平成29年度 戦略的基盤技術高度化·連携支援事業 戦略的基盤技術高度化支援事業

「鉛フリー耐熱長寿命ナノカーボンコンポジット導電性接着剤の開発」

研究開発成果等報告書

平成30年5月

担当局 近畿経済産業局

補助事業者 一般財団法人大阪科学技術センター

目 次(例)

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	4
1-3 成果概要	
【1】 CNT 担持金属粉末による CNT 立体構造形成技術	4
【2】ナノカーボンー接着剤均質混合分散技術	6
【3】アルミナビーズ上触媒担持による CNC 高速大量合成技術	6
【4】性能検証	7
1-4 当該研究開発の連絡窓口	7
第2章本論	
【1】 CNT 担持金属粉末による CNT 立体構造形成技術	8
【2】ナノカーボンー接着剤均質混合分散技術	12
【3】アルミナビーズ上触媒担持による CNC 高速大量合成技術	18
【4】性能検証	19
最終章 全体総括	
(1)研究開発成果	36
(2)研究開発の課題・事業化展開	
2-1研究開発の課題	36
2-2事業展開	37
2-3市場調査	38
2-4知的財産権の出願及び取得並びに論文掲載の有無及び内容	40

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本研究開発は、中小ものづくり高度化指針の以下の項目に対応して行った。

- (九)複合・新機能材料に係る技術に関する事項
- 1. 複合・新機能材料に係る技術において達成すべき

高度化目標

- (4) 川下分野特有の事項
 - 2)環境・エネルギー分野に関する事項
 - ①川下製造業者等の特有の課題およびニーズ
 - ア. エネルギー効率を高める部素材の開発
 - イ.耐久性・耐熱性・耐食性の実現

従来技術での課題

自動車業界は、ハイブリッド車や EV 車で使用するインバータの小型化、高効率化のため に、開発が進んでいる SiC などワイドバンドギャップ半導体を使用したデバイスの実用化を 要望している。シリコン半導体デバイスに対し SiC 半導体パワーデバイスは、動作温度が 200℃から 300℃に上昇するため、外部電極温度が 200℃以上に達し、従来技術のはんだ接合 では対応できない。そこで、この温度で十分な強度を有し、使用時の熱サイクルにも耐える 接合方法が求められている。

<旧技術と新技術の比較>

新しい導電性接着剤は、金属粒子(主に銀粒子)とナノカーボン(カーボンナノチュー ブ:CNT、カーボンナノコイル:CNC)を含んだ熱硬化性樹脂複合体で、上記課題を解決す る。図1-1に新旧技術の比較を示す。



図1-1 新旧技術比較

〇新技術を実現するために解決すべき研究課題

【1】CNT 担持金属粉末による CNT 立体構造形成技術

現在、強度を維持したままの高耐熱性の鉛フリー接着剤はない。CNT は、高強度高耐熱性素材 として知られているが、会合しやすい。接着剤に CNT をそのまま混合しても CNT 同士が会合し、 一部に CNT が偏った状態になり強度・導電性は向上せず、熱ヒートサイクルで亀裂が生じ高強度、 高耐熱性が実現できない。

高強度、高耐熱性を実現するためには、接着剤内部の金属粒子の熱膨張とずれを抑え込み、 CNT が会合せずネットワーク状態になる3次元立体構造を実現させる必要がある。

【2】ナノカーボンー接着剤均質混合分散技術

CNC は優れた機械的特性(ヤング率:0.1TPa)、伸縮性(約 40%の伸び)、耐熱性(500℃)を 有する。

そこで接着剤に CNC を適量混合することにより、高い伸び率、耐ヒートサイクル性、耐靭性を

付与することができる。また、CNT は、伸縮性は CNC に劣るが強度耐熱性は優れる。技術 【1】で製造される CNT 担持銀粒子を接着剤に混合することにより高強度、高耐熱性を付与する ことができる。

CNC と CNT 担持銀粒子を混合した接着剤は、まだ製造されたことがない。高い伸び率、耐 ヒートサイクル性、耐靭性、高強度性を実現するためには、CNC と CNT 担持銀粒子を接着剤に 均質に混合分散する技術を確立する必要がある。

【3】アルミナビーズ上触媒担持による CNC 高速大量合成技術

技術【2】で必要な CNC 量は、接着剤 100gに対し 1g以上は必要である。しかしながら、現 状の合成法は実験室規模で、アルミナ基板上での CVD 合成であり合成量は数 mg/回である。

超耐熱長寿命導電性接着剤を製品化するためには、少なくとも 1g/回以上の CNC を高速に合成 する必要がある。

【4】性能検証

技術【2】で製造された接着剤が、目標の伸び率、耐ヒートサイクル、耐熱性などの性能を実現しているか検証する必要がある。図1-2の開発フローチャートを示す。





研究目標

<最終目標値>

研究開発動向と高度化目標を踏まえて、開発する導電性ペーストの技術的目標値を表1-1 に示す。比較用として、鉛入りはんだと高温鉛フリーはんだの値を示す。

表1-1 最終開発目標と既存材料比較

項目	超耐熱長寿命導	既存耐熱導電性	鉛入りはんだ	高温鉛フリーは
	電性接着剤	接着剤		んだ
伸び率	50%	0.2%	40%	25%
ヒートサイクル	3000 🗆	_	1000 🗆	500 🗆
-40°C∼+150°C				
耐熱性	300°C	260°C	190°C	250°C
強度	80MPa	44MPa	35MPa	60MPa
導電性	10 ⁻⁵ Ω・cm 台			
熱伝導性	80W/m • K	7.2W/m • K	50W/m • K	60W/m • K
コスト	既存導電性接着			
	剤と同等			

