_p)^2 + (\delta_h)^2 \quad (1)$$

684 種類の分子について  $\sigma$  プロファイルを説明変数として目的変数である  $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  それぞれを機械学習手法の一つである Random forest で学習済みのモデルを用いて、シランカップリング剤の  $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  を計算した。エポキシ樹脂とシランカップリング剤の相溶性は Eq. (2) で示すようにこれら HSP 値差  $R_a$  で表すことができる。

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \quad (2)$$

ここで係数 1, 2 はそれぞれエポキシ樹脂、シランカップリング剤を示す。 $\delta_d$  の差の項に付与される係数 4 は HSP 値を提案した Hansen が溶解度を正しく再現するために加えた補正係数である [17]。エポキシ樹脂とシランカップリング剤の HSP 値が近いほど、 $R_a$  は小さくなり相溶性が高いことを表す。すなわち、 $R_a$  がもっとも小さくなるシランカップリング剤がフィルター分散樹脂の粘度をもっとも低減できると予想される。

## 2.2 フィラー分散樹脂の粘度測定

フィラーは (株) アドマテックス製アルミナ粒子 AO-502 (粒子サイズ 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 、比表面積 6.5~9.0  $\text{m}^2/\text{g}$ ) に、Fig. 2 のシランカップリング剤を付与したものである。所望のシランカップリング剤が付与されていることを確認するため、発生ガス分析法 (Evolved Gas Analysis: EGA, NEXIS GC-2030, SHIMADZU) を行った。温度を 50~600°C まで 10°C/min 昇温した際に発生する官能基を質量検出器 (Mass Spectrometry: MS) で分析した。また、付着量を見積もるため、熱重量測定 (Thermogravimetry: TG) を実施した。各粉末試料 20 mg を大気雰囲気下、昇温速度 10°C/min で 40°C から 900°C まで昇温した際の重量減少  $\Delta m_i$  [wt%] を測定した。試料  $i$  の付着量  $m_i$  [ $\mu\text{g}$ ] は未処理試料の重量低下率  $\Delta m_0$  [wt%] を用いて Eq. (3) で表すことができる。

$$m_i = 20 \times (\Delta m_i - \Delta m_0) \times 10 \quad (3)$$

さらに、被覆状態を確認するため、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM, 200kV ACE200F, JEOL) による観察を実施した。アモルファスと考えられる表面修飾剤を捉えるため、TEM 画像をフーリエ変換

し、非晶質の回折部分のみを抽出し、これを逆フーリエ変換することでアモルファス部位のみの TEM 画像も取得した。各フィラーをエポキシ樹脂に濃度 40 wt% で混合し、レオメータ (TA Instruments: Discovery HR-2) を用いて粘度を測定した。この際、 $\phi 20$  mm の平行プレートを用い、せん断速度 10~100  $\text{s}^{-1}$  の各せん断速度における粘度を測定した。せん断速度はプレート半径 $\times$ 角速度/ギャップで算出した。粘度測定は各試料 2 回測定を実施し、再現性を確認した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 相溶性予測

エポキシ樹脂の HSP 値とアルミナ表面を修飾するシランカップリング剤の HSP 値を取得できれば、これらの HSP 値差  $R_a$  を Eq. (2) によって求めることで相溶性を評価でき、もっとも粘度を低減させうるシランカップリング剤を選定することができる。エポキシ樹脂の HSP 値は樹脂の溶解性試験により、Fig. 3 のように求めることができた。青いプロットは良溶媒、赤いプロットは貧溶媒を表し、良溶媒を囲むように半径  $R_0$  のハンセン球を描くことができる。ハンセン球の中心の値がエポキシ樹脂の HSP 値であり、 $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (16.4, 12.5, 8.3)$  という値である。前報で使用したシリコン樹脂の HSP 値は (15.9, 2.9, 3.9) であり、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  の値がエポキシ樹脂の方が大きく、シリコン樹脂と比較して極性が高い分子であることがわかる。また、HSP 値の見積もり精度として一般に用いられるフィッティング係数  $Fit$  は Eq. (4) で表すことができる [18]。

$$Fit = (A_1 A_2 \cdots A_j \cdots A_n)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

