

平成 26 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「CNT 複合めっきによる次世代ソーワイヤの実用化」

研究開発成果等報告書

平成 27 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公益財団法人ふくい産業支援センター

第1章	研究開発の概要	
1-1	研究開発の目的および概要	1
	(1) 研究の目的	
	(2) 研究の概要	
	(3) 実施内容	
1-2	研究体制	4
	(1) 研究組織及び管理体制	
	1) 研究組織 (全体)	
	2) 管理体制	
	(2) 管理員及び研究員	
	(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名	
	(4) 推進委員会	
1-3	成果概要	10
1-4	当該研究開発の連絡窓口	11
第2章	高機能CNT複合めっき技術の開発	
2-1	CNT複合めっき液の作製および評価	12
2-2	CNT被覆ダイヤモンド粒子の作製および評価	14
2-3	CNT複合めっき技術の確立	16
第3章	電着ダイヤモンドワイヤの評価	
3-1	ダイヤモンド砥粒の密着性評価	17
3-2	CNT複合めっき被膜の機械的特性評価	20
第4章	ソーワイヤの切削能率評価	
4-1	CNT複合めっきによるソーワイヤの試作	23
4-2	シングルソーワイヤによる切削試験	25
第5章	全体総括	28

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の目的および概要

(1) 研究の目的

近年、地球温暖化対策と経済成長の両立を目指す観点から、再生可能エネルギーへの期待が高まっている。中でも、環境負荷の少ないエネルギー源として太陽電池の需要が急増している。また、太陽光発電は、潜在的な利用可能量が多いことや、産業の裾野が広く雇用創出効果が見込めることなどから、支援策が拡充されてきている。また、量産化と共に価格が下がり、一般住宅以外にも電力を要する産業・公共用の利用が促進され始めており、情報通信分野においても通信衛星用や携帯用端末機（PDA）の電源としての市場の拡大が見込まれるなどの市場の大幅な拡大が予測されている。

現在、太陽電池の種類はシリコン型（結晶・アモルファス）、化合物系、有機薄膜型等の様々な太陽電池が開発・商品化されている。中でも結晶性シリコン型太陽電池は、シリコンウェハを基板として使用しており、古くから研究されてきていることもあり、電流の変換効率が最も優れているため、現在主流となっており、今後も需要の拡大が予想されている。

これらの結晶性シリコン型太陽電池において、基板であるシリコンウェハは、インゴットをワイヤソーで薄くスライスすることで製造されている。このシリコンウェハのスライス工程には、従来スラリ-を吹き付けながらシリコンインゴットを切断する「遊離砥粒式マルチワイヤソー」が用いられてきたが、切断能率が低いため加工時間が長く、ワイヤやGC砥粒スラリ-等の廃棄物が大量に発生しその処理が問題となっていた。また、これらの太陽電池材料の加工技術の高度化は、環境エネルギー産業における波及効果は広く、中でも、太陽電池用シリコンウェハのスライス工程は、材料加工歩留まりや加工コストに大きな影響をもたらす重要な工程と位置づけられている。そこで、切断能率が高く、ワイヤの使用量を遊離砥粒式の1/100程度に低減することができる環境負荷の少ない固定砥粒式マルチワイヤソーに移行していくことが予想されている。しかし、現在固定砥粒式マルチワイヤソーに用いられる電着ダイヤモンドソーワイヤは、遊離砥粒式に比べて加工効率は優れているものの、表面のダイヤモンド砥粒が切削加工中に脱落することにより、シリコンウェハの仕上りの面粗度が悪いことや、コストが高いことが問題となっており、高切断能力・長寿命を有した費用対効果の高い電着ダイヤモンドソーワイヤが強く求められている。

これまでに市販されている電着ダイヤモンドワイヤは、製造効率やベースとなるNiめっきとの親和性を上げるために、ダイヤモンド砥粒の表面にTiCなどの導電性炭素化合物コートダイヤや、Niコートダイヤが用いられている。しかし、これらのコーティングダイヤはワイヤの製造工程において、Niめっきにて固着しているため、ダイヤモンド砥粒表面にNiめっきが析出することによる切削性能の低下や、ダイヤモンド砥粒とNiめっきの密着性が低いことによる切削加工中のダイヤモンドの脱落、切断能率の低下やウェハの仕上がり面粗度やウェハ厚さのバラツキが大きくなるといった問題がある。

本研究開発では、上記の太陽電池用シリコンウェハの加工の問題解決のため、ナノカーボン材料であるカーボンナノチューブ（以下「CNT」と略記する）の機械強度的・電気特性等に優れた特徴に着目し、これらをめっき被膜中に複合化し被膜の機械的強度を向上させ、更にダイヤモンド砥粒表面に被覆し砥粒にアンカー効果を付与することにより、ソーワイヤ表面のダイヤモンド砥粒の保持力を高め、安定した切削加工性能及び長寿命を有した高機能CNT複合電着ダイヤモンドソーワイヤの製造技術を国内外で初めて早期開発・実用化しようとするものである。

（２）研究の概要

本研究では、現行のソーワイヤの切削性能低下等の課題を解決すべく、CNTをベースとなるめっき被膜中に分散・複合化させ、且つダイヤモンド砥粒表面に被覆し、砥粒の保持力とめっき被膜の機械的特性を向上させるための技術開発を行う。これにより、シリコンウェハの切削加工中におけるダイヤモンド砥粒の脱落を抑制し、現在市販されている固定砥粒式電着ダイヤモンドワイヤや、レジンボンドダイヤモンドワイヤに比べ、安定した切断能率を有した長寿命化が可能であり、希少なシリコンウェハの歩留まりの向上が期待できる。そのため、表面処理技術によりNiめっき被膜中へのCNTの分散・複合化及びダイヤモンド粒子表面へのCNTの被覆による保持力向上の相乗効果を付与することで、次世代電着ダイヤモンドワイヤに要求される高切削性能、高耐久性の向上したダイヤモンドワイヤの実用化を行う。

（３）実施内容

① 高機能CNT複合めっき技術の開発

①-1 CNT複合めっき液の作製及び評価（国立研究開発法人産業技術総合研究所、アイテック株式会社）

めっき液中においても安定にCNTを分散できる分散剤を選定し、その種類や分子量、官能基の導入比率に関して最適化を実施する。また、分散剤及びめっき液中での分散に適したCNTの選定も並行して実施し、めっき液中においても3ヵ月間以上安定に分散させることを目標値とする。

①-2 CNT被覆ダイヤモンド粒子の作製及び評価（国立大学法人新潟大学、アイテック株式会社）

グラフト重合によるダイヤモンド粒子表面へのポリマーの修飾あるいは配位子交換反応を用いた、ダイヤモンド粒子とCNT間に共有結合を設けることにより、CNT被覆ダイヤモンド粒子の作製方法を検討し、CNTのダイヤモンド粒子表面への被覆率10%以上を目標とする。

①-3 めっき技術の確立（アイテック株式会社）

①-1及び①-2で作成したCNT分散液、CNT被覆ダイヤモンド砥粒を用いた電着ダイヤモンド

ドソーワイヤの作製条件(めっき液組成、電流値等)と管理方法を検討し、ソーワイヤ上のダイヤモンド砥粒の付着量を 20~50 個/400・m²の範囲で制御する技術を確立する。

② 電着ダイヤモンドワイヤの評価

①-1 ダイヤモンド砥粒の密着性評価(国立大学法人福井大学、アイテック株式会社)

MSE(Micro Slurryjet Erosion)評価法を用いて、CNT 複合めっきにて作製した電着ダイヤモンドワイヤのダイヤモンド砥粒の保持力と耐摩耗性の定量的評価法の確立を行う。また、CNT 複合ソーワイヤにおいて、ダイヤモンド砥粒の保持力を現行品の 2 倍以上を目標とする。

②-2 CNT 複合めっき被膜の機械的特性評価(公立大学法人富山県立大学、アイテック株式会社)

①-3 にて作製した CNT 複合めっきソーワイヤの機械的特性を評価するために、CNT 複合めっき被膜の硬度評価や往復摩擦試験により、耐摩耗性、摩擦係数等のしゅう動特性評価を実施し、めっき被膜の耐摩耗性を現行品の 2 倍以上を目標値とする。

③ ソーワイヤの切削能率評価(アイテック株式会社、福井県工業技術センター)

製作したソーワイヤを用いてシングルワイヤソーによるシリコンインゴットの切削試験を実施し、クーラント剤や切断速度、荷重、送り速度等の切削に最適な条件の調査を実施する。このとき、ソーワイヤの切削加工能率を現行品の 1.5 倍以上、ワイヤ寿命を現行品の 2 倍以上を目標とする。

④ 量産方法の検討・サンプル出荷(アイテック株式会社)

量産時の加工条件等について検討し、まず長時間ランニングしたときのソーワイヤのダイヤモンド砥粒の付着状態のバラツキに関する評価を行う。また、得られた結果から、めっき液組成、ワイヤテンション、管理方法に関する事項を決定し、量産に向けた加工条件、工程を検討していく。さらに、製造効率を重視しためっき条件や加工工程等の検討を行い、コストダウンに関する検討も並行して実施する。