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制)

履行体制図



1-3 成果概要

【1】CNT 担持金属粉末による CNT 立体構造形成技術

水中へ分散した CNT への超音波処理時間により、CNT 長さを調整できることを明ら かにした。(図1-1-1)



図1-1-1 超音波処理時間と CNT 長さの関係

分子シミュレーション法により、水中での CNT と分散剤の関係を明らかにした。(図1 -1-2)



図1-1-2 CNT-分散剤の分子動力学シミュレーション結果

CNT 分散液中で銀粉を共沈合成することにより、銀粉への CNT 担持が可能となった。 (図1-1-3)



図1-1-3 CNT 担持銀粉 SEM 像

【2】ナノカーボンー接着剤均質混合分散技術

ナノカーボン(カーボンナノチューブ、カーボンナノコイル)と導電性接着剤のコン ポジット樹脂中へ CNT を単分散させることに成功した。(図1-2-1)



図1-2-1 CNT 分散樹脂 SEM 像

この技術を使用して、耐熱性エポキシ樹脂を使用した導電性接着剤を開発した。この 樹脂を使用して耐熱性導電性熱硬化接着剤を試作し、耐久テストを行った。

また、この分散技術は接着剤だけではなく多くの樹脂に応用可能であることが分かった。焼結型導電性ペーストにカーボンナノチューブ分散樹脂を使用し、焼結時の収縮抑 制に使用できることを確認した。

【3】アルミナビーズ上触媒担持による CNC 高速大量合成技術

CNC 合成量は mg オーダーしか合成できていない。そこで、本技術では、CNC 合成 量を増加させるため、表面積の大きなアルミナビーズに触媒を担持し、合成量の増大と 合成時間の短縮開発を行った。アルミナビーズ上での CNC 合成は成功した。(図1-3 -1)しかし、合成量は目標に届かなかった。



図1-3-1 合成した CNC の一例

【4】性能検証

ナノレベルでコンポジット内での CNT の分散状態を観察する方法を提案し、その方法に より項目【1】~【3】で作製された試料の内部構造を観察し解析した。酸化などの劣 化機構の異なる化学反応プロセスを除き、単純な劣化の場合には、簡単な化学反応速度 論から寿命予測モデルが構築でき、3時間程度の短時間の疲労試験で接着力の寿命予測 できることを示した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

大研化学工業株式会社

先端技術部 山中 重宣 電話 06-6961-6533 FAX 06-6968-2511 E-mail yamanaka@daiken-chem.co.jp

第2章 本論

【1】CNT 担持金属粉末による CNT 立体構造形成技術

- ① CNT 長さ調整技術
- i) 超音波処理による CNT 長さ調整

水分散した CNT に対して、超音波処理の時間調整により、CNT 長さを制御する試験を行った。

分散剤:GX ナトリウム塩

CNT: MWCNT (Nanocyl 社 CN7000)

濃度: 0.1wt%

CNT 長さは、CNT 分散液をシリコンウエハー上に滴下して乾燥し、走査型電子顕微鏡(SEM)像(図2-1-1)を観察して計測した。



図2-1-1 CNT 長さ観察用 SEM 像CNT 長さ集計結果を下のグラフ(図2-1-2)に示す。

8



図2-1-2 CNT長さ

ii) 分子動力学シミュレーションによる CNT と分散剤との関係の解明

CNT と分散剤との関係を明らかにするために、分子動力学シミュレーションを使用して、水中での CNT と分散剤分子の立体的関係を調べた。

CNT のカイラリティの、CNT-分散剤複合体形成における影響を詳しく調べた。 下図にカイラリティについての説明を図2-1-3に示す。





図2-1-3 CNT カイラリティ説明図

CNT カイラリティとは、グラフェンシートが円筒形になるときに、図の座標(0,0)の 炭素原子と結合する炭素原子の座標である。この炭素原子の座標により、CNT は金属 性や半導体性の性質を持つ。また、座標により CNT 長軸に対して直角方向の CNT 列 並び方により、アームチェア型、ジクザグ型、カイラル型に分類できる。

分子動力学シミュレーションにより分散剤との相互作用を、CNT のカイラリティとして、アームチェア型(6,6)、ジクザグ型(10,0)、カイラル型(7,5)について調べた。

実験に使用した分散剤 GX の分子構造を図2-1-4に示す。



図2-1-4 分散剤の構造(GX)

分子動力学シミュレーション結果の分子モデル図を図2-1-5に示す。計算条件 は、図中に示している。



図2-1-5 CNT-分散剤の分子動力学シミュレーション結果

分子動力学シミュレーション結果から、いずれの CNT カイラリティでも分散剤 GX 分子は、CNT にそって絡みついていることが確認できた。この結果は、分散剤 GX が CNT を良好に分散することを裏付ける結果である。

② CNT 担持技術

CNT 分散水溶液へ銀粉を混合し、銀粉に CNT を担持する方法をテストしたが、 CNT と銀粒子の相互作用が十分ではなく、担持がうまくできなかった。そこで、大研 化学が以前より銀粉製造に行っている共沈法による銀粉合成を応用した方法を試験し た。

