

# カーボンナノチューブ複合電解ニッケルめっき皮膜の特性評価

酒井 豊明\*, 中沢 昌夫\*, 深瀬 克哉\*, 若林 信一\*\*, 金子 紀男\*\*\*

## The Characteristic Evaluations of Nickel/Multi-Wall Carbon Nano Tubes Composite Electroplating

Toyoaki SAKAI\*, Masao NAKAZAWA\*, Katsuya FUKASE\*, Shinichu WAKABAYASHI\*\* and Norio KANEKO\*\*\*

\* 新光電気工業株式会社開発統括部材料研究部 (〒381-0014 長野県長野市北尾張部36)

\*\* 新光電気工業株式会社コンポーネント事業部 (〒383-8581 長野県中野市草間1216-9)

\*\*\* 信州大学工学部物質工学科 (〒380-8553 長野県長野市若里4-17-1)

\* Material & Process Research Dept, Research & Development Div, Shinko Electric Industries Co, Ltd (36 Kita-Owaribe, Nagano-shi, Nagano 381-0014)

\*\* Component Div, Shinko Electric Industries Co, Ltd (1216-9 Kusama, Nakano-shi Nagano 383-8581)

\*\*\* Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University (4-17-1 Wakasato, Nagano-shi, Nagano 380-8553)

**概要** マルチウォールカーボンナノチューブ (以下MWCNT) の優れた特性を活用する方法の1つとして、Niめっき皮膜中にMWCNTを均一に複合させた機能めっきの開発を行った。そして、作製したNi/MWCNT複合めっき皮膜中のMWCNTの機械的特性および熱特性に与える影響について調査した。得られたNi/MWCNT複合めっき皮膜では、MWCNTを含まないNi単独のめっき皮膜に比べて、摩擦係数が0.4から0.1に減少し、比摩耗量が $4.683 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ から $1.532 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ に減少した。また、熱の放射率は、3~30  $\mu\text{m}$ の波長範囲で、最大0.89を示すとともに、ほぼ一定の高い値を維持し、ヒートシンクとして熱抵抗を減少させる効果を有していることがわかった。

### Abstract

In this study, Ni/MWCNT composite electroplating was developed with a dispersed MWCNT Ni plating bath. The MWCNT was dispersed uniformly in the bath by a dispersion material and the Ni/MWCNT composite was electrodeposited from the dispersed MWCNT nickel plating bath. The Ni/MWCNT composite electroplating obtained at the optimum conditions showed flat and smooth surfaces. The Ni/MWCNT composite electroplating obtained in this study showed excellent mechanical and thermal characteristics. This Ni/MWCNT composite plating also demonstrated outstanding wear characteristic as sliding contacts. Especially it had an outstanding thermal characteristic of emissivity, in the broad wavelength range and dissipated the heat generated in the thermal chamber effectively. Maximum emissivity reached 0.89 (wavelength 3~30  $\mu\text{m}$ ). Additionally, it maintained a high fixed value for that wavelength. It had the effect of decreasing heat resistance as a heatsink.

**Key Words:** Carbon Nano Tube, Dispersion Material, Composite Plating, Frictional Coefficient, Wear Characteristic, Emissivity, Conductivity, Heatsink

## 1. 緒言

近年、ナノスケールの物質や構造制御を行うナノテクノロジーの分野が急速に発展しつつある。カーボンナノチューブはナノメートルオーダーの代表的な物質であり、今後のナノテクノロジーの基盤になる物質として注目を集めている。カーボンナノチューブは、熱特性・機械的特性・電気的特性において非常に優れた性質を有しており、将来の電子部品や半導体分野のみならず、医療やバイオなどの多岐にわたる分野においても、大きな期待を集めており、各分野でブレークスルーをもたらす可能性を秘めている。

本報では、優れた特性を持つマルチウォールカーボンナノチューブをニッケルめっき液中に均一に分散させた後に電解めっきを行うことでめっき皮膜中に均一に共析させ、

ニッケル/マルチウォールカーボンナノチューブ複合めっき皮膜を作製した。

マルチウォールカーボンナノチューブを樹脂やめっき皮膜に複合させる研究例はすでに報告されている<sup>1)~5)</sup>。それらの報告例によると機械的特性の改善として摺動性や硬度、また熱特性の改善として熱伝導率についての検討がされている。また、エミッタに利用して、電界放出電子源に応用する技術も検討されている。