ここで、 $n$  は用いた溶媒の数であり、 $A_j$  は  $j$  番目の溶媒が貧溶媒でハンセン球の外側あるいは良溶媒でハンセン球の内側にプロットされる場合は 1、貧溶媒であるがハンセン球の内側あるいは良溶媒であるがハンセン球の外側にプロットされる場合は Eq. (5) となる。

$$A_j = e^{|R_0 - R_{aj}|} \quad (5)$$

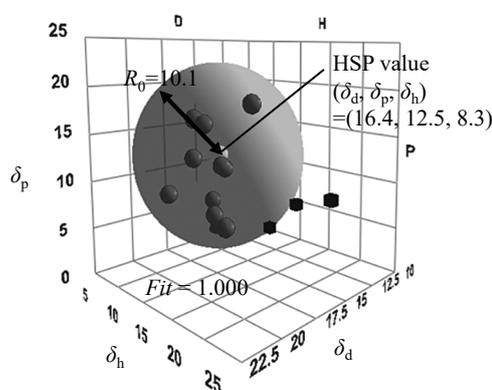


Fig. 3 Hansen sphere of epoxy resin. The polarity of epoxy resin is higher than silicone resin with HSP value (15.9, 2.9, 3.9) used in previous work

$R_a$  は Eq. (2) で計算される  $j$  番目の溶媒の HSP 値とエポキシ樹脂の HSP 値の差である。Eq. (4), (5) より貧溶媒がハンセン球の内側に存在したり、良溶媒がハンセン球の外側に存在すると、 $Fit$  は 1 を下回る。今回は良溶媒のプロットすべてがハンセン球の内側かつ貧溶媒のプロットすべてがハンセン球の外側にあるため  $Fit$  が 1 となっており、精度よく HSP 値を見積もることができていることを表している。次に、Table 1 に QSPR 法で求めた各シランカップリング剤の HSP 値および Eq. (2) で算出したエポキシ樹脂との HSP 値差  $R_a$  を示す。エポキシ樹脂の HSP 値 (16.4, 12.5, 8.3) に対して、単純な炭素鎖のもっとも短い vinyl の HSP 値は (17.18, 9.56, 19.17) であり、 $\delta_h$  が非常に高く  $\delta_p$  が小さい。そこでまず  $\delta_h$  を下げるため非極性の炭素鎖を長くする。Propyl, hexyl, decyl のように炭素数の増加とともに  $\delta_h$  を下げることができ decyl がもっとも  $R_a$  が小さく、低粘度化が期待できる。一方、非極性炭素鎖の導入は  $\delta_p$  を下げることにもなる。 $\delta_p$  を増加させるためには炭素鎖の対称性を崩すことが考えられるため、炭素鎖の最初の炭素と 2 番目の炭素に二重結合を付与した構造が vinyl hexyl である。Fig. 4 に hexyl と vinyl hexyl の  $\sigma$  プロファイルを示す。 $\sigma$  プロファイルは分子表面の電荷分布をある面積のグリッドに分割し、