共沈法による銀粉合成は、硝酸銀溶液に還元剤を入れて銀を還元、析出させ銀粉を 沈殿させる製造方法である。調合の例を下に示す。

> 溶液調製: ①硝酸銀水溶液:硝酸銀 500g イオン交換水 5,000ml ②還元母液:還元剤 500 mg イオン交換水 10,000ml

CNT を担持させるためには、上の②の液に CNT 分散液を使用する。この方法で CNT 担持した銀粉の電子顕微鏡像を図2-1-6に示す。



3万倍1万倍図2-1-6 CNT 担持銀粉電子顕微鏡像

【2】 ナノカーボンー接着剤均質混合分散技術

- ① CNT 担持銀粒子、CNC、熱硬化樹脂、溶剤、分散混合
- i) 高耐熱エポキシ樹脂によるナノカーボンコンポジット導電性接着剤の開発

接着母材としてエポキシ樹脂ならびにポリイミド樹脂を単独または混合した耐熱母 材の研究開発を実施した。CNT とコンポジット化することにより耐熱性を向上するこ とを目指した。CNT の分散には成功したが、300℃での耐熱性を満足できなかった。

そのため、本事業に対応可能な高耐熱エポキシ樹脂(最高 Tg 300℃以上)を選定し て入手し、それを使用してカーボンナノチューブおよびカーボンナノコイルを含有し た耐熱性導電性接着剤を開発した。また、このエポキシ樹脂に CNT を分散させたサ ンプルを硬化し、ガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS 分析)を行いエポキシ樹脂 分子の加熱時の分解挙動を測定した。硬化は、耐熱エポキシに硬化剤(イミダゾー ル)を混合し、加熱した。図2-2-1に、硬化した耐熱エポキシ樹脂の GC-MS 分 析結果を示す。



図2-2-1 GCMS 分析チャート

GC-MS 分析は常温から 300℃まで加熱し、発生したガスを分析した。300℃まで約 10 分で昇温し、その後 300℃を 30 分キープした。結果は、溶剤(酢酸ブチルカルビ トール)由来の成分しか検出されず、エポキシ樹脂の分解は確認できなかった。これ により、このエポキシ樹脂は 300℃の耐熱性あることが確認できた。

本開発では、エポキシ樹脂へ CNT を単分散することに成功した。(図2-2-2) また、エポキシ樹脂以外に、フェノール樹脂、ABS 樹脂、ポリイミド樹脂、エチルセ ルロースへの CNT 単分散に成功している。



5 万倍

図2-2-2 CNT単分散エポキシ樹脂 SEM 像

2 万倍

製造工程でのエポキシ樹脂の硬化を防ぐため、硬化剤分散は CNT 分散後に行った。分散剤分散工程により、CNT の再凝集が起こるか確認するために、完成した CNT 分散エボキシ樹脂を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡像を図2-2-3に示す。これは、樹脂をアッシングにより削り、CNT を露出させた表面である。(【4】性 能評価で開発した方法)





 エポキシ樹脂+CNT
 エポキシ樹脂+硬化剤+CNT

 図2-2-3
 CNT分散エポキシ樹脂

結果写真より、CNT 分散着の硬化剤を分散処理しても、CNT が再凝集せず、均質 な混合が維持できていることが確認できた。

研究開発を進める中で CNT 分散エポキシ樹脂に最適な組成の接着剤を開発した。 (特許出願技術)この接着剤を使用して、接着強度の耐熱性試験を行った。その結果 を図2-2-4に示す。



-: 硬化処理のみ 250℃: 硬化処理後、250℃1時間処理 300℃: 硬化処理後、300℃1時間処理
 図2-2-4 導電性熱硬化導電性接着剤の熱処理による接着強度変化

この結果では、銀含有量が多い(エポキシ樹脂が少ない)接着剤が、300℃熱処理 後でも接着力を保っている。熱処理前は、銀含有量が少ない接着剤の方が強い。

熱硬化導電性接着剤の熱処理後の破断面を、電子顕微鏡像で観察した。(図2-2-5)



図2-2-5 熱硬化導電性接着剤破断面

CNT1%では、樹脂中に CNT が分散しているのが観察できる。250℃、300℃熱処理

では、銀粉と樹脂の間に隙間が発生しているが、CNT1%では隙間が少ない。

次に、カーボンナノコイル(CNC)を分散させた熱硬化導電性接着剤の破断面観察結 果を図2-2-6に示す。



図2-2-6 CNC 分散熱硬化導電性接着剤破断面の電子顕微鏡像

カーボンナノコイルは、孤立して分散している。カーボンナノコイル内部に樹脂が 浸透している。熱処理に対する効果は確認できない。

次に、CNT 分散熱硬化導電性接着剤に対して熱衝撃試験を行った。試験に使用した 小型冷熱衝撃装置と試験条件を図2-2-7に示す。この装置は、上側に高温チャン バー、下側に低温チャンバーがある。試験用サンプルを設置したかごが高温側と低温 側を上下して熱衝撃を、サンプルに与える。サンプルに熱電対を接続して実測した温 度プロファイルも図2-2-7に示す。