本研究では、作製したマルチウォールカーボンナノチューブ複合めっき皮膜の形状について調べ、機械的特性、熱特性を評価した。得られた複合めっき皮膜は、優れた熱の放熱性を有しており、チップにヒートシンクとして搭載した場合に、発生した熱を効率良く分散できることが判明したので報告する。

## 2. 実験装置および方法

本実験に用いたカーボンナノチューブは、マルチウォールカーボンナノチューブであり、以下MWCNTと略す。今回開発したNi/MWCNT複合めっき皮膜は、以下の条件で作製し評価した。陽極、陰極の極間は10 cmとして、それぞれにニッケル板と銅板を用いた。陰極はマスキングテープを用いて有効面積が18 cm<sup>2</sup>になるよう面積規制を行った。めっき槽の概要をFig. 1に簡略化して示す。めっき浴は、スターラー攪拌を行うとともに、揺動装置を用いて両電極を上下に90 cm/minで揺動させた。浴温50°Cで電流規制法により膜厚20 μmのめっき皮膜を得た。めっき皮膜の評価は、FE-SEMによる形状観察、超深度形状測定顕微鏡による表面粗度測定、日本電色工業製デンストメータND-1による光沢度測定を行った。皮膜中のMWCNT含有量測定には、ベックマン・コールター社製サブミクロン粒子アナライザーN5を用いた。熱特性の分析としては、光学的零位方式によるダブルビームの赤外分光光度計を用いた日本分光製EM-101型の放射特性測定装置を使用した。熱伝導率の測定には、真空理工製熱定数測定装置PIT-1を用いた。機械的特性の評価としては、ビッカース硬度計による硬度測定およびデーバー式摩耗試験機を用いた摩耗試験を行った。なお、本研究で用いたMWCNTは、Fig. 3(a)に示すように、径0.15 μm、長さ10~20 μmオーダーの寸法を有している。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 めっき液の調整および皮膜生成方法

微粒子を溶液中で分散させ、凝集させずに均一な懸濁液の状態を保つことは、微粒子が均一に分散した複合めっき皮膜を得る上で重要な因子である。したがって、めっき液中に微粒子を凝集させることなく分散させるための分散剤の選択が重要となる。本研究では、めっき液と分散剤との適合性を検討することにより、MWCNTのぬれ性が良好であり、かつめっき液中にてMWCNTが凝集することのない分散剤を選択した。これを使用してMWCNT分散めっき液を調整した。なお、めっき皮膜は、MWCNTの共析により粗い表面形状で成長するため、皮膜の平滑化を促進させるための平滑化剤を添加した。基本浴組成をTable 1に示す。

### 3.2 めっき皮膜の構造観察

電流規制法により得られたNi/MWCNT複合めっきの断面形状の写真をFig. 2に示す。電流密度が1, 3 A/dm<sup>2</sup>の場合には、緻密で平滑なNi/MWCNT複合めっき皮膜を得ることができた。しかし、電流密度5, 10 A/dm<sup>2</sup>で電析させた場合には、皮膜表面が凹凸である粗な皮膜が析出した。

一般的に、電気伝導性の良好な分散粒子は、陰極上に析出した金属の表面に吸着して共析すると、それ自身が陰極の一部になるため、粒子表面にも金属が析出する。電気伝

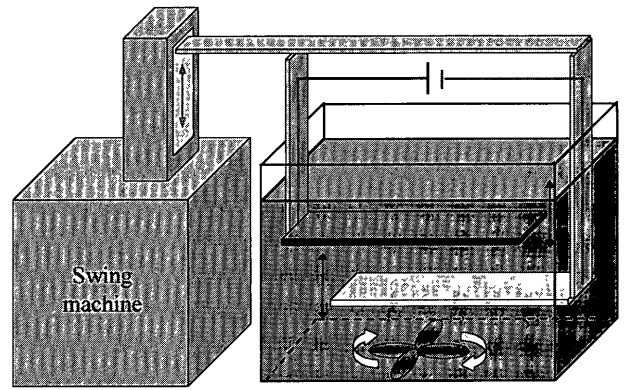


Fig. 1 A schematic description of composite electroplating equipment

Table 1. Composition of Ni/MWCNT composite electroplating bath

Nickel (II) sulfate hexahydrate	100 g/L
Nickel (II) chloride hexahydrate	50 g/L
Boric acid	30 g/L
Saccharin sodium	1 g/L
2-Butyn-1,4-diol	0.4 g/L
Dispersant	1~6 g/L