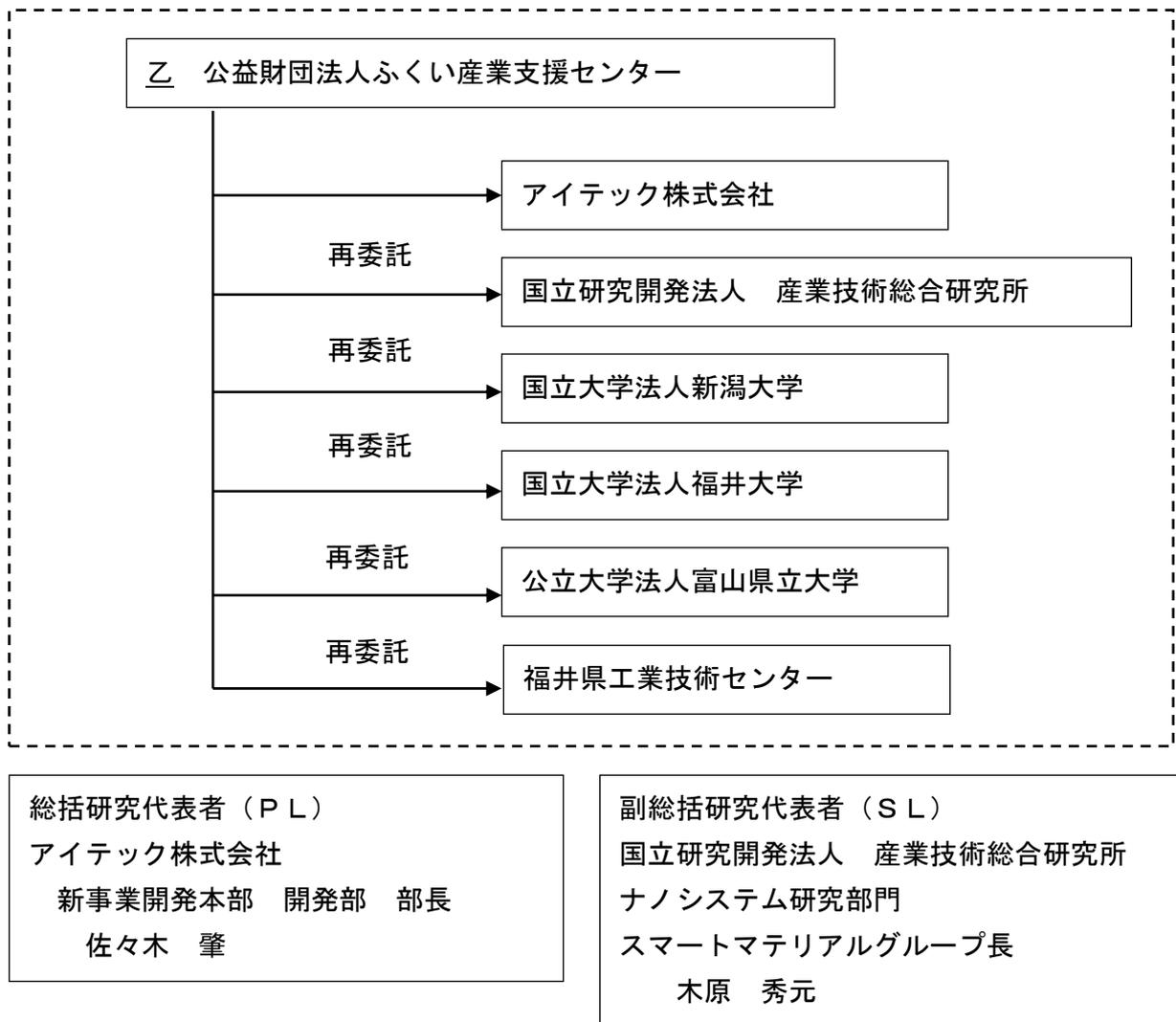
⑤ プロジェクトの管理・運営(公益財団法人ふくい産業支援センター)

再委託契約の締結業務、研究事業推進委員会の準備・開催、報告書の作成、国ならびに再委託先との連絡調整、委託費の管理・執行を行う。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

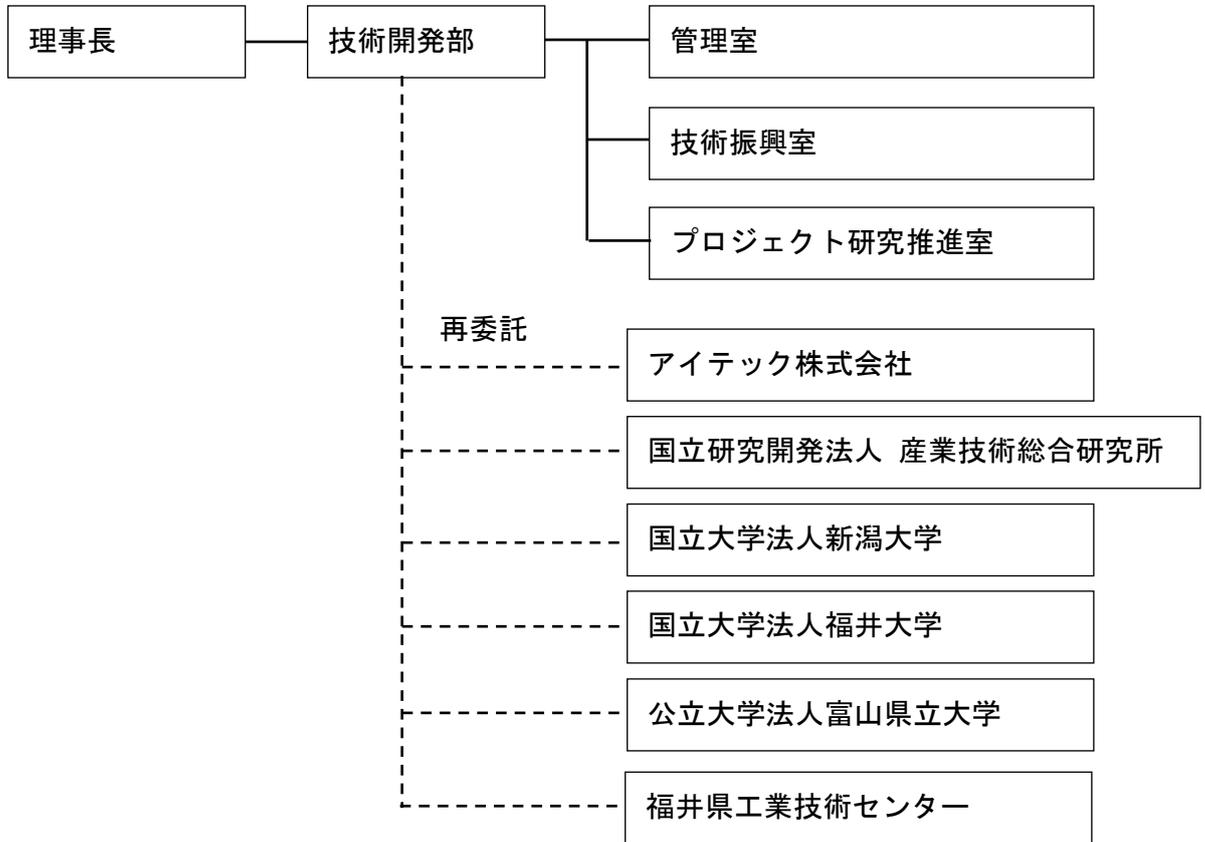
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

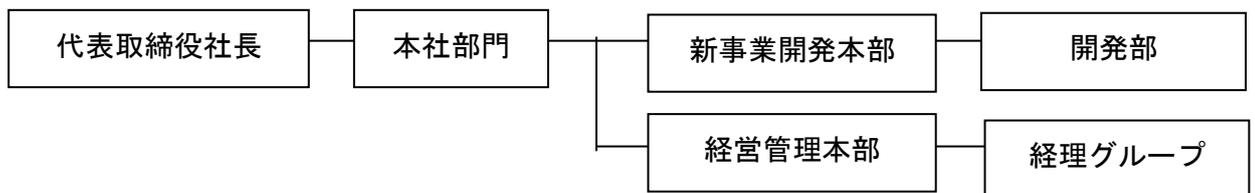
①事業管理機関

[公益財団法人ふくい産業支援センター]

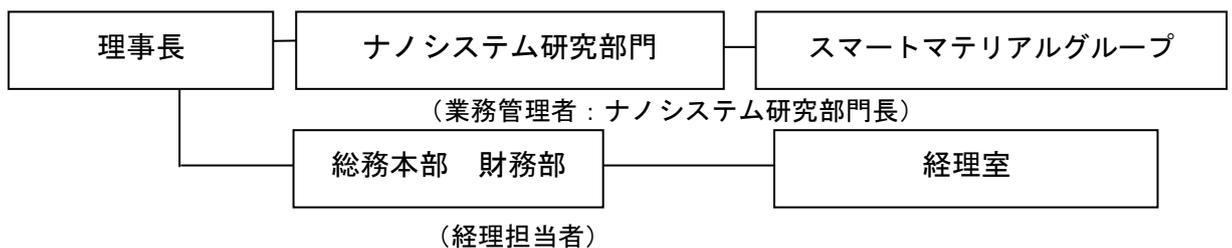


②再委託先

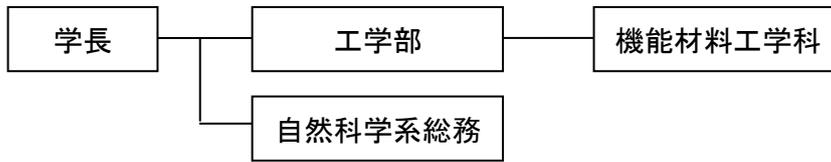
アイテック株式会社



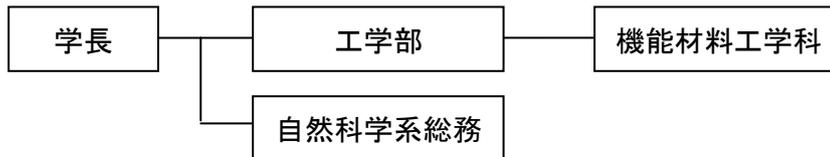
国立研究開発法人 産業技術総合研究所



国立大学法人新潟大学



国立大学法人福井大学



公立大学法人富山県立大学



福井県工業技術センター



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】

公益財団法人ふくい産業支援センター

①管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
松村 正三	プロジェクト研究推進室 室長	③
木下 佳紀	プロジェクト研究推進室 主任研究員	③
野尻 誠	プロジェクト研究推進室 主任研究員	③
山田 卓司	管理室 主事	③

【再委託先】

アイテック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
佐々木 肇	新事業開発本部 開発部 部長	①、②、③、④
小泉 将治	新事業開発本部 開発部 課長	①、②、③、④
木津 啓一郎	新事業開発本部 開発部 研究員	① ②、③、④

国立研究開発法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
木原 秀元	ナノシステム研究部門 スマートマテリアルグループ 研究グループ長	①-1
松澤 洋子	ナノシステム研究部門 スマートマテリアルグループ 主任研究員	①-1

国立大学法人新潟大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
坪川 紀夫	教育研究院 工学フェロー 名誉教授	①-2
山内 健	工学部機能材料工学科 教授	①-2

国立大学法人福井大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
岩井 善郎	副学長 (兼 大学院工学研究科機械工学専攻 教授)	②-1
木幡 護	大学院工学研究科 特命助教	② -1

公立大学法人富山県立大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
宮島 敏郎	工学部機械システム工学科 講師	②-2

福井県工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
橋本 賢樹	機械・金属部 機械電子研究グループ 主事	③

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

公益財団法人ふくい産業支援センター

(経理担当者) 技術開発部 管理室 主査 山田 卓司

(業務管理者) 技術開発部 プロジェクト研究推進室 室長 松村 正三

(再委託先)