0.001 e/Å<sup>2</sup> 幅で同じ電荷密度  $\sigma$  を持つグリッドの存在数  $n(\sigma)$  を表したヒストグラムである[12]。縦軸の  $P(\sigma)$  はこの  $n(\sigma)$  をグリッドの総数で割った頻度である。この分布が 0 付近に集中している場合は極性が小さい分子であり、分布が広い場合は極性が大きい分子を意味する。hexyl に比べて vinyl hexyl は対称性が崩れており、炭素数が多いが  $\delta_p$  は高くなっている。このような事例は hexane と 1-hexene などの実測された HSP 値でも見られる。Hexane はすべて単結合の炭素原子数 6 の飽和炭化水素化合物であり、HSP 値が (14.9, 0, 0) の非極性分子である。一方、1-hexene は最初の炭素と 2 番目の炭素に二重結合を 1 つ有する炭素原子数 6 の不飽和炭化水素化合物であり、HSP 値は (14.7, 1.1, 3) と少し極性が生じる[19]。このような違いは汎用的に用いられている HSP 値推算法である van Krevelen らにより提案された group contribution 法では表れず[13]、本手法のような量子化学計算を実施することで発現する。このように炭化水素に二重結合がある vinyl hexyl は  $R_a$  が小さく、低粘度化が期待できる。また、vinyl と比較して phenyl は  $\delta_h$  が小さく、 $\delta_p$  が大きい。そこでこれに炭素数を増やした phenyl amino も有望と考えたが、それほど  $R_a$  の低減効果は得られなかった。これは、極性の N を含んでおり、 $\delta_h$  があまり低下しなかったためであると考えられる。以上より、アルミナ分散エポキシ樹脂の粘度をもっとも低減できであろうシランカップリング剤は decyl と vinyl hexyl であることが予測された。

Table 1  $R_a$  between silane coupling agents and epoxy resin

Name of silane coupling agents	Calculated HSP			$R_a$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
	$\delta_d$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	
Vinyl	17.18	9.56	19.17	11.37
Propyl	16.26	7.32	14.96	8.44
Hexyl	16.39	5.78	14.78	9.34
Vinyl hexyl	17.28	5.83	12.61	8.14
Decyl	16.31	5.07	11.16	7.96
Phenyl	18.54	9.72	18.51	11.41
Phenyl amino	19.32	7.96	15.32	10.20

Low viscosity of alumina dispersed resin is expected using vinyl hexyl and decyl as modifier of alumina.

### 3.2 粘度低減検証

エポキシ分散樹脂の粘度を実測することで  $R_a$  の小さいシランカップリング剤ほど粘度が低減できるか検証した。まず、シランカップリング剤を付与したアルミナ粒子について所望のシランカップリング剤が付与されているかどうか EGA により確認を実施した。Fig. 5 に各サンプルの EGA カーブを示す。いずれのサンプルも Si より末端の部分を検出することができた。ただし、vinyl のみ強度が弱い。次に、TG により見積もったシランカップリング剤の付着量を Table 2 に示す。アルミナ粉末の比表面

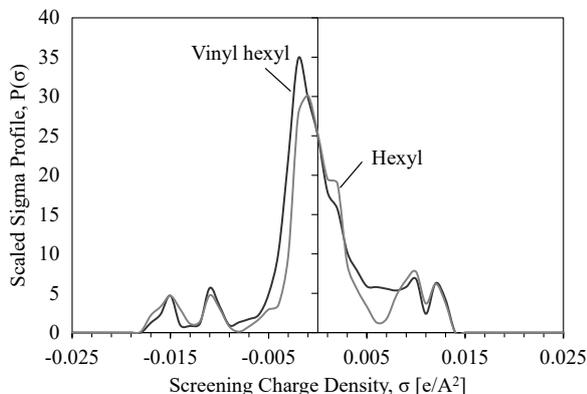


Fig. 4  $\sigma$  profiles of vinyl hexyl and hexyl. Compared to hexyl,  $\sigma$  profile of vinyl hexyl exhibits a shift of the peak near  $\sigma = 0$  towards the negative side and a loss of symmetry, resulting in increase of  $\delta_p$