Dispersant Main chain is alkynedior, it has Oxyethylene side chain at least 20 wt% in the molecule

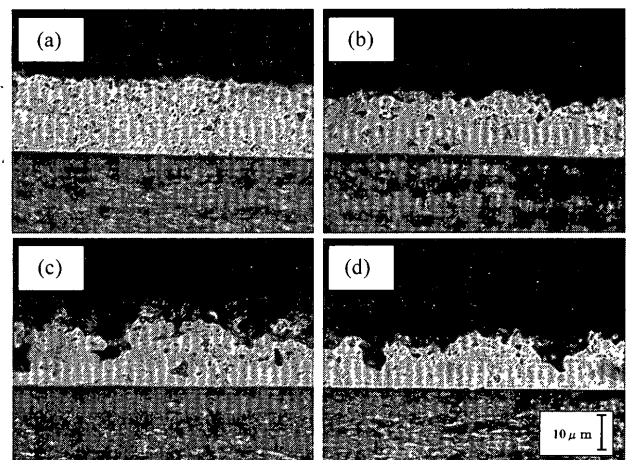


Fig. 2 Effect of Current density on the Ni/1000MWCNT composite electroplatings. (a) 1 A/dm<sup>2</sup>, (b) 3 A/dm<sup>2</sup>, (c) 5 A/dm<sup>2</sup>, (d) 10 A/dm<sup>2</sup>

導性粒子は金属皮膜に共析されやすいが、大きな粒子や凝集した粒子が析出金属表面に吸着した場合には、共析粒子にも金属が析出するので、表面の粗いめっき皮膜が得られる<sup>9)</sup>。

本研究では、分散微粒子にMWCNTを用いており、その電気伝導性がきわめて優れていることから、MWCNT上には金属が直接析出することになる。したがって、MWCNTが皮膜に複合されて凸形状になった部位は、電流が集中して金属が析出するため、低電流密度よりも高電流密度で電

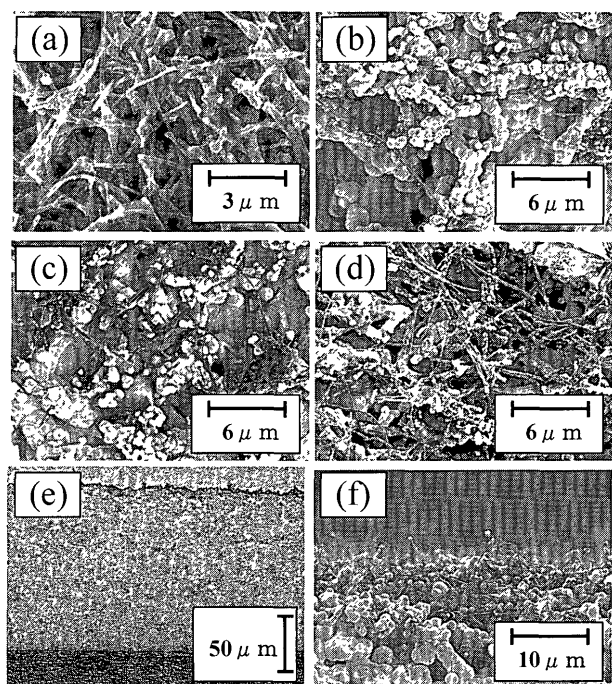


Fig. 3 SEM-images of MWCNT and Ni/MWCNT composite platings electrodeposited at  $1.0 \text{ A/dm}^2$ . (a) MWCNT, (b) Ni/100MWCNT, (c) Ni/500MWCNT, (d) Ni/1000MWCNT, (e) A cross sectional view of the Ni/1000MWCNT ( $150 \mu\text{m}$  thickness), (f) A Surface side of the cross sectional view of the Ni/1000MWCNT