アイテック株式会社

(経理担当者) 経営管理本部 経理グループ 宮川 強

(業務管理者) 新事業開発本部 開発部 部長 佐々木 肇

国立研究開発法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 総務本部 財務部 経理室長 山口 洋二

(業務管理者) ナノシステム研究部門長 山口 智彦

国立大学法人新潟大学

(経理担当者) 自然科学系 総務課 学系研究支援 係長 佐々木 孝一

(業務管理者) 工学部長 金子 双男

国立大学法人福井大学

(経理担当者) 財務部 財務課 課長 小山 登

(業務管理者) 副学長 岩井 善郎

公立大学法人富山県立大学

(経理担当者) 事務局 教務課 課長 海下 雅人

(業務管理者) 工学部 機械システム工学科 講師 宮島 敏郎

福井県工業技術センター

(経理担当者) 管理室 主事 和中 健史

(業務管理者) 所長 勝木 一雄

(4) 推進委員会

推進委員会委員

氏名	所属・役職	備考
佐々木 肇	アイテック株式会社 新事業開発本部 開発部 部長	P L
木原 秀元	国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 スマートマテリアルグループ グループ長	S L
小泉 将治	アイテック株式会社 新事業開発本部 開発部 課長	
木津 啓一郎	アイテック株式会社 新事業開発本部 開発部 研究員	
坪川 紀夫	国立大学法人新潟大学 教育研究院 工学フェロー	
山内 健	国立大学法人新潟大学 工学部機能材料工学科 教授	
松澤 洋子	国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 スマートマテリアルグループ 主任研究員	
岩井 善郎	国立大学法人福井大学 副学長 (兼 大学院工学研究科 機械工学専攻 教授)	
木幡 護	国立大学法人福井大学 工学部機械工学科 特任助教	
宮島 敏郎	公立大学法人富山県立大学 工学部 機械システム工学科 講師	
橋本 賢樹	福井県工業技術センター 機械・金属部 機械電子研究グループ 主事	
井手 大介	株式会社新興製作所 企画開発部 次長	アドバイザー
諏訪部 仁	学校法人金沢工業大学 工学部 機械系 機械工学科 教授	アドバイザー
鈴木 孝和	国立研究開発法人産業技術総合研究所 イノベーション推進本部 産学官連携部 産業技術指導員	アドバイザー

1-3 成果概要

① 高機能性CNT複合めっき技術の開発

①-1 CNT複合めっき液の作製および評価

カーボンナノチューブ（CNT）は難溶性であるため、ニッケルめっき液中にCNTを分散させるために、高分子系分散剤を用いた分散試験を実施した。その結果、ある鎖状高分子を用いることで、比較的良好なCNT複合めっき液を得ることができた。また、分散剤のメーカーや品番（物性）によってCNTのメーカーにより分散性が異なることが明らかとなったため、39種類の分散剤を取り寄せて分散性の検討を行った。また、種々の多層カーボンナノチューブ（10種）を用いた複合めっき液の調製及び評価、そして透過率を用いた分散性の定量的評価方法についても併せて検討を行い、めっき液中においても安定して分散する材料の組合せを選定することができた。これらのCNT複合めっき液が3ヶ月以上分散状態を保持可能な複合めっき液の安定な分散方法および組成について検討を行い、最適な液組成について決定した。

①-2 CNT被覆ダイヤモンド粒子の作製および評価

グラファイト化ダイヤモンド（GpD）及びCNTの縮合芳香族環とフェロセン含有ポリマーとの配位子交換反応を利用した、CNT被覆ダイヤモンド粒子の合成について検討した。その結果、Poly(Vf-co-MMA)グラフトCNTとGpD表面の芳香族環との配位子交換反応を塩化アルミニウム触媒の存在下で行うことにより、CNT被覆GpDが得られることが分かった。GpDに対するCNTの被覆率は最大で86%であった。また、量産工程を考慮したCNT被覆ダイヤモンド粒子の作製、未反応CNTを極力減らすための反応条件の検討、CNT被覆ダイヤモンドの分散性に及ぼす界面活性剤の影響、CNT被覆ダイヤモンド簡便合成法の検討を行い、量産工程を考慮した、CNT、GpD、poly(Vf-co-MMA)の仕込み量を従来の10~20倍スケールで、一段階反応によるCNT被覆ダイヤモンド粒子の作製を行った。

①-3 めっき技術の確立

上記①-1にて選定した分散剤及びCNT用いて、複合めっき液の作製を行い、複合めっき処理を行った。めっき処理条件を検討することで、均一な共析状態と平滑な表面状態を得ることが出来た。また、CNTの添加量を増やすことで、被膜中のCNT共析量も比例して増加し、被膜硬度が向上することが明らかとなった。

② 電着ダイヤモンドワイヤの評価

②-1 ダイヤモンド砥粒の密着性評価

MSE法を用いたワイヤの脱落評価試験（脱落率の表面粒子数の測定結果）から、ソーワイヤにCNTを一定量以上で複合化させることにより、CNTがダイヤモンド粒子との界面での結合強度に影響を与えること及び、めっき被膜の強度の向上により、ダイヤモンド粒子の脱落強度は向上することが示された。

②-2 CNT複合めっき被膜の機械的特性評価

往復摩擦試験によるCNT複合めっき被膜の機械的特性評価を行った結果、ダイヤモンド含有CNT複合めっきのCNT含有量が0.0035 g/Lの場合、相手材を摩耗させ、試験片の耐摩耗性が高いことから、ソーワイヤに最も適していることが明らかとなった。また、従来の分散方法から新しい分散方法に変更しても、Ni-CNT+ダイヤモンド複合めっきの機械的特性に大きな影響をもたらさないことがわかった。

③ ソーワイヤの切削能率評価

ソーワイヤ試作ラインにてCNT複合ソーワイヤを製作し、これを用いたシングルワイヤソー(SWS)による切削試験結果から、通常のソーワイヤに比べ、CNT複合ソーワイヤは、切削能力が約4%向上するという結果が得られた。めっき液中のCNT濃度に比例して性能が向上する傾向があるため、CNTの濃度次第ではより高い性能を発揮することが期待できる結果が得られた。

④ 量産方法の検討・サンプル出荷

量産工程を考慮したソーワイヤ製造のための長期ランニング試験を実施し、品質管理方法及び試験ラインの設備の改良について検討を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人ふくい産業支援センター 技術開発部
〒910-0102 福井県福井市川合鷺塚町 61 字北福田 10
TEL: 0776-55-1555 FAX: 0776-55-1878
連絡担当者
プロジェクト研究推進室 室長 松村 正三
E-mail: s.matsuyama@fisc.jp

第2章 高機能性CNT複合めっき技術の開発

2-1 CNT複合めっき液の作製および評価

2-1-1 緒言

カーボンナノチューブ（以下CNT）は汎用の溶媒に分散し難く、これまで多くの化学的・物理的表面処理による「可溶化」の検討がすすめられてきた。本検討では、CNTの表面に官能基を導入する化学的分散処理方法と比較して、より簡便な手法である物理的表面処理法、すなわちCNTと各種界面活性剤や高分子等の分散剤を混合することにより分散液を得る手法を用いて、CNT複合めっき液の調製を行った。また、種々の多層カーボンナノチューブ（以下MWCNT）（10種）を用いた複合めっき液の調製及び評価、そして透過率を用いた分散性の定量的評価方法についても併せて検討し、良好な複合めっき液を得ることの出来る分散剤とMWCNTについていくつか選定することができた。さらに、これらの分散液において3ヶ月以上分散状態を保持可能な分散方法および組成について検討を行った。

2-1-2 分散安定性評価1

各分散剤とW3-20（MWCNT）を用いてCNT複合めっき液を調製し、保存安定性に優れた分散剤の選定を行った。

【実験】

ニッケルめっき液に分散剤（K1, K2, K3, SACH1, SACH2, SACH3, W1, W2）とMWCNT（W3-20）を1:1の重量比で投入し、バス型超音波（37kHz, 30min）により分散の前処理を行った。引き続き、ホーン型超音波（19kHz, 1h）を行い、分散を促した。一晩静置したあと、複合めっき液の様子を目視観察および透過率により評価した。その後、3ヶ月にわたって目視観察と透過率測定を行い、保存安定性を評価した。

【結果】

調製したCNT複合めっき液の透過率経時変化を図1に示す。6種類の分散剤（K1, K2, K3, SACH2, SACH3, W2）が良好な分散状態を3ヶ月保持可能であることがわかった。

2-1-3 分散安定性評価2（各種MWCNT）

各分散剤とMWCNT（NC, UK, KK）を用いてCNT複合めっき液を調製し、W3-20以外で保存安定性に優れた複合めっき液を作製可能なMWCNTの選定を行った。

【実験】

ニッケルめっき液に分散剤（K1, K2, K3, SACH1, SACH2, SACH3, W1, W2）とMWCNT（NC, UK, KK）を投入し、後の操作は2-1-2同様にて行った。その後、3ヶ月にわたって目視観察と透過率測定を行い、保存安定性を評価した。

【結果】

調製したCNT複合めっき液の透過率経時変化を図2-1-2に示す。3種類の分散剤（K2, SACH2, SACH3）が良好な分散状態を3ヶ月保持可能であることがわかった。

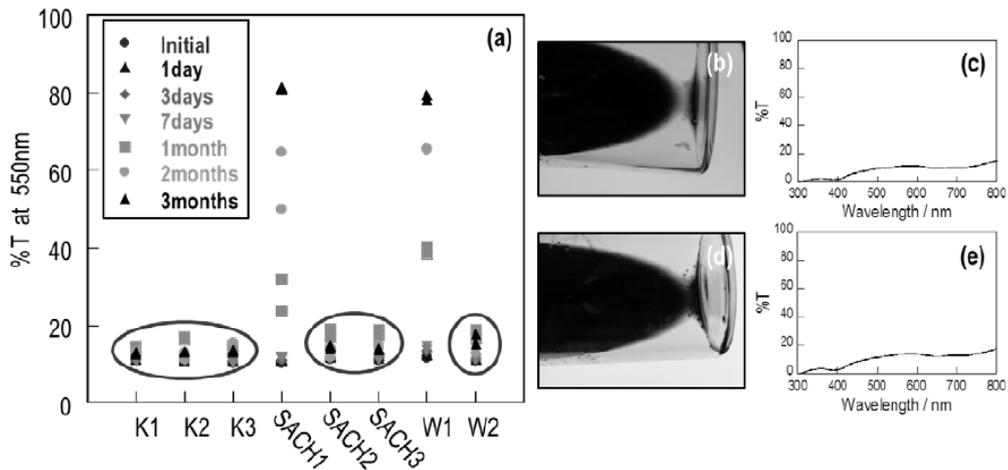


図2-1-1 W3-20を使用した複合めっき液の保存安定性試験。

(a) 550nmの透過率経時変化, (b) 調整直後のW3-20/K1=1/1複合めっき液の様子, (c) 調整直後の透過率スペクトル, (d) 3ヶ月放置後の複合めっき液の様子, (e) 3ヶ月放置後の透過率スペクトル