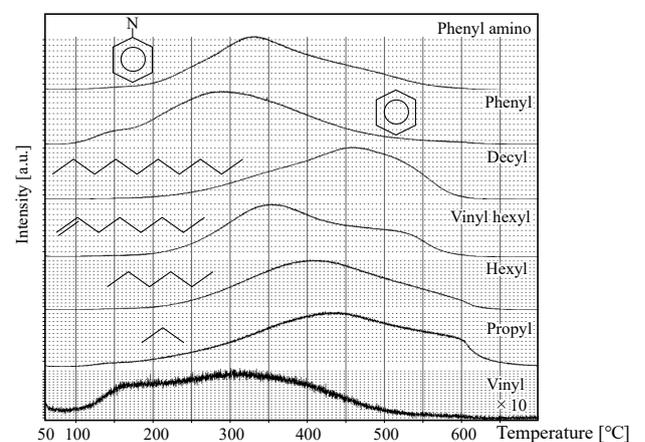
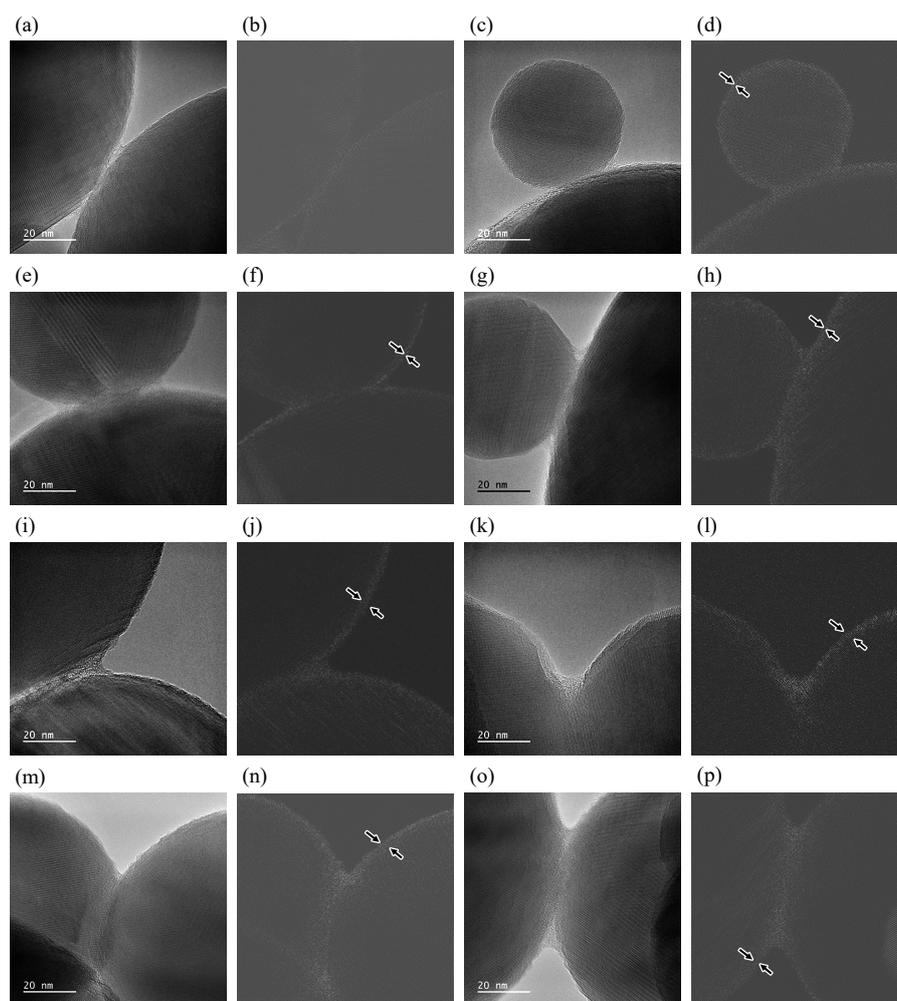


Fig. 5 EGA curves of samples. Molecular structures other than OSi(O)(O) functional group were confirmed

**Table 2** Amount of modifier and coverage of modifier

Powder samples	Amount of modifier [ $\mu\text{g}$ ]	Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Length of molecule [ $\text{\AA}$ ]	Coverage of modifier [%]
Vinyl	8	0.47	4	23–33
Propyl	48	0.40	6	109–151
Hexyl	50	0.35	10	80–110
Vinyl hexyl	104	0.34	13	130–180
Decyl	104	0.32	15	121–168
Phenyl	50	0.44	7	91–126
Phenyl amino	118	0.38	10	172–238