図2-2-7 小型冷熱衝撃装置と試験条件、温度プロファイル



試験前

試験後

図2-2-8 試験片例

結果は、接着剤は CNT なしでは、銀 90%の方がよいが、銀 95%では CNT 分散品のほうが良好であった。はんだは、鉛フリーはんだが良いが、劣化の兆候も見られた。

ii)ナノカーボンコンポジット焼成導電性ペーストの開発

CNT を均質に分散した樹脂は熱収縮が抑制されるので、熱焼結型導電ペーストに CNT 分散樹脂を使用して、収縮を抑制した導電ペーストを開発した。熱焼結型導電 ペーストとは、セラミック基板など高温で焼成する材料とともに焼成して、銀電極を 形成させるペーストである。焼成温度は、銀を使用したペーストで 800℃から 900℃

となる。セラミックと銀の焼成時の収縮特性がことなるため、焼成時に電極剥がれや しわなどの問題が発生しやすい。ペースト側の収縮を抑えることができれば、このよ うな問題が解決できる。

焼結型導電ペーストをを試作した。このペーストの熱機械分析(TMA)測定結果 (図2-2-9)を示す。



図2-2-9 TMA 測定

TMA グラフは、温度上昇に従って下へデータが下がると収縮していることを表して いる。データでは、すべてのペーストで 250℃付近に最初の大きな収縮がある。これ は、エチルセルロースの熱分解を表している。カーボンブラックと CNT0.1wt%で は、250℃以上の温度で熱収縮が連続して起こっている。CNT 濃度を上げると、CNT の燃焼温度である 600℃付近まで収縮が抑制され、その後は収縮している。また、 CNT の濃度により収縮量が変わっており、収縮抑制効果が調整できることを示してい る。

【3】アルミナビーズ上触媒担持による CNC 高速大量合成技術

従来の CNC 合成プロセスでは、ITO+鉄触媒をシリコン基板に蒸着して、アセチレンガスにより触媒が炭化し、CVD により CNC が合成されていた。

新 CNC 合成プロセスは、炭化時間を節約し、炭化による触媒組成のズレを減らすた めに作製した炭化触媒を用いた。表面積の大きなアルミナビーズ表面に炭化物触媒を

塗布し、炭素源にアセチレンガスを用いた熱 CVD 法により大量合成を目指す。また、 合成には縦型の CVD 炉を使用した。結果を図2-3-1に示す。



図2-3-1 CNCのCVD結果(SEM像)

CNC 回収についてアルミナビーズから CNC を効率的に回収する方法を開発した。図 2-3-2にサンプルと処理前後の SEM 像を示す。



処理前

図2-3-2 アルミナビーズ電子顕微鏡像

この操作により、効率よくアルミナビーズからカーボンナノコイルをはがすことが可能 となった。

【4】性能検証

- ① カーボンナノチューブの基礎的評価
 - i) 一本の CNT 電気的特性評価技術の開発

ー本の CNT の電気的特性を各種環境下で容易に測定可能とする真空プローバーを導入した。さらに、熱履歴の検討のために室温~200℃まで温度可変可能となるヒーター および温度制御装置を組み込んだ(図2-4-1)。実際の測定では図のような電極を 試料上に作成し測定を行う。測定圧力は拡散ポンプにより 10⁻³Pa 以下を達成し、大気 圧まで変化できる。また、リークポートにガスバックを取り付けることで各種気体雰囲 気下での計測も可能である。



図2-4-1 真空プローバーおよび1本のCNT 電気的特性評価用基板の一例

本計画で用いられる CNT の孤立分散が一本の CNT の電気的評価には必須で、基板 上への単分散配置法について検討した。液中への分散方法として「スターバースト法」 および「ホモジナイザー分散法」が用いられた(項目【1,2】)。今回、基板上への展 開には下記のエアブラシ法(図2-4-2)を採用した。基板には電気的特性評価で使用 可能な SiO₂ 膜付 Si ウエファーを用いた。同基板をホットプレート上で 80℃程度に加 熱した状態で、上部からエアブラシにて CNT 分散液を噴霧した。その後、分散剤を取 り除くために基板を水洗した。また、単分散が良好に行えた後、電極を形成する。

【公開版】



本方法では分散液の濃度が分散状態に強く影響する。提供を受けた試料を水で 10 倍に 希釈した場合にはリング状に CNT が凝集した。凝集した周辺部分は比較的単分散され た CNT が多く存在するが、このままではマイクロ電極形成時に凝集部分の CNT の影 響を受け、電極の形成が困難となる。これを軽減するために、希釈量を増加し 1000 倍 希釈した。この場合、図2-4-3に示すように基板上への単分散状態の良好だった。



図2-4-3 ナノシル、ニッタ MWCNT の基板上での分散状態

ii) 前処理による影響の評価

凍結乾燥された各種 CNT および分散剤の熱処理による影響を各種 CNT(合計4種類)に関して評価した。評価には SEM 観察およびラマン分光法により行った。 MWCNT の場合、分散剤によらず図2-4-4に示すように 400℃の熱処理にもかか わらず欠陥導入がないことが SEM 像およびラマンスペクトルから明らかになった。

より系の細い DWCNT(2 層)および SWCNT(単層)の結果を図2-4-5に示す。い すれの場合も熱処理後に SEM 像では CNT が明瞭に観察可能となり、NH₃ベースの分 散剤が除去可能といわれる 400℃の熱処理で分散剤が除去で来ていることが確認できた。 一方、ラマン散乱スペクトルにおいて欠陥に由来すると言われる D バンド強度が熱処 理により増加しており、熱処理により欠陥が増大したことが分かる。なお、本開発では 今後おもに MWCNT を用いることとなっている。今回の SWCNT, DWCNT の実験か ら 400℃の熱処理で分散剤の除去が可能であるという知見が得られた。