析させた場合の方が、粗い皮膜が得られたと考えられる。めっき浴中のMWCNTの混合量を100, 500, 1000 mg/Lと変化させた浴から、電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  で電析させて得られたNi/MWCNT複合めっき皮膜の表面外観および断面形状のSEM写真をFig. 3に示す。得られた皮膜を以下Ni/100MWCNT, Ni/500MWCNT, Ni/1000MWCNTと表記する。皮膜表面を観察すると、皮膜上に露出したMWCNTには部分的に粒形状のNiが析出していることが確認できる。複合めっき皮膜が最も平滑となり、MWCNT含有量が最大となった条件で、めっき膜厚を  $150 \mu\text{m}$  まで成長させてもFig. 3(e)に示すような、均一な分散めっき皮膜が得られた。その表面には、Fig. 3(f)に示すように、MWCNTが突き出した形状をしている様子が観察できる。電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  で電析させて得られたNi/MWCNT複合めっき皮膜中のMWCNT含有量とめっき浴中のMWCNT混合量の関係をFig. 4に示す。Ni/MWCNT複合めっき皮膜中のMWCNT含有量は、浴中のMWCNT混合量を増加するに従って増大した<sup>7)</sup>。

Ni/MWCNT複合めっき皮膜の表面粗度に及ぼす電析時の電流密度、およびめっき浴中MWCNT混合量の影響をFig. 5に示す。電析時の電流密度は低電流密度であるほど、皮膜の表面粗度は小さくなった。また、皮膜表面粗度は、同一の電流密度において浴中のMWCNT混合量が増加するほど小さくなった<sup>8)</sup>。これは、浴中に混合させたMWCNTの混合量が増加すればするほど、MWCNTが陰極に接触する

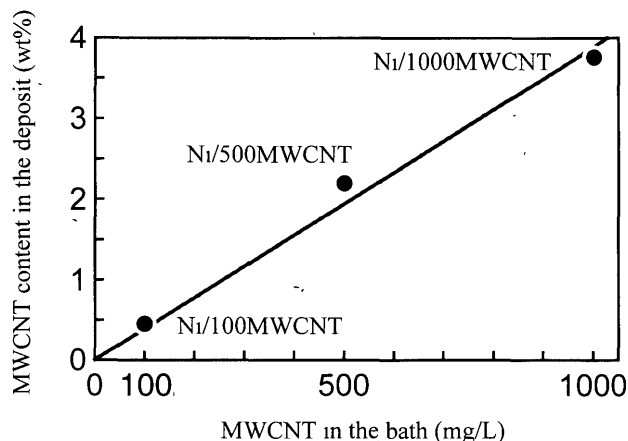


Fig. 4 Effect of MWCNT concentration in the solution on the MWCNT content in the deposits

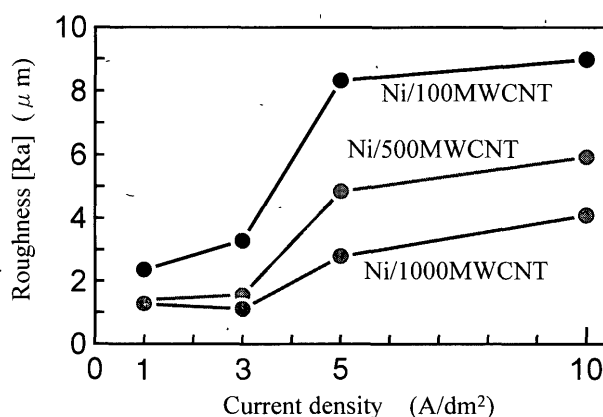


Fig. 5 Effect of current density and MWCNT concentration in the solution on the roughness of Ni/MWCNT composite electroplatings

確率が高くなるためと考えられる。つまり、MWCNTが陰極に複合されると一時的にその箇所は凸形状となるが、浴中におけるMWCNT混合量が多いと陰極との接触する量が増える結果、MWCNTの複合した周囲の凹部箇所にも直ちにMWCNTが複合されることで、凹凸の比較的少ない複合めっき皮膜が形成されたと推測できる。

MWCNTとの比較実験として、直径が  $0.1 \mu\text{m}$  または  $10 \mu\text{m}$  の球形状カーボンブラック（以下CBで表記）をMWCNTの場合と同様の方法でNiめっき皮膜中に共析させて、CB複合めっき皮膜を得た。CBをTable 1に示す組成のめっき液中に1000 mg/Lの割合で混合しためっき浴から、電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  で電析させて得られた複合めっき皮膜をそれぞれ以下Ni/1000CB(0.1)およびNi/1000CB(10)と表記する。得られたCB複合めっき皮膜の外観形状を観察したSEM写真をFig. 6に示す。粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下のCB(0.1)の場合には、めっき浴中にて凝集させずに均一な懸濁液の状態を保つことが困難であり、Ni/MWCNT複合めっき皮膜と同様の建浴方法および電析条件では、皮膜中の微粒子が均一かつ表面が平滑な複合めっき皮膜を得ることは困難であった。また、粒径が  $10 \mu\text{m}$  のCB(10)を分散粒子として用いた