**Fig. 6** TEM image of samples. (a) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  without modification, (b) TEM image extracted from amorphous regions of (a), (c) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with vinyl, (d) TEM image extracted from amorphous regions of (c), (e) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with propyl, (f) TEM image extracted from amorphous regions of (e), (g) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with hexyl, (h) TEM image extracted from amorphous regions of (g), (i) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with vinyl hexyl, (j) TEM image extracted from amorphous regions of (i), (k) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with decyl, (l) TEM image extracted from amorphous regions of (k), (m) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with phenyl, (n) TEM image extracted from amorphous regions of (m), (o) TEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with phenyl amino, (p) TEM image extracted from amorphous regions of (o)

積  $s_i$  は  $6.5\sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、 $20 \text{ mg}$  では  $1300\sim 1800 \text{ cm}^2$  であるため、均一にシランカップリング剤が粒子を被覆していると仮定した際の被覆率を  $r_i$  [%] とすると、付着量  $m_i$  [ $\mu\text{g}$ ]、密度  $d_i$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]、分子シミュレーションから見

積もられた1分子の長さ  $l_i$  [ $\text{\AA}$ ]を用いて Eq. (6) で表すことができる。

$$r_i = \frac{1000 \cdot m_i / (d_i \cdot l_i)}{20 \cdot s_i} \quad (6)$$

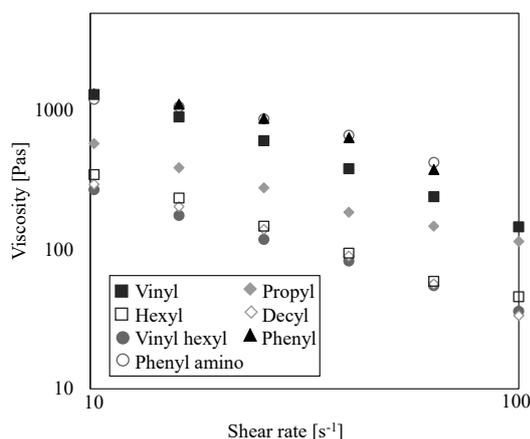


Fig. 7 Viscosity of samples

Table 2 に示した被覆率からも EGA の結果と同様に vinyl のみ低い、ほかの試料はすべて被覆率が 80% を越えている。この被覆率の見積もりは均一に被覆していることが前提であるため、Fig. 6 に示すように被覆状態を TEM で確認した。未修飾アルミナ表面にはアモルファス層がほとんど確認できないが、シランカップリング剤を付与したアルミナ表面にはいずれも均一なアモルファス層を確認でき TG で見積もられた被覆率は正しいと考えられる。ただし、vinyl においては被覆率が 30% 程度だが、TEM では均一に被覆されていることから被覆されていない粒子が存在していることが示唆される。Mochizuki らはシリカ表面のシランカップリング剤の被覆率が増えると徐々に粒子の HSP 値が変化し、100% 程度以上ではシランカップリング剤の HSP 値に近づき、一定になることが報告されている[15]。本研究の粒子も vinyl 以外の被覆率は 80% を越えており、この粒子分散樹脂における相互作用はエポキシ樹脂とシランカップリング剤が支配的であるとされる。Fig. 7 に各アルミナ粒子を分散したエポキシ樹脂の粘度のせん断速度依存性を示す。いずれの試料もせん断速度とともに粘度が低下するシアニングを示す。このせん断速度域において、phenyl と phenyl amino 以外は粘度の序列は大きく変わらないが、phenyl と phenyl amino は粘度低下が比較的緩やかでせん断速度が大きい領域ではほかの試料と比較して粘度が高い。これは、相溶性ではなく、凝集構造による要因と考えられるが、本研究の目的は低粘度な表面修飾剤を選定することであり影響は小さいと考えた。Fig. 8 に各アルミナ粒子を分散したエポキシ樹脂の  $10 \text{ s}^{-1}$  における粘度と  $R_a$  の