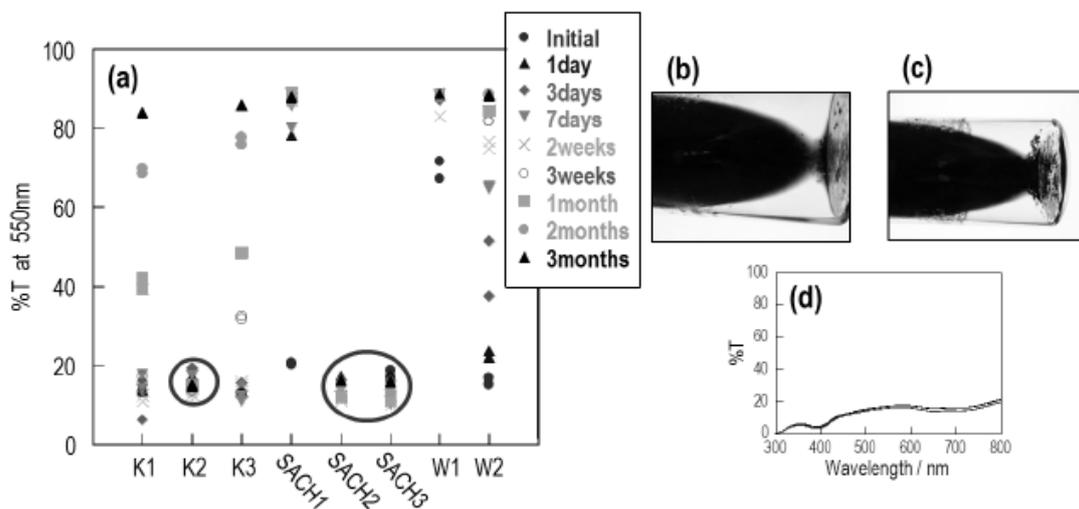


図2-1-2 NCを使用した複合めっき液の保存安定性試験。

(a) 550nmの透過率経時変化, (b) 調整直後のNC/SACH3=1/1複合めっき液の様子, (c) 調整直後の透過率スペクトル, (d) 3ヶ月放置後の複合めっき液の様子, (e) 3ヶ月放置後の透過率スペクトル

また、KK/SACH3 の組み合わせも 3 ヶ月間の保存安定性を示す複合めっき液を得られることがわかった。結果を図 2-1-3 に示す。

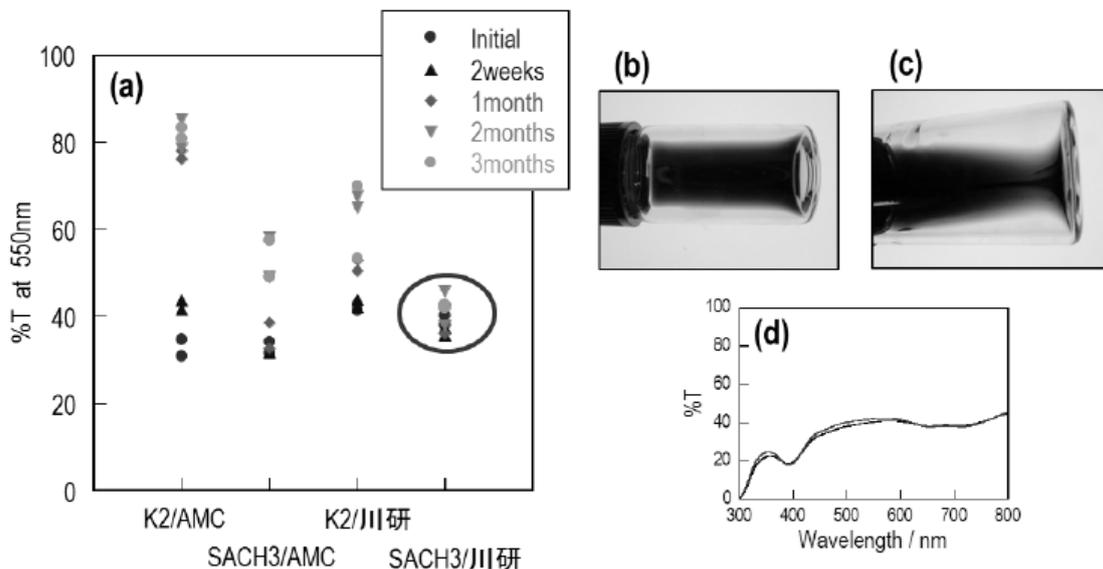


図 2-1-3 各種 MWCNT を使用した複合めっき液の保存安定性試験。

(a) 550nm の透過率経時変化, (b) 調整直後の KK/SACH3=7/10 複合めっき液の様子, (c) 調整直後の透過率スペクトル, (d) 3 ヶ月放置後の複合めっき液の様子, (e) 3 ヶ月放置後の透過率スペクトル

2-2 CNT 被覆ダイヤモンド粒子の作製および評価

2-2-1 緒言

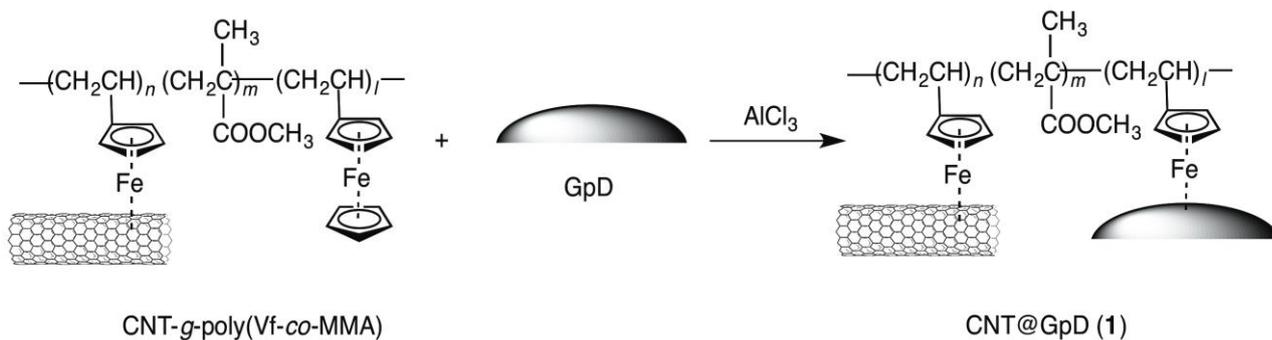
CNT 被覆ダイヤモンド粒子の作製する目的で、配位子交換反応を利用した 3 つの方法について検討した。すなわち、フェロセン含有ポリマー (poly(Vf-co-MMA)) グラフト CNT と GpD との配位子反応 (CNT@GpD (1)) について検討した。

2-2-2 CNT@GpD の合成

反応式 2-1 に示したように、poly(Vf-co-MMA) グラフト CNT のグラフト鎖には未反応のフェロセン部位が残存しているため、グラフト鎖のフェロセン部位と GpD との配位子交換反応による、CNT@GpD (1) の合成について検討した。

反応後、未反応の CNT と CNT@GpD (1) との分離は両者に比重差により行った。すなわち、比重 2.1 に調製したポリタングステン酸ナトリウム水溶液に生成物を分散させると、CNT@GpD (比重 3.5) が沈降し、CNT (比重 2.1) が上澄み液中へ分離する (図 2-2-1)。

上記の方法で、得られた CNT@GpD (1) の SEM 写真を図 2-2-1 に示した。これから分かるように、GpD 表面が CNT で覆われていることが分かり、上記の反応で目的の CNT@GpD (1) が得られることが分かった。



式 2-1 CNT@GpD (1) の合成

また、図 2-2-3 には CNT@GpD (1) と poly(Vf-co-MMA) の熱分解がクロマトグラムを示した。これから、保持時間 1.5 分と 6.5 分とに両者に同一の熱分解ガスも生成が認められた。

以上の結果から、CNT は GpD 表面に poly(Vf-co-MMA) 鎖を介して、固定化（被覆）されていることが明らかとなった。

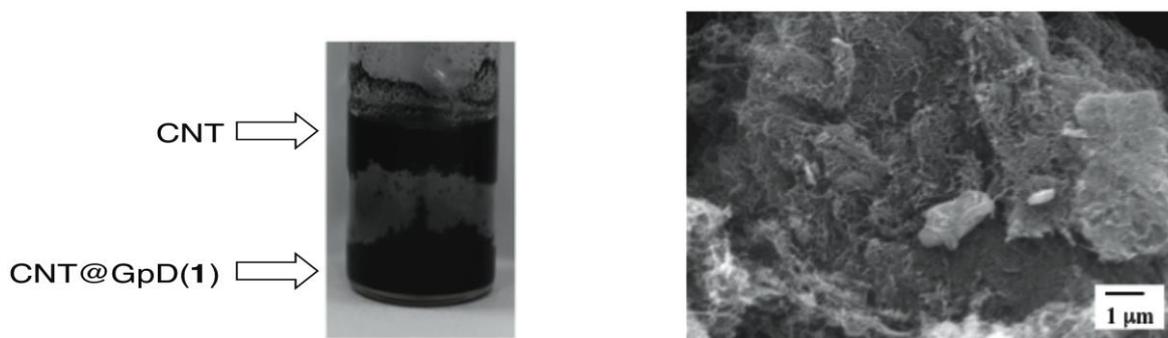


図 2-2-1 比重差による CNT@GpD (1) の分離と SEM 写真

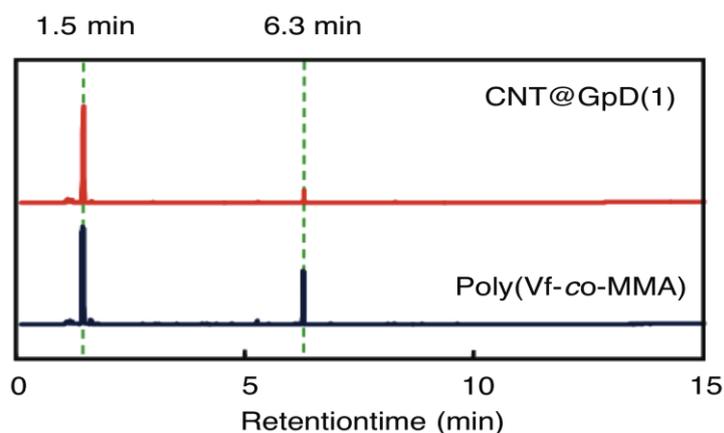


図 2-2-2 CNT@GpD (1) の熱分解ガスクロマトグラム

2-2-3 CNT@GpDの評価

図2-2-3には、CNT@GpD (1)、poly(Vf-co-MMA)、CNT、及びGpDの熱重量(TGA)曲線を示した。これから、CNT、及びGpDは、それぞれ、602°C、及び、751°Cで熱分解することが分かる。これに対して、CNT@GpD (1)は、273°C、537°C、及び783°Cの3段階で熱分解することが分かった。この結果から、GpD表面のCNT被覆率を求めることができ、二段階反応で得られた、NT@GpD (1)はCNT被覆率が大きく、ダイヤモンド粒子上のCNT被覆率は約86%であった。