図2-4-4 MWCNT の SEM 像およびラマンスペクトルの熱処理による影響。Na ベースおよび NH₃ベースの分散剤の比較。



図2-4-5 径の細い SWCNT, DWCNT の熱処理による影響

iii) コンポジット中での CNT のナノスケールでの機械的挙動の解析

コンポジット中での CNT のナノスケールでの機械的挙動の解析のため、エポキシ樹 脂中に包埋された CNT 一本の機械的な特性を評価するために図2-4-6に示す高周 波ロックインアンプを導入し測定系を構築した。基本的な測定系はこれまで開発してき たものであるが、今回の機器導入により簡便で且つ S/N 比が 2~5 倍向上し、より高精 度な測定が可能となった。



図2-4-6 一本の CNT の周波数応答測定系

本測定系によりエポキシ樹脂と一本の CNT の機械的な結合強度の簡便な測定方法に ついて検討した。ここでは、樹脂から突出した状態の CNT の機械的な共振周波数スペ クトルから CNT 支持部の樹脂の状態変化が検出可能であるか検討した。今回、容易に 試料作成するために、光硬化型のエポキシ樹脂である SU-8 を選択した。SU-8 の熱的 特性は以下の通りである。



SU-8の特性		光硬化型エポキシ系 SU-8に支持されたC	系レジスト INT
熱硬化温度	150~	200°C	
ガラス転移点	約200	°C	
熱収縮温度	約300	°C	

試料の作成手順は以下の通りである。Si 基板上に SU-8 3010、CNT 分散層、SU-8

3010 の順に 3 層構造を作り、リソグラフィにより CNT 分散層を露出させることで SU-8 に支持された片持ち梁 CNT を得た(図2-4-7)。



図2-4-7 SU-8 に支持された片持ちはり状 CNT の作成手順

振動検出は先に示した測定系により行った。図2-4-8の SEM 写真で分かるように SU-8 からー本の CNT が突出した試料の作成に成功した。試料は真空下(~10⁻³ Pa)で ヒーターにより基板から加熱し、その時の振動特性を測定した。図に示す通り、CNT 片持ちはり振動の機械的損失を反映する Q 値が SU-8 のガラス転移点に近づくにつれ急 激に減少し、振動の機械的損失が増大していることが分かる。このように、CNT 支持 部のエポキシ樹脂の局所的な状態を CNT の振動特性から評価できることが分かった。



図2-4-8 CNTとエポキシ樹脂の機械的結合状態の CNT の機械的振動による評価

詳細なモデル計算にはバルクの樹脂データだけでなくナノスケールでの一本の CNT と樹脂との間の接着強度の温度依存性などの基礎データが必要となる。ここでは熱履歴

の高速印加と樹脂の変質のミクロスケールへ観察向けた一本のCNTの局所加熱と到達 温度の推定のために温度特性のよく分かっている樹脂(ポリスチレン)を用いて検討し た。まず一本の CNT を光誘起加熱するための装置および一本の CNT 先端の温度推定 のために用いるポリスチレン球(直径 3μm)のマイクロマニピュレーション装置の準 備を行った。図2-4-9に示す通り、倒立顕微鏡をベースとし、加熱用光源として レーザー光(波長 633nm、4mW)を導入可能とした。模式図にあるように 1 本の CNT を片持ちはり状に保持し、CNT 胴体部分に集光レーザーを照射し光誘起加熱を 行った。その際の先端部分の温度がポリスチレン球のガラス転移点温度よりも高ければ CNT 先端に接触させたポリスチレン球は CNT 先端へ溶着することが期待でき、先端温 度が推定可能となる。

図2-4-10に光加熱前後の CNT の光学顕微鏡像および SEM 像を示す。図から 分かるようにポリスチレン球が CNT 先端に固定されており CNT 先端がポリスチレン 球の融点である 240℃近くまで加熱されていることが分かる。この CNT・ポリスチレン 球片持ち梁の機械的共振特性(Lock-in-Amp により測定)から確かに一つのポリスチ レン球のみが溶着していることを確認した。レーザー光強度と直径から見積もった到達 温度は 210℃であり、実験により計算が正しいことが裏付けられた。



図2-4-9 樹脂-CNT 間の相互作用測定系





図2-4-10 ポリスチレン球を接触した CNT の光誘起加熱前後の SEM 像および加熱後の光学顕微鏡像

② 樹脂中への分散状態の評価法の開発

エポキシ樹脂中に包埋された微量の CNT を直接、走査型電子顕微鏡(SEM)観察す ることは一般的には困難である。これは CNT をエポキシ樹脂が少しでも被覆すると電 子線が到達せず観察が不可能になるためである。これを避けるために液体窒素で冷却、 劈開やミクロノトームによる薄片化などの方法が一般的には行われるがいずれの方法も エポキシ樹脂と CNT の機械的な強度が大きく異なるため、これら処理の際に不均一に 力がかかり自然な状態とは言い難い試料となる。これを避けるためには樹脂中の CNT に対して機械的なストレスを与えず表層に露出する必要がる。本開発では、エポキシ樹 脂と CNT のとの酸素プラズマによるエッチング速度の違いに着目した。試料を酸素プ ラズマでエッチングするとエッチング速度の速いエポキシ樹脂から優先的にエッチング が進行し、内部の CNT が図2-4-11のように露出する。