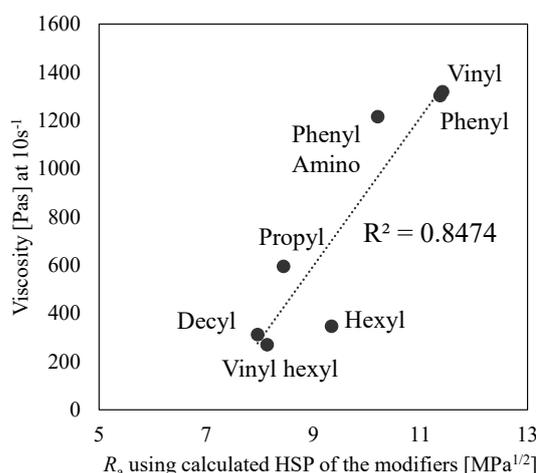


Fig. 8 Relationship between  $R_a$  and shear viscosity. Vinyl hexyl successfully demonstrated the expected viscosity reduction, while decyl did not provide the anticipated decrease in viscosity. The other functional groups yielded results as predicted

相関を示す。せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  は本フィラー分散樹脂を充填する際のおよそのせん断速度である。相関係数  $R^2$  は 0.85 と非常に高く、相溶性をあらかじめ求めることで粘度を予測することができる。予想通り vinyl hexyl と decyl はもっとも粘度が低くなる官能基であることが明らかとなった。Fig. 8 に示すようにいずれのせん断速度域においても vinyl hexyl と decyl はもっとも粘度が低い。このように QSPR 法によりシランカップリング剤の HSP 値を計算することで粘度測定実験をせずに効率的に開発推進が可能である。

#### 4. 結 言

QSPR 法により計算されたシランカップリング剤の HSP 値を用いてシランカップリング剤が付与されたアルミナ分散エポキシ樹脂の粘度を高い精度 (相関係数  $R^2 = 0.85$ ) で予測できることが示された。7 種類のシランカップリング剤の HSP 値が計算され、分散樹脂との HSP 値  $R_a$  が見積もられた。このうち、vinyl hexyl または decyl がもっとも  $R_a$  が小さく、vinyl hexyl または decyl をアルミナに付与することでエポキシ樹脂の粘度がもっとも低減できることが予測され、実験で検証された。本手法を用いることで短期間で最適なシランカップリング剤を選定でき、開発期間の大幅な短縮が期待される。

#### Nomenclature

$\delta_t$ : Hildebrand solubility parameter	[MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ : Hydrogen bonding component of Hansen solubility parameter	[MPa <sup>1/2</sup> ]
$\delta_a$ : Nonpolar component of Hansen solubility parameter	[MPa <sup>1/2</sup> ]	$R_0$ : Radius value of Hansen sphere	[MPa <sup>1/2</sup> ]
$\delta_p$ : Polar component of Hansen solubility parameter	[MPa <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ : HSP value difference	[MPa <sup>1/2</sup> ]
		<i>Fit</i> : Desirability function	[-]
		$\Delta m_i$ : Weight loss of sample i	[wt%]

$\Delta m_0$ : Weight loss of particles without modifier	[wt%]	$d_i$ : Density	[g/cm <sup>3</sup> ]
$m_i$ : Amount of modifier	[ $\mu$ g]	$l_i$ : Length of molecule	[Å]
$r_i$ : Coverage of modifier	[%]		