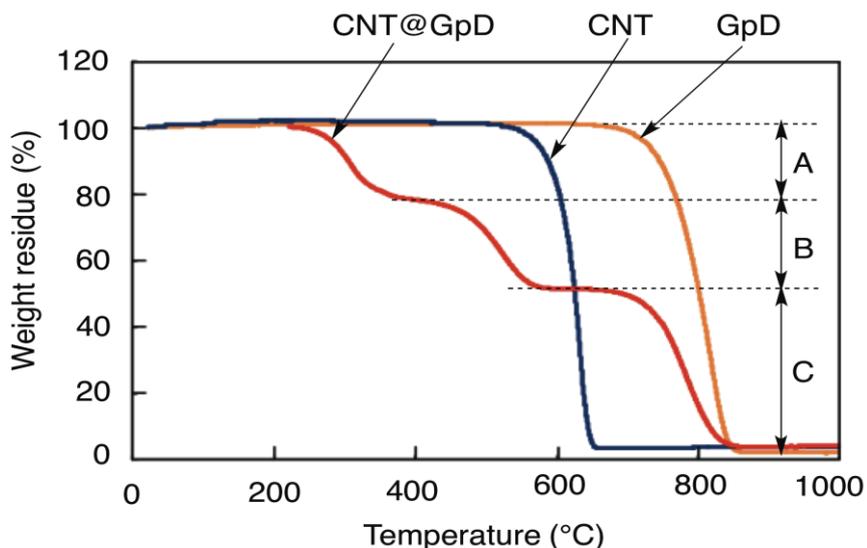


図2-2-3 CNT@GpD (1) のTGA曲線

2-3 CNT複合めっき技術の確立

2-3-1 緒言

2-1項で選定した分散剤及びCNTを用いてCNT分散めっき液作製し、めっき処理を行うことで、被膜中のCNTの共析状態の評価を行った。また、添加するCNT濃度による共析量の制御について検討を行った。

2-3-2 評価試験

試験に用いためっき液には、スルファミン酸ニッケル浴を使用した。複合めっき試験条件は、まずCNTはW3-20を必要量を測り取り、分散剤溶液中に混合し、超音波照射(19.8 kHz)を30分行った後に、上澄み溶液を採取し、めっき液中に添加し、複合めっき液を作製した。基材にはSUS4302B(50×25×1 mm)を使用し、電流密度Dk: 5 A/dm³、浴温: 50°C、めっき時間5 minにてめっき処理を行い、めっき被膜中へのCNTの共析状態を評価した。

これにより得られたCNT複合めっき被覆の表面観察像を図2-3-1に示す。図より、最適化

後のめっき被覆には、CNTが均一に共析している状態が確認でき、添加量を増やすことで被覆中の共析量が増加することが明らかとなった。

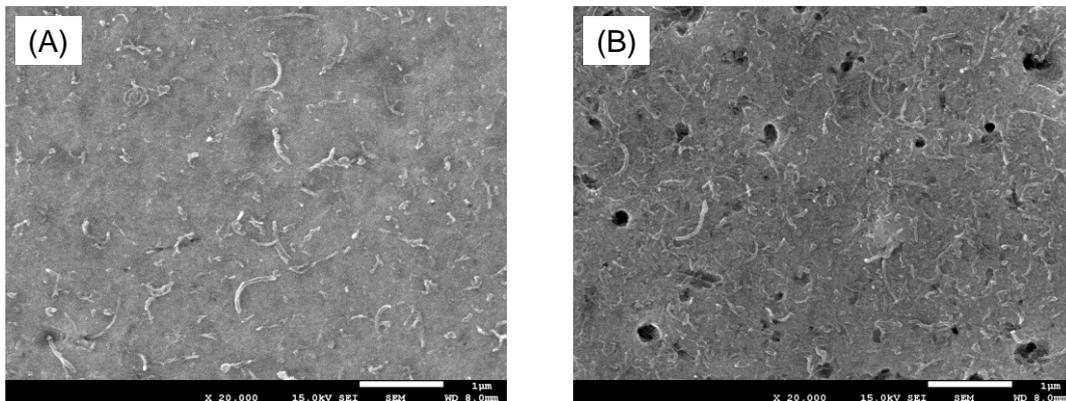


図 2-3-1 CNT複合めっきの表面観察像

((A) CNT 濃度 20%、(B) CNT 濃度 40%)

第3章 電着ダイヤモンドワイヤの評価

3-1 ダイヤモンド砥粒の密着性評価

3-1-1 緒言

CNT複合めっきにて作製した電着ダイヤモンドワイヤのダイヤモンド砥粒の保持力と耐摩耗性の定量的評価として、MSE (Micro Slurry-jet Erosion) 評価法により、試験条件 (投射方法: 投射力、投射角度、投射粒子の種類等) に関する最適試験法と試験条件を調査した。

3-1-2 MSE 評価法の原理

MSE 法の原理図を図 3-1-1 に示す。MSE 法とは、純水中に微小な固体粒子をわずかに混合させたスラリーをノズルから高速で噴射させて、材料表面を損傷させ、その程度から表面強度を評価する方法である。投射粒子はおおよそ最大 100m/s の速度で材料に衝突する。材料のエロージョン摩耗 (以下、摩耗という) の進行状態は、摩耗面の最大摩耗深さで評価するため、基材の影響をほとんど受けずにコーティング材自身の強度特性を評価できることや深さ方向の強度分布を評価できるなどの特徴を有する。

3-1-3 試験方法と供試材料

3-1-3-1 試験装置

MSE 試験装置の概略を図 3-1-2 に示す。また、電着ダイヤモンドワイヤを MSE 法で評価するためのワイヤ取付けと回転用の治具の概略を図 3-1-3 に示す。投射ノズル (図中口 2 mm ガン) の真下に、供試ワイヤをピンバイスにてクランプしワーク受けの上にセットする。ピンバイスを

リュータに接続して回転させる。なお、ノズルの投射角度は 90 度と 60 度で可変である。投射粒子には、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の球形 SiO_2 (シリカ) 粒子と平均粒径 (15、30、 $50\mu\text{m}$) の球形 ZrO_2 (ジルコニア) 粒子を用いた。

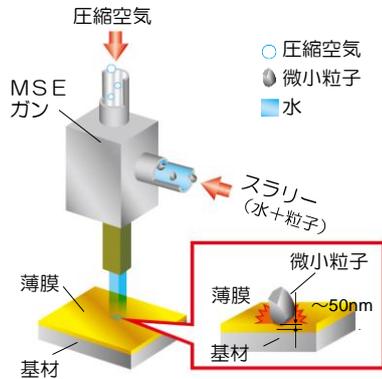


図 3-1-1 MSE 評価法の原理

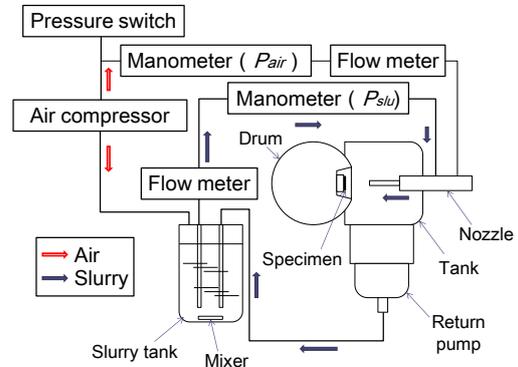


図 3-1-2 MSE 試験装置 (MSE-B)

表 3-1-1 評価に用いたソーワイヤ試料

試料	素線径 (μm)	めっき膜厚 (μm)	CNT 添加濃度
No. 1	120	3	無
No. 2		4.5	無
No. 3		3	無 (分散剤入り)
No. 4		3	中濃度
No. 5		3	高濃度

ダイヤモンド粒子の粒径 : $10\sim 20\mu\text{m}$

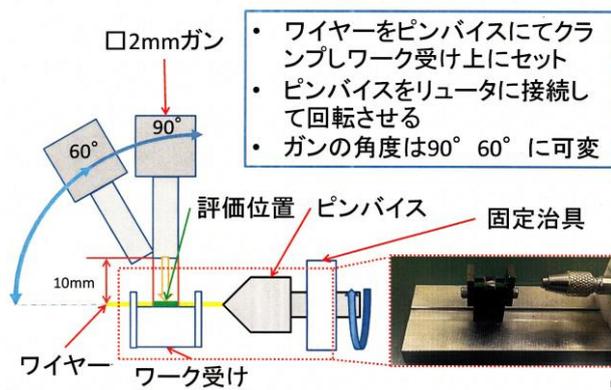


図 3-1-3 ワイヤ取付けと回転用の治具

3-1-3-3 ダイヤモンド砥粒の脱落数の判定方法

ワイヤの幅 800~900 μm で、ワイヤの幅の縁からワイヤの直径の上下 10%分を除外した範囲を判定する対象領域とした。試験前に供試ワイヤを観察撮影し、MSE 試験後ワイヤ上で試験前に観察されたダイヤモンド砥粒が残存しているもののみカウントする。この時初期に観察されなかった砥粒はカウントしない。脱落率は、

脱落率 (%) = { (初期の砥粒数 - 試験後の砥粒数) / 初期の砥粒数 } × 100
として定義した。

3-1-4 試験結果および考察

MSE 試験により評価した脱落率の変化を図 3-1-4 に示す。脱落率は粒子をソーワイヤ上に保持する性能を示す指標である。この性能に影響を与える因子として、①めっきと粒子間の相互作用、②めっき被膜のエロージョン強さがあり、従ってこの因子を間接的に評価していることに相当する。

No. 2 は No. 1 より投射時間全ての時点で脱落率が低いことから、めっき膜厚の増大がダイヤモンド砥粒の脱落率向上に寄与していると考えられる。また、No. 5 は No. 4 より投射時間の全ての時点で脱落率が低いことから、CNT 添加量の増加がダイヤモンド砥粒の脱落率低下に寄与していると考えられる。一方、No. 3、No. 4 は No. 1 より投射時間の全ての時点で脱落率が高いことから、分散剤の添加と CNT 中濃度添加は、それぞれが No. 1 のダイヤモンド砥粒の脱落強度を低下させているといえる。

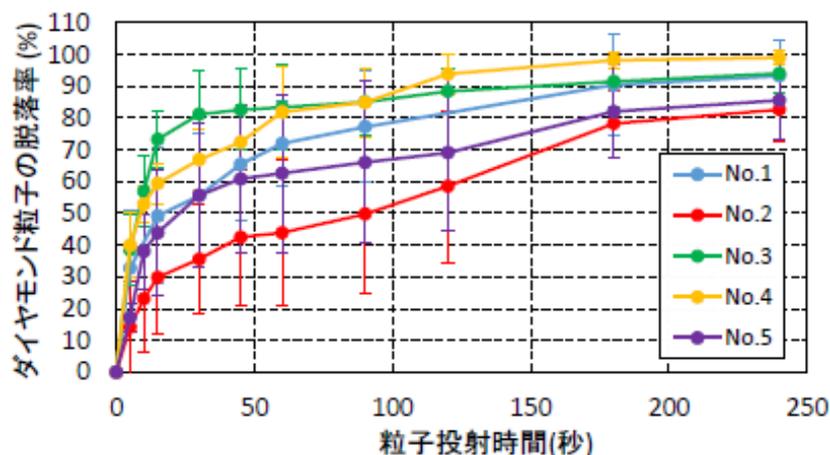


図 3-1-4 ダイヤモンド粒子の脱落率の各試料間比較

MSE 法を用いたワイヤの脱落評価試験（脱落率の表面粒子数の測定結果）から、以下のことが明らかとなった。

- (1) ソーワイヤに CNT を一定量以上で複合化させることにより、CNT がダイヤモンド粒子との界面での結合強度に影響を与えること及び、めっき被膜の強度の向上により、ダイヤモンド粒子の脱落強度は向上する。