> レシピ通り乾燥・硬化 100℃ 数分 200℃ 30分 SEM観察 酸素プラズマエッチング (100W、30s) 内部構造観察用 SEM観察



図2-4-11 プラズマエッチングによるコンポジット内部構造観察法

本方法の適応例として図2-4-12にエポキシ樹脂への分散前処理として、CNTの 凍結乾燥処理の行われた試料(開発項目【1】、【2】から提供)の内部構造の SEM 像を 示す。ここで、凍結乾燥処理時に用いられた CNT の分散剤の違いにより内部構造に違 いがあることが分かった。Na ベースの分散剤では樹脂中で均一に分散していることが 分かる。一方、NH₃ベースの分散剤では CNT 近傍に多数のボイド(空隙)が存在し、 分散状態も Na ベースの場合よりも悪いことが分かる。これは、北村教授によると CNT 分散時の高温の影響で NH₃がガス化しボイド形成を促進したと考えられるとの事 である。これを防ぐためには樹脂への CNT 分散の前処理として凍結乾燥された CNT の熱処理による NH₃の除去が有効であると期待できる。



Naのあるもの ある程度分散している模様

NH3を飛ばしていないもの 多数のボイドあり

図2-4-12 分散剤による樹脂中での CNT 分散状態の違い

その他、開発項目【1】、【2】から提供された試料を上記方法で評価した。個別の試料の 結果については各項目で述べられている。

③ 接着強度評価法と寿命予測

i)測定系の構築

迅速な繰り返し劣化特性の評価を簡便に行うために図2-4-13に示す温度履歴を 容易に印加可能な装置を準備した。ここで、試料は加熱したヒーター部分と室温雰囲気 を往復できるようになっている。ヒーターにはマントルヒーターを用い最大で400℃ま で温度以下が可能である。また、試料の往復には電動直動ステージを用いており、この 制御には簡易ワンボードマイコンを用いた。この簡易温度履歴印可装置に光学顕微鏡を 組み合わせて自動で微細構造の経時変化を観察可能な系に拡張した。なお、ヒートサイ クル数、各時間は自由に設定可能である。これに、光学顕微鏡を組み合わせ自動で微細 構造の経時変化観察な可能な系にした。



加熱温度、サイクル数、時間は自由に設定可能

(a) 簡易温度履歴印加装置 ステージ部



(b) 簡易温度履歴印加装置 光学顕微鏡 図2-4-13 同時観察の可能な簡易温度履歴印加装置

本装置の設定温度(マントルヒーター温度)とサンプルの実温度の関係を測定した(図 2-4-14)。図に示すように、サンプルステージに熱電対を設置して、設定温度と の相関をプロットした。設定温度(Tsub)とサンプルステージ上の温度(Tsub)の関 係は、Tsub=0.977Tset と良好な相関があることを確認した。



図2-4-14簡易測定装置の温度特性

次に、この装置の熱印可時の時間的変化を測定した。図2-4-15のように、加熱 (サンプルをヒーターへ挿入)、冷却(サンプルを外へ取り出し)とも 2 分で所定温度 の 90%以上、5 分でほぼ所定温度に変化している。したがって、この装置は、1 往復 4 ~10 分での測定化可能である。



図2-4-14簡易測定装置の過渡温度特性

ii)熱履歴繰り返し特性の評価

マクロスケールな接着力の温度および時間依存性に関して CNT の入っていないエポ キシ系銀ペーストおよび耐熱材料であるポリイミド樹脂に対して接着力を測定した。図 2-4-15に測定の概略をしめす。まず、試料となる樹脂ペーストをガラス基板上に ワイヤーバーコートする。次にテストピン(底面 3.2mm×1.6mm)を樹脂上に置き所 定の条件で接着剤を硬化させる。その後、温度と保持時間を変化し、室温に戻して接着 強度を測定する。今回は、テストピンを図のように横から引っ張り、テストピンの剥離 時のピークカを接着力と定義した。なお、測定の再現性を高めるために図のような剥離 実験装置を作製した。引っ張り速度はマイクロコンピュータ制御で自由に設定できる。 今回のテストでは 1cm/s とした。



図2-4-15 接着力測定の模式図と測定系

大研化学工業から提供された高耐熱性導電性接着剤に対して、簡易温度履歴印可装置 を使用して熱履歴印加実験を行った。提供された導電性接着剤をスライドガラス上へ塗 布し、チェックピンをのせて、硬化処理を行う。条件は、100℃5 分間脱溶媒後、175℃ 2 時間硬化処理である。熱履歴印加(簡易疲労試験)は、200℃100 分放置と 200℃2 分 室温 2 分 50 往復の 2 種理を行った。200℃における積算時間は同じである。

番号 134-0-2 134-0-1 $134 \cdot 1 \cdot 1$ 134-1-2 CNTなし CNTなし 樹脂に対する CNT CNT1% CNT1% 銀 (wt%) 90.0 95.090.0 95.0 CNT (wt%) 0.0 0.0 0.10.05