## References

- [1] H. Amano, Y. Baines, E. Beam, M. Borga, T. Bouchet, P. R. Chalker, M. Charles, K. J. Chen, N. Chowdhury, R. Chu, C. D. Santi, M. M. D. Souza, S. Decoutere, L. D. Cioccio, B. Eckardt, T. Egawa, P. Fay, J. J. Freedman, L. Guido, O. Häberlen, G. Haynes, T. Heckel, D. Hemakumara, P. Houston, J. Hu, M. Hua, Q. Huang, A. Huang, S. Jiang, H. Kawai, D. Kinzer, M. Kuball, A. Kumar, K. B. Lee, X. Li, D. Marcon, M. März, R. McCarthy, G. Meneghesso, M. Meneghini, E. Morvan, A. Nakajima, E. M. S. Narayanan, S. Oliver, T. Palacios, D. Piedra, M. Plissonnier, R. Reddy, M. Sun, I. Thayne, A. Torres, N. Trivellin, V. Unni, M. J. Uren, M. V. Hove, D. J. Wallis, J. Wang, J. Xie, S. Yagi, S. Yang, C. Youtsey, R. Yu, E. Zanoni, S. Zeltner, Y. Zhang, The 2018 GaN power electronics roadmap, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018) 163001–163049.
- [2] Z. Sun, R. Wong, M. Yu, J. Li, M. Zhang, L. Mele, J. Hah, M. Kathaperumal, C. Wong, Nanocomposites for future electronics device Packaging: A fundamental study of interfacial connecting mechanisms and optimal conditions of silane coupling agents for Polydopamine-Graphene fillers in epoxy polymers, *Chem. Eng. J.* 439 (2022) 135621–135631.
- [3] D. Wang, S. Ren, J. Chen, Y. Li, Z. Wang, J. Xu, X. Jia, J. Fu, Healable, highly thermal conductive, flexible polymer composite with excellent mechanical properties and multiple functionalities, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 133163–133173.
- [4] L. C. Sim, S. R. Ramanan, H. Ismail, K. N. Seetharamu, T. J. Goh, Thermal characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes, *Thermochim. Acta.* 430 (2005) 155–165.
- [5] K. Kim, J. Kim, Magnetic aligned AlN/epoxy composite for thermal conductivity enhancement at low filler content, *Compos. Part B Eng.* 93 (2016) 67–174.
- [6] H. Niu, Y. Zhang, G. Xiao, X. He, Y. Yao, Preparation of quasi-isotropic thermal conductive composites by interconnecting spherical alumina and 2D boron nitride flakes, *Rare Met.* 42 (2023) 1283–1293.
- [7] S. Tsutsumi, Y. Kato, K. Namba, H. Yamamoto, Functional composite material design using Hansen solubility parameters, *Results Mater.* 4 (2019) 100046–100054.
- [8] N. Fujiwara, S. Imai, H. Yamamoto, Evaluation of the influence of fine particle surface modification with the Hansen solubility parameters, *Mater. Chem. Phys.* 229 (2019) 139–148.
- [9] Z. Wang, J. Huang, W. Huang, H. Yamamoto, S. Kawaguchi, M. Nagai, Agglomeration controllable reprecipitation method using solvent mixture for synthesizing conductive polymer nanoparticles, *Colloid Polym. Sci.* 297 (2019) 69–76.
- [10] C. M. Hansen, The three-dimensional solubility parameter—key to paint component affinities. Part II, *J. Paint Technol.* 39 (1967) 104–117.
- [11] R. Maekawa, H. Nakayoshi, M. Kawano, C. Takai, Viscosity control of alumina dispersed resin through design of surface modifier by a QSPR-method, *Adv. Powder Technol.* 35 (2024) 104701–104707.
- [12] E. Mullins, R. Oldland, Y. A. Liu, S. Wang, S. I. Sandler, C. Chen, M. Zwolak, K. C. Seavey, Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4389–4415.
- [13] D. W. van Krevelen, K. T. Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4th ed., Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo (2009).
- [14] Japanese Patent No. JP2017-222569A, 2017-12-21.
- [15] T. Mochizuki, S. Sampei, K. Suga, K. Watanabe, T. A. J. Welling, D. Nagao, A quantitative approach to characterize the surface modification on nanoparticles based on localized dielectric environments, *Anal. Chem.* 96 (2024) 3284–3290.
- [16] J. H. Hildebrand, *The Solubility of Non-Electrolytes*, Reinhold, New York (1936).
- [17] H. Yamamoto, S. Abbott, C. M. Hansen, Consideration of Hansen Solubility Parameters. Part I, Hansen Solubility Parameters 50<sup>th</sup> Anniversary Conference, preprint (2017) 1–13.
- [18] H. Launay, C. M. Hansen, K. Almdal, Hansen solubility parameters for a carbon fiber/epoxy composite, *Carbon* 45 (2007) 2859–2865.
- [19] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida (2007).