- (2) めっき膜厚を増加させることより、ダイヤモンド粒子を覆うめっきの形状と接触面積が増大し、脱落強度が向上する。

脱落の状況には、ダイヤモンド砥粒自身が抜け落ちているもの、ダイヤモンド砥粒の一部が砕けているなど数種類のパターンがあることや、極短時間の粒子投射で脱落するものや判別しづらい状態のものを評価から除外するために、初期状態を一定時間の粒子投射後の試料表面に設定すること等により、今後定量的な評価の可能性を検討することが必要であると考えられる。

3-2 CNT複合めっき被膜の機械的特性評価

3-2-1 緒言

作製されたCNT複合めっきの機械的特性を評価する方法として、往復摩擦試験による耐摩耗性・ダイヤモンドの密着性・相手材の攻撃性（切削性）評価を行うことを目的とした。

3-2-2 評価材料

評価に用いた試験片にはステンレスを基材とし、その上にNiめっきを約 $0.1\ \mu\text{m}$ 、さらにその上にCNT添加量の異なる各種仕様のめっきを約 $5\ \mu\text{m}$ 成膜されたものである。基材の大きさは $20\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ 、厚さ $2\ \text{mm}$ である。また、ダイヤモンドを含有した場合と含有しない場合のCNT仕込み濃度および分散剤濃度を变化させためっき膜の摩擦・摩耗（切削性能）評価した。

3-2-3 めっき膜の往復摩擦試験評価

めっき膜の耐摩耗性ならびに相手材への攻撃性（切削性能）の基礎評価を行うために、往復摩擦試験を行った。試験機の外観写真を図3-2-1に示す。本試験機は、一定速度で左右に運動するテーブルに治具を用いて試験片を固定し、相手材となるボール試験片を押し付けて、往復すべり摩擦させる方式である。めっきされたプレート試験片をテーブル側に、直径 $10\ \text{mm}$ のアルミナボールを相手材にして、荷重 $2\ \text{N}$ で押し付けてすべり摩擦させた。すべり速度を $100\ \text{mm}/\text{min}$ 、往復回数を 1000 往復、ストローク $10\ \text{mm}$ 、試験環境を潤滑油中で行った。潤滑油はソーワイヤ用クーラント液を用い、試験開始前に $20\ \mu\text{l}$ 試験片表面に滴下した。

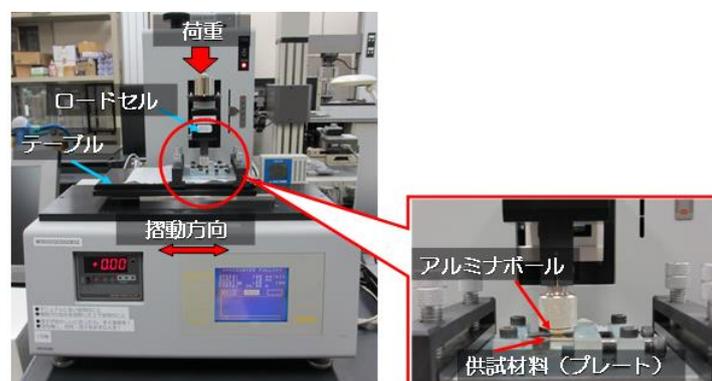


図3-2-1 往復摩擦試験機の外観写真

3-2-4 Ni-CNT めっきの分散剤濃度および CNT 濃度の影響

Ni めっきに CNT を含有した場合の分散剤濃度の影響を調査した。なお分散剤濃度とともに CNT の濃度も高くなるようにめっきされている。往復回数に伴う摩擦係数の変化を図 3-2-2 に示す。また、試験終了後の試験面及び相手面の摩耗面のマイクロスコープ観察結果を図 3-2-3 に示す。以前の分散方法と同様に、CNT を含有させた場合は分散剤濃度による摩擦係数の差が見られない。一方、新しい分散方法にしたことで、どの試験片も摩擦係数の変動幅が小さく抑制された。試験終了後の摩耗面を観察すると、表面に存在した凸部は摩耗・破壊され、所々に島状の摩耗痕が多く点在する面になっていた。

以上のことから、ダイヤを含まない場合、CNT・分散剤濃度の影響は見られないことと、めっき時に表面の凸部を抑制することは膜の均一性、品質に大きくかかわることがわかった。

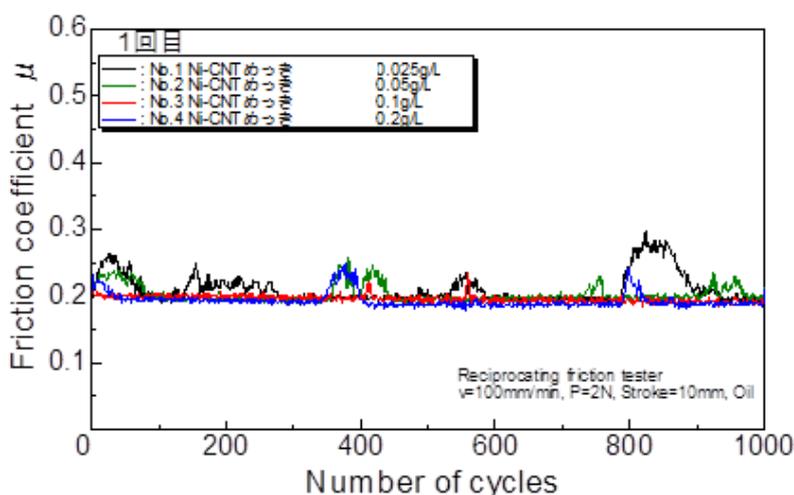


図 3-2-2 往復回数に伴う摩擦係数の変化（分散剤濃度影響）

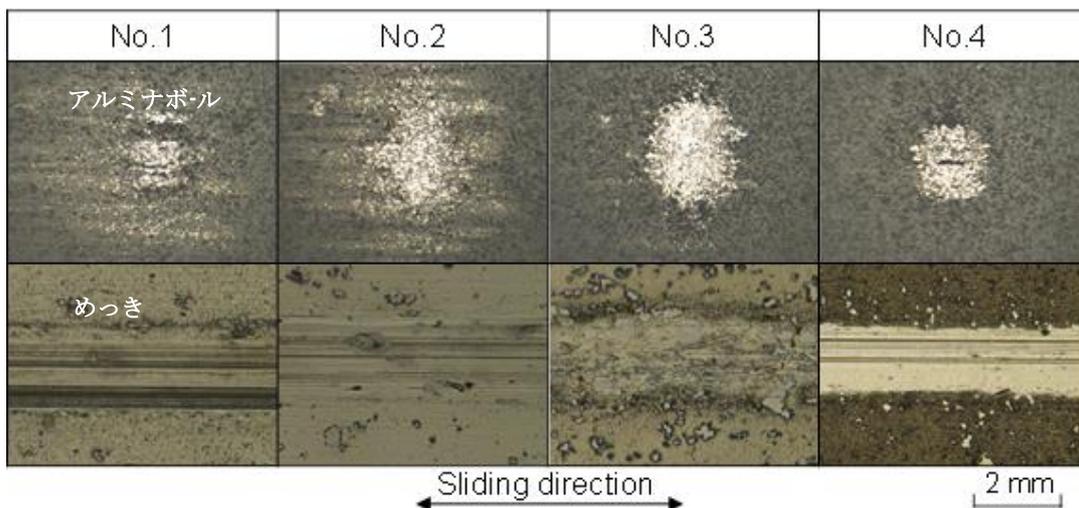


図 3-2-3 試験終了後の摩耗面写真（分散剤濃度影響）

3-2-5 Ni-CNT+ダイヤモンドめっきの分散剤濃度およびCNT濃度の影響

CNT とダイヤモンドを含有した場合の分散剤濃度の影響を調査した。なお分散剤濃度とともにCNTの濃度も高くなるようにめっきされている。往復回数に伴う摩擦係数の変化を図3-2-4に示す。また、試験終了後の試験面及び相手面の摩耗面のマイクロスコープ観察結果を図3-2-5に示す。以前の分散方法と同様に、CNT とダイヤモンドを含有させた場合は、分散剤濃度およびCNT濃度が少ない場合に摩擦係数が安定するが、分散剤濃度およびCNTが増加すると、摩擦係数が不安定又は低下する傾向が見られる。摩耗面を見ると、分散剤濃度およびCNT濃度が高くなると、めっき自体の摩耗は幅が狭くなり、相手材の摩耗は小さくなることがわかった。

以上のことから、CNT とダイヤモンドを含有の場合、分散剤およびCNTの濃度が高すぎるとダイヤモンドによる切削性能が低下することが考えられる。

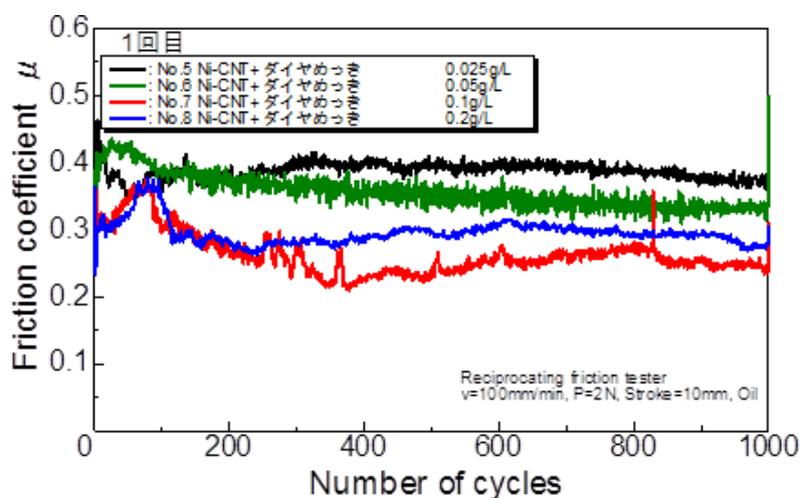


図3-2-4 往復回数に伴う摩擦係数の変化（分散剤濃度影響）

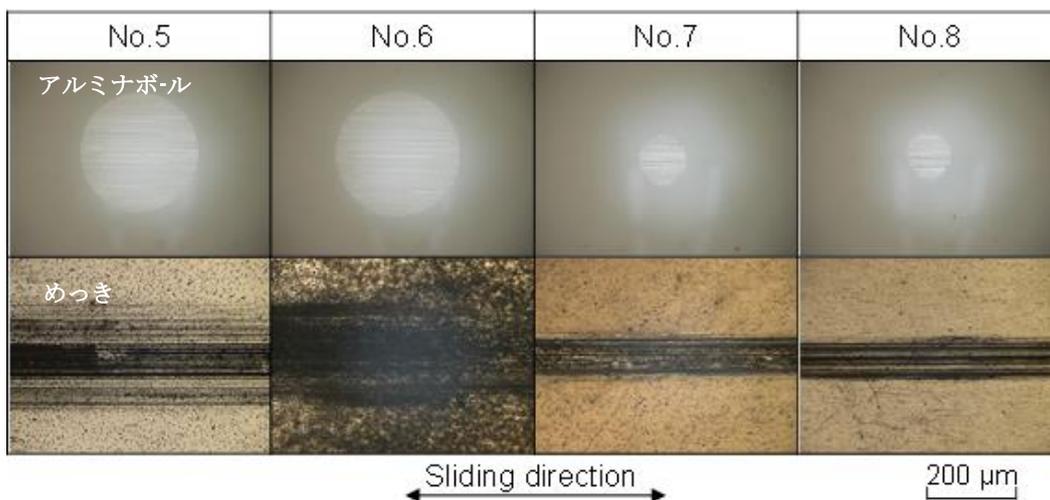


図3-2-5 試験終了後の摩耗面写真（分散剤濃度影響）

3-2-6 CNT複合めっき被膜の機械的特性評価のまとめ

往復摩擦試験によるCNT複合めっき被膜の機械的特性評価を行った結果、ダイヤモンド含有CNT複合めっきのCNT含有量が0.0035 g/Lの場合、相手材を摩耗させ、試験片の耐摩耗性が高いことから、ソーワイヤに最も適していると考えられる。以上の試験結果から、次の点を明確化した。