表2-4-2 実験に使用した耐熱性導電性接着剤の成分表

表2-4-3 熱疲労剥離力実測データ

134-X - X

	Initial		100 min 200 deg		2minx50 200deg	
	CNTなし	CNTなし	CNTなし	CNTなし	CNTなし	CNTなし
	0-1	0-2	0-1	0-2	0-1	0-2
剥離力	7.7	5.2	4.4	4.2	6.7	3.4
標準偏差	3.5	2.6	2.1	0.7	0.5	2.7

	Initial		100 min 200 deg		2minx50 200deg	
	CNTあり	CNTあり	CNTあり	CNTあり	CNTあり	CNTあり
	1-1	1-2	1-1	1-2	1-1	1-2
剥離力	5.5	3.4	4.7	4.5	5.9	3.2
標準偏差	2.4	1.1	1.8	1.2	2.6	2.5

疲労試験前後の剥離力データは、表2-4-3に示すように標準偏差が大きく詳細な 比較は困難であるが、顕著な劣化は見られなかった。次に、繰り返し試験中の光学顕微 鏡像を図2-4-16に示す。大きなクラックなど異常は観察できない。今回テストし た高耐熱性導電性接着剤は、積算時間 200℃100 分(2 分 50 回)では大幅な劣化はな かった。今回のテスト(200℃、100 分)では劣化傾向がみられなかった。これはエポ キシ樹脂が高耐熱性であるためと考えられる。



iii)寿命予測モデル構築

モデルを構築するために熱加速試験の容易な通常の耐熱温度をもつエポキシ系銀ペー ストの高温保持時間に対する接着力の変化を調べた。図2-4-17に示すように 200℃、250℃のいずれの場合も接着力が時間とともに低下した。また、各々は指数関 数でフィッティングでき、その時定数からそれ寿命は150分、91分となった。このよ うな指数関数的な減衰は単純な化学反応論モデルで再現できる。一方、寿命到達後の接 着力は200℃の場合には5N程度あり、一定の接着力を保持できるのに対し、250℃で は残留接着力がほぼゼロとなり、接着剤として機能しないことが分かった。250℃では エポキシ樹脂が分解、蒸発することから、基板との接着力にはエポキシ樹脂が主であり 銀粒子のみの焼結体では接着力に寄与しないことが分かった。

図2-4-18にポリイミド系接着剤の接着力の温度依存性及び高温保持時間依存性 を示す。接着録は高温になればなるほどアレニウス型の関係に従い低下する。この時の 活性化エネルギーは約 60meV である。このように、接着力の低下は単純な熱活性化型 モデルで記述できることが明らかとなった。また、劣化特性はエポキシ系樹脂と同様に 化学反応論を基にした曲線でフィットできる。ただし、ポリイミドの場合には 300℃の 挙動は 200℃とは明確に異なっている。これは各々の温度での劣化過程が異なることを 示している。300℃で長時間保持した場合にはポリイミド樹脂が炭化もしくは酸化が進 行することが光学的な観察から明らかになった。一方で 200℃の場合には明確な外観の 変化は無かった。従って 300℃における反応機構の変化は酸化もしくは炭化プロセスへ

と変化していることが分かった。



図2-4-17 エポキシ樹脂系銀ペーストの接着力の経時変化



図2-4-18 ポリイミド系接着剤の接着力の温度依存性および接着力の高温下での劣化特性

以上の結果から、化学反応プロセスが同じ場合には、簡単な化学反応速度論から寿命 予測モデルが構築でき、3時間程度の短時間の疲労試験で接着力の寿命予測できること が明らかになった。 最終章 全体総括

(1)研究開発成果

【1】CNT 担持金属粉末による CNT 立体構造形成技術

CNT 水分散液を超音波処理することにより、CNT 長さをの調整に成功した。 金属粒子へ CNT を担持させる技術開発を行い、CNT 担持銀粉末を制作した。

【2】ナノカーボンー接着剤均質混合分散技術

ナノカーボン(カーボンナノチューブ、カーボンナノコイル)と導電性接着剤のコン ポジット樹脂中へ CNT を単分散させることに成功した。

この技術を使用して、耐熱性エポキシ樹脂を使用した導電性接着剤を開発した。この樹脂を使用して耐熱性導電性熱硬化接着剤を試作し、耐久テストを行った。300℃1時間放置後も接着強度を保つことに成功した。ほかの目標については、未達である。引き続き開発を続ける。

【3】アルミナビーズ上触媒担持による CNC 高速大量合成技術

CNC 合成量は mg オーダーしか合成できていない。そこで、本技術では、CNC 合成量 を増加させるため、表面積の大きなアルミナビーズに触媒を担持し、合成量の増大と合 成時間の短縮開発を行った。アルミナビーズ上での CNC 合成は成功したが、合成量は目 標に届かなかった。

【4】性能検証

ナノレベルでコンポジット内での CNT の分散状態を観察する方法を提案し、その方法に より項目【1】~【3】で作製された試料の内部構造を観察し解析した。酸化などの劣 化機構の異なる化学反応プロセスを除き、単純な劣化の場合には、簡単な化学反応速度 論から寿命予測モデルが構築でき、3時間程度の短時間の疲労試験で接着力の寿命予測 できることが明らかになった。