1. CNT複合めっき被膜の機械的特性評価方法として、本試験方法の往復摩擦摩耗試験方法を検討した結果、めっきのスクリーニング方法として有用であることが示唆された。
2. 本往復摩擦摩耗試験方法の結果、最適なCNTと分散剤の濃度があり、その値よりも少ない場合や多い場合は、安定した切削性能を有さないことが示された。
3. 本研究で用いた試験片においては、切削性能を維持できるCNT・分散剤濃度は、CNT濃度・分散剤濃度：0.0175g/L・0.025g/L、0.035g/L・0.05g/L であることがわかった。

第4章 ソーワイヤの切削能率評価

4-1 CNT複合めっきによるソーワイヤの試作

4-1-1 緒言

固定砥粒式マルチワイヤソーに用いるダイヤモンドソーワイヤは、シリコンインゴットのスライシングに長距離のワイヤが必要であり、その評価にはある程度の距離のソーワイヤを作製しなければならない。そのためソーワイヤ試験ラインを用いて、CNT複合ソーワイヤの製作のための処理条件等を検討し、試作を行った。

4-1-2 ソーワイヤの製作

表4-1-1に各めっき工程の条件を示す。ダイヤモンドは表面をグラファイト化した単結晶ダイヤモンド（平均粒子径15 μ m）を用い、ニッケルめっき液中に界面活性剤と共に添加した。また、固定砥粒めっき槽のダイヤモンドは、自重による沈殿を防ぐためにプロペラシャフトでめっき槽内を攪拌することで、めっき処理中にソーワイヤ周辺のダイヤモンド砥粒濃度が均一になるように調整を行った。CNT複合めっき液には、2-1章で選定した分散剤とCNT（W20-30）を用い、予め純水中で分散処理を行った後にめっき液中に添加し、CNT複合めっき液を調整した。用いたワイヤ素線は、線径120 μ mのピアノ線を用い、張力300cN、めっき処理速度1m/minにてソーワイヤの製作を行った。

4-1-3 試験結果

仕上げめっきライン改修前後のCNT複合めっきソーワイヤのSEMによる全体像を図4-1-1に示す。ソーワイヤの外観に大きな変化は無いが、ダイヤモンド砥粒よりも微細なCNTの凝集体の付着量がライン改修前に比べ改修後は多く存在する。これは、ライン改修によるめっき時間の延長により、めっき処理中に素線表面に付着するCNT凝集体の量が増加したことに起因すると考えられる。また、本試験からソーワイヤ試作試験におけるCNT分散液の調整方法を、従来

の超音波分散法から湿式微粒化装置を使用した方法に変更したため、分散液仕込み段階でのCNTのロスが減少したことも、表面形状の変化の要因のひとつと考えられる。

表 4-1-1 めっき工程の条件

	ストライクめっき	砥粒固定めっき	CNT複合めっき
スルファミン酸ニッケル	500g/L	500g/L	700g/L
塩化ニッケル	5g/L	5g/L	5g/L
ホウ酸	30g/L	30g/L	30g/L
pH	4.2	3.6	3.2
浴温	50°C	50°C	50°C
ダイヤモンド (15 μ m)	-	20g/L	-
CNT (W20-30)	-	-	0.05g/L

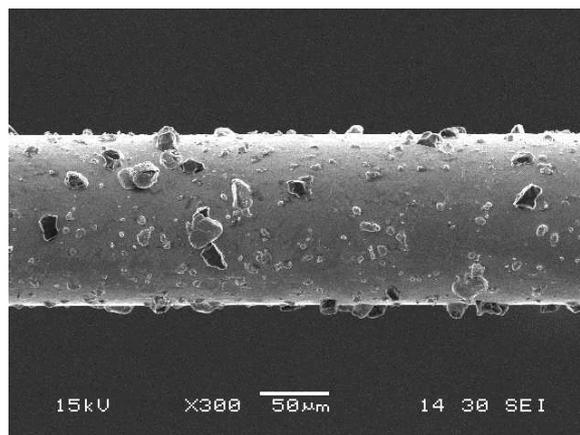


図 4-1-4 CNT複合ソーワイヤの表面観察像

4-2 シングルワイヤソーによる切削試験

4-2-1 緒言

ソーワイヤの切削能率の評価には、従来簡易的な切削試験機が用いられる場合が多いが、このような試験の結果からでは、ワイヤの送りスピードやクーラントの浸入の挙動が異なるため、実際にマルチワイヤソーにて切削を行った際の結果と比較すると、得られる評価結果が異なる場合が多い。そのため、本研究では実機条件に近い切削挙動（ワイヤ速度等）が得られるシングルワイヤソー（SWS）を用いてシリコンのインゴットを切削し、CNT複合ワイヤその評価を行った。

4-2-2 シングルワイヤソー

シングルワイヤソー（SWS）はダイヤモンドワイヤによる試料の切断を行う装置であり、1～3kmのワイヤをリールに巻きつけ、ワイヤの往復運動により試料を切断する。本研究では、実際にマルチワイヤソーでシリコンインゴットを切断する際の条件に近い条件での試験を行うために、ソーワイヤの最高往復走行速度を800m/minで加工できるシングルワイヤソーを製作し、切削性能評価を行った。試験に使用したSWSの外観写真及び装置のワイヤ機構図を図4-2-1に示す。

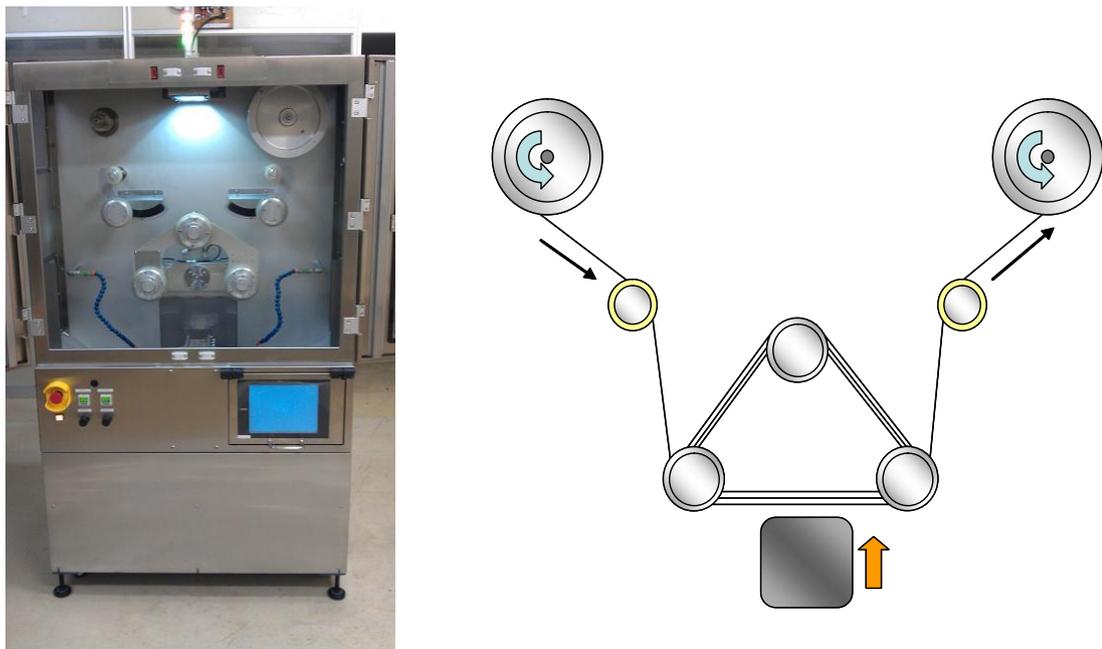


図4-2-1 シングルワイヤソーの外観写真とワイヤ機構図

4-2-3 試験条件

SWSは、リールにソーワイヤを巻き付け、往復走行を行い、シリコンインゴットをステージに固定し、これを上昇させることで加工を行う。供給リールからワイヤが送り出され、ガイドローラを通りテンションプーリーを介して、加工部にあるワークローラに3回巻きつける。その後ワイヤは巻取りリールにて回収される。ワイヤはテンションプーリーによって一定の張力を掛けられることで、加工中でも一定の張力を保つ仕組みとなっている。加工の際は、加工液（クーラント液）供給ノズルから加工液を供給しながら切断を行った。表4-2-1に試験条件を示す。

シリコンインゴットのサイズは125×125mmであるが、試験を効率よく行うために1回あたりの加工量は30mm、昇降速度を1.2mm/minとすることで実機環境よりも過酷な条件に設定した。また、これらの加工を3回行い、シリコンの切削深さとダイヤモンド砥粒の残存数、ワイヤ外径を測定することで、CNT複合ソーワイヤの切削能率と砥粒保持力、耐久性について評価を行った。

表 4-2-1 切削試験条件

シングルワイヤソー	WSD-K2 (株)タカトリ
クーラント	ユシロ化学工業(株)
シリコンインゴット	□125×125 mm
線速	800 m/min
ワイヤピッチ	1.0 mm
張力	20 N
加工量	30 mm/回
昇降速度	1.2 mm/min
加減速	4.0 s
一定速	8.0 s
ワイヤ供給量	0.3 m/min
掛本数	3本

4-2-4 試験結果

図 4-2-2 に切削試験前後の CNT 複合ソーワイヤの外観 SEM 画像を示す。また、CNT 複合ソーワイヤの切削試験後の切削回数に対するシリコンの切込み量、ワイヤの外径の変化を図 4-2-3 に示す。切削試験後のワイヤは砥粒がほとんど脱落しており、砥粒による切削痕が確認できる。切削試験の挙動に関しては、3 回以降の切れ味の低下は、通常ソーワイヤに比べ少ないという結果が得られた。CNT 複合めっき被膜の硬度は分散剤のみ添加した場合よりも 1 割ほど低いため、単純な幕の硬さではなく、めっき被膜内の CNT の効果により、切削試験中のダイヤモンド砥粒の保持力が向上し、切れ味が向上する可能性が示唆された。

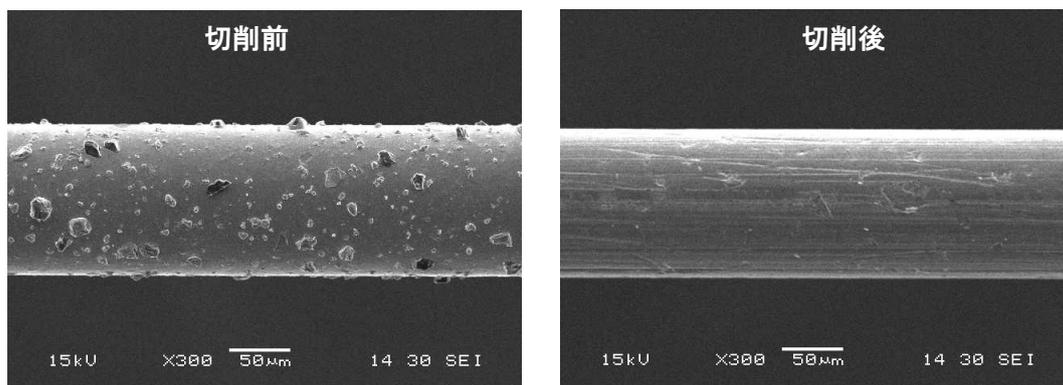


図 4-2-2 切削前後のソーワイヤの表面状態 (CNT 複合ソーワイヤ)

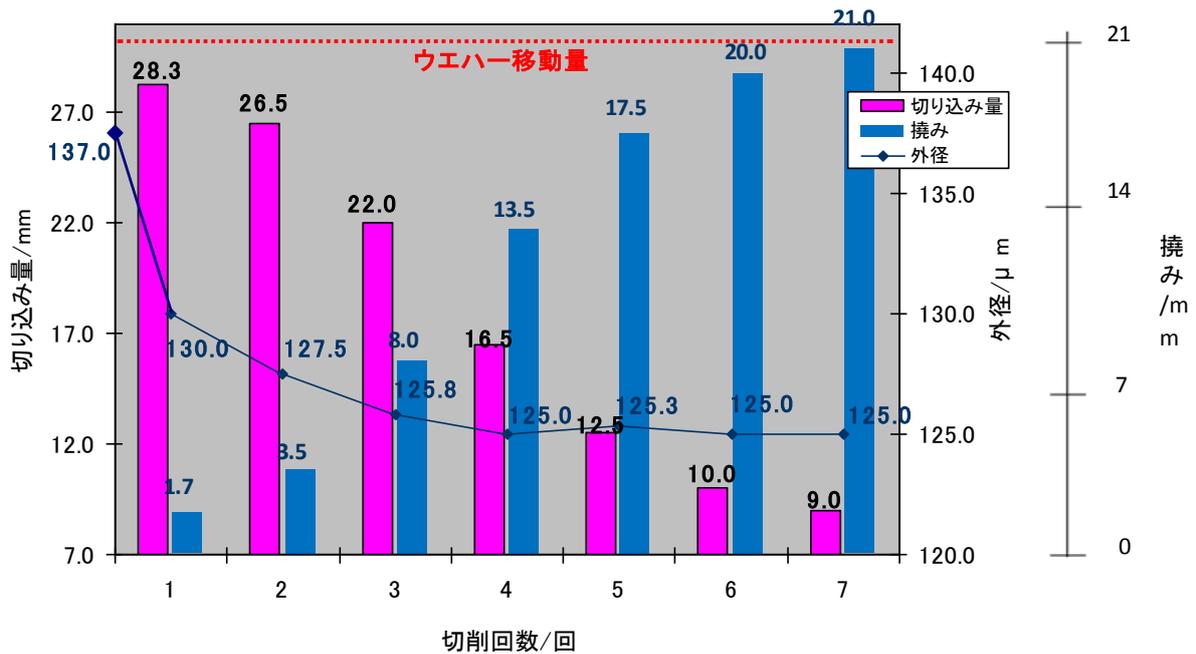


図 4-2-3 切削回数に対する切込み量と外径の変化（CNT 複合ソーワイヤ）

4-3 SWSによるシリコンインゴット切削試験のまとめ

今回作製したソーワイヤ全条件での切削能力を図 4-2-4 に示す。7 回切削における総切り込み量の観点から、通常のソーワイヤに比べ、CNT 複合ソーワイヤは、切削能力が約 4% 向上するという結果が得られた。めっき液中の CNT 濃度に比例して性能が向上する傾向があるため、CNT の濃度次第ではより高い性能を発揮することが期待できる。

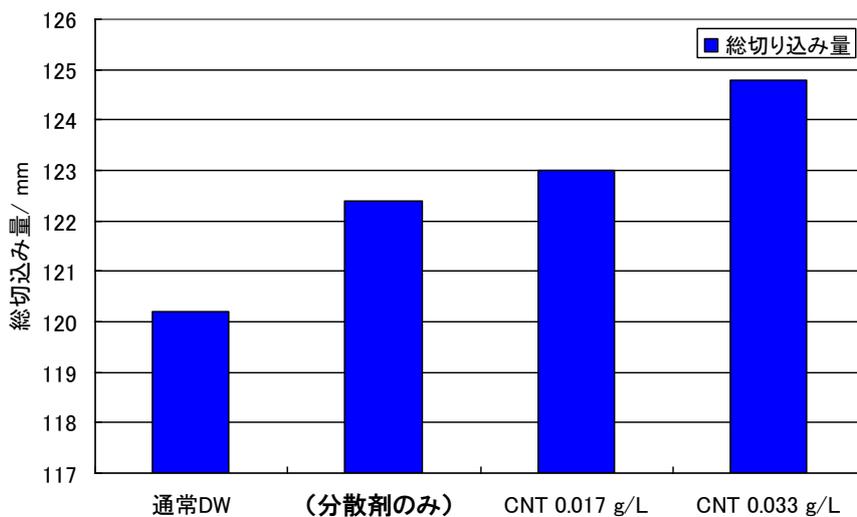


図 4-2-4 SWSによる7回切削後のシリコンインゴットの総切り込み量

第6章 全体総括

本研究では、現行のソーワイヤの切削性能低下等の課題を解決すべく、CNTをベースとなるめっき被膜中に分散・複合化させ、且つダイヤモンド砥粒表面に被覆し、砥粒の保持力とめっき被膜の機械的特性を向上させるための方法の検討と評価を行った。

①高機能CNT複合めっき技術の開発

①-1 CNT複合めっき液の作製及び評価

【目標値：めっき液中にて3ヶ月間以上分散状態を保持】

Niめっき液中において安定した分散状態を保持させる高分子を分散剤として用い、CNTの種類（メーカー、仕様等）による分散状態の比較評価を行い、併せて透過率を用いた分散性の定量的評価方法について検討した。その結果、Niめっき液中においても安定に分散することができる分散剤とCNTの組合せを見出し、更に3ヵ月間安定に分散状態を保持する液組成を決定した。

①-2 CNT被覆ダイヤモンド粒子の作製及び評価

【目標値：CNTのダイヤモンド粒子表面への被覆率：10%以上】

CNT被覆ダイヤモンド粒子の作製するために、配位子交換反応を利用したフェロセン含有ポリマー（poly(Vf-co-MMA)）グラフトCNTとGpDとの配位子反応（CNT@GpD（1））について検討し、CNT被覆ダイヤモンドを作製する方法を確立した。また、その被覆は最大で86%であった。さらに、量産工程を考慮して、CNT、GpD、poly(Vf-co-MMA)の仕込み量を従来の10～20倍スケールで、一段階反応によるCNT被覆ダイヤモンド粒子の作製を行い、未反応CNTを極力減らすための反応条件、CNT被覆ダイヤモンドの分散性に及ぼす界面活性剤の影響、CNT被覆ダイヤモンド簡便合成法について検討を行うことで、次年度以降の実用化に向けた詳細な工程について検討した。

①-3 めっき技術の確立

【目標値：ダイヤモンド砥粒の付着量：20～50個/400・m²】

①-1にて選定した分散剤及びCNTを用いたCNT複合めっき試験を実施し、CNT添加濃度と被膜硬度の関係について検証を行い、CNT添加量を増加させることで被膜硬度も高くなることが明らかとなった。また、めっき条件の最適化により、めっき被膜中に均一にCNTを共析させる技術を確立した。さらに、ダイヤモンド砥粒の付着量については、主にめっき液中へのダイヤモンドの添加量と電流値で制御が可能であった。

②電着ダイヤモンドワイヤの評価

②-1 ダイヤモンド砥粒の密着性評価

【目標値：ダイヤモンド砥粒の保持力：現行品の2倍以上】

MSE法を用いたワイヤの脱落強度についての評価方法を確立し、CNTを複合化させることにより、ダイヤモンド砥粒の保持力が向上していることを明らかにした。

②-2 CNT複合めっき被膜の機械的特性評価

【目標値：耐摩耗性：現行品の2倍以上】

往復摩擦試験によるCNT複合めっき被膜の機械的特性評価を行った結果、ダイヤモンド含有CNT複合めっきのCNT含有量が0.0035 g/Lの場合、相手材を摩耗させ、試験片の耐摩耗性が高いことから、ソーワイヤに最も適していることが明らかとなった。

③ ソーワイヤの切削能率評価

【目標値：切削加工能率：現行品の1.5倍以上】

【目標値：ワイヤ寿命：現行品の2倍以上】

①項にて得られた複合めっき条件を基に、ソーワイヤ試験ラインの製作と、CNT複合ソーワイヤの加工のための処理条件等を検討し、試作を行った。また、製作したCNT複合ソーワイヤの性能評価をSWSによるシリコンインゴットの切削試験によりを行った結果、通常のソーワイヤに比べ、CNT複合ソーワイヤは、切削能力が約4%向上するという結果が得られた。また、めっき液中のCNT濃度に比例して性能が向上する傾向があるため、CNTの濃度次第ではより高い性能を発揮することが期待できる結果が得られた。

④ 量産方法の検討・サンプル出荷

【ワイヤの生産速度：現行速度の2倍以上】

量産工程を考慮したCNT複合ソーワイヤのランニング試験を実施し、設備の構造と管理方法について検討を行った。

以上の結果より、CNTの分散と複合めっき技術について確立することができ、これらの条件を基にCNT複合めっきソーワイヤを製作し、評価した結果、従来のソーワイヤに比較してめっき被膜自体の耐摩耗性の向上によるダイヤモンド砥粒の保持力及び切削能率の向上が認められ、高機能性ソーワイヤの製造の可能性を示す結果が得られた。

今後、CNT複合めっき処理条件やソーワイヤの仕様、切削条件と評価方法等を検討し、更なる性能向上と切削に関するメーカーニズムの検証を行い、早期実用化を目指した研究を推進していく予定である。