(2)研究開発の課題・事業化展開

2-1研究開発の課題

【1】CNT 担持金属粉末による CNT 立体構造形成技術

CNT 担持銀粉末を応用開発が必要である。今後、粉末冶金法でテストピースを作成し、 電極材料としての評価を行う。

【2】 ナノカーボンー接着剤均質混合分散技術

ナノカーボン(カーボンナノチューブ、カーボンナノコイル)と導電性接着剤のコン ポジット樹脂中へ CNT を単分散させることに成功した。この技術は、幅広い応用が期待 できる。

CNT 分散技術は接着剤だけではなく多くの樹脂に応用可能であることが分かった。焼 結型導電性ペーストにカーボンナノチューブ分散樹脂を使用し、焼結時の収縮抑制に使 用できることを確認した。展示会でも反響が大きく、熱可塑性樹脂への応用を進める。

【3】アルミナビーズ上触媒担持による CNC 高速大量合成技術

CNC 合成は成功したが、合成量は目標に届かなかったため、引き続き条件の開発が必要である。

【4】性能検証

更に精度の高い接着強度と劣化の関係を予測するために、長時間にわたる疲労試験やバ ルク状態での機械的基礎特性などの実験結果を基に劣化モデルの構築を続ける。

2-2事業展開

本開発により、表3-2-1の製品が事業展開可能となった。

製品名	概要
耐高温導電性接着剤	耐熱温度 300℃
熱収縮特性制御焼結型導電性ペースト	CNT 分散樹脂を使用し、収縮特性を調整可能
カーボンナノチューブ担持銀粉末	CNT を担持した銀粉末。焼結により高強度が
	期待できる
カーボンナノコイル	良好な電波吸収特性。
カーボンナノチューブ単分散樹脂	強度向上、導電性、静電性特性などが期待で
	きる。

表3-2-1 事業展開可能製品

耐熱性の高い接着剤が開発できた。展示会において 300℃の耐熱接着剤の引き合いがあ り、データを蓄積して市場展開していく。また、CNT を分散した樹脂を使用することに より熱収縮特性を調整した焼結型導電性ペーストは、高温環境で使用される電子基板に 使用される LTCC (低温同時焼成セラミック)の焼成時の剥がれ等の不良を抑制するこ とができる。自動車向けなどに高温で長期の高信頼性が要求される用途に需要が期待で きる。両製品とも、大研化学グループの顧客に提案し、サンプル活動を行う。

カーボンナノチューブ(CNT)担持銀粉末は、粉末冶金により焼結することにより、 高強度、耐摩擦性の電極の開発が期待できる。焼結テストを行い、電極メーカーに提案 する。

カーボンナノコイル(CNC)は、電磁波吸収や振動吸収といった特徴があり、今回開 発した技術によるカーボンナノコイル単体でも関連分野への販売が可能となる。また、 CNTに比べて立体的な空隙ができることの注目したフィルター用途の引き合いも来てい る。目標のキログラム単位での量産ができていないが、量産開発を続けながらサンプル 出荷をすすめていく。

樹脂への CNT 単分散技術は、本研究で応用した導電性接着剤、ペースト以外の応用が 存在する。本開発に使用した接着剤用エポキシ樹脂のほかに、フェノール樹脂、ABS 樹 脂、ポリイミド樹脂、エチルセルロースへの短分散が可能であることを確認している。 ほかの樹脂への顧客需要を確認しながら開発していく。展示会にて発表したところ、多 くの反響を受けた。引き合い内容に対してサンプル作成、テストによるデータ蓄積をお こない、サンプルワーク、量産化へつなげていく。

2-3市場調査

平成29年度は下記の展示会に出展し、サポイン事業成果を展示して、川下企業・ 実証試験先の探索を行った。

・中小企業 新ものづくり・新サービス展 2017 年 11 月 28 日 ~ 30 日 インテックス大阪にて開催(ものづくり補助金採択者のビジネスマッチング会)



図3-2-1 新ものづくり・新サービス展ブース写真

問い合わせ例

Liイオン電池関係の方と電極材への CNT 分散応用について話した。すでに、 陰極への CNT 混合は実用化されている。有機溶剤へ分散してからの混合は、 CNT 濃度の面で不利かもしれない。

CNT 混合による接着強度上昇と既存の接着力向上剤との違いを聞かれた。現状では、接着力上昇の機構はわかっていない。

CNT を樹脂に混合した製品を展示していたので、大研化学工業の CNT 単分散 技術を紹介した。

CNT 分散技術の供与を受けて、自社でゴムへの CNT 分散が可能か質問があった。ライセンス契約可能であると回答した。

CNT 分散技術の応用について聞かれた。ざっくりとした質問のため、考えられる応用(接着剤、構造材、電波吸収)を説明した。

現在配線を圧着で行っているが導電性接着剤も検討したいと質問があり、展示 会終了後資料を送る約束をした。

新機能性材料展 2018年2月14日 ~ 16日

東京ビックサイトにて開催(ナノテクノロジー展と同時開催)



図3-2-2 新機能性材料展ブース写真

問い合わせ例

CNT 分散技術に興味がある。
 フッ素樹脂の導電性付与ができないか
 ウェアラブル用電極(伸縮)に使用できないか。
 300℃で使用できる接着剤を探している
 収縮抑制焼結型ペーストの資料がほしい
 カーボンナノコイルサンプルを希望
 印刷用導電性インクに使用できないか

2-4知的財産権の出願及び取得並びに論文掲載の有無及び内容

特許3件を出願した。