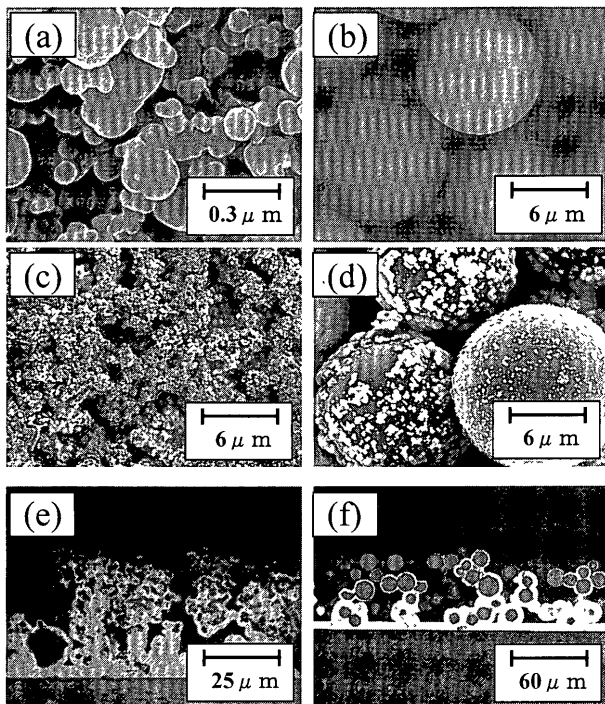


Fig. 6 SEM-images of CB(0.1), CB(10) and Ni/CB composite platings electrodeposited at 1.0 A/dm<sup>2</sup>. (a) SEM-images of CB(0.1), (b) SEM-images of CB(10), (c) Ni/CB(0.1), (d) Ni/CB(10), (e) A cross sectional view of the Ni/CB(0.1), (f) A cross sectional view of the Ni/CB(10)

場合には、そのサイズがめっき皮膜への共析に直接的に影響を及ぼし、表面粗度の大きな皮膜となった。

### 3.3 MWCNT 複合めっき皮膜の機械的特性

#### 3.3.1 耐摩耗特性

本研究にて作製したMWCNT 複合めっき皮膜の機械的特性の評価として、相手材にSKD11を用いて摩擦係数および比摩耗量、またビッカース硬度を測定した。結果をTable 2にまとめて示す。マトリックスとなるNiめっき皮膜のみの硬度は、558.3Hvであるが、Niめっき皮膜中のMWCNT含有量の増大とともに硬度は増し、3.8wt% MWCNTでは834.7Hvを示した。

摩擦係数および比摩耗量の値は、Niめっき皮膜と比較して、皮膜中のMWCNT含有量が増大するに従っていずれも小さくなり、どちらの特性もマトリックスのNiめっき皮膜単独よりも優れている結果が得られた<sup>9)</sup>。これは、MWCNT自体が硬いため、めっき皮膜中のMWCNT含有量が増大するほど、その複合めっき皮膜の硬度が高くなったことと、MWCNTが自己潤滑性を有していることによるものと考えられる。本複合めっき皮膜の表面にはMWCNTが多数露出しており、Fig. 2に示すように、その皮膜中にも多数のMWCNTが均一に共析している。この観察結果からMWCNTは、摺動する材料と良好に接触し、その自己潤滑性により低摩擦抵抗が得られたと推測される<sup>10)</sup>。以上のことから、めっき皮膜中のMWCNT含有量が増大するほど、

Table 2. Effect of MWCNT content in the deposit on the vickers hardness, ware resistance and frictional coefficient

MWCNT contents	vickers hardness (Hv)	ware resistance (mm <sup>2</sup> /kgf)	Frictional coefficient
Ni	558.3	$4.683 \times 10^{-7}$	0.4
Ni/100MWCNT	632	$3.778 \times 10^{-7}$	0.3
Ni/500MWCNT	793	$1.242 \times 10^{-7}$	0.2
Ni/1000MWCNT	834.7	$1.532 \times 10^{-7}$	0.1~0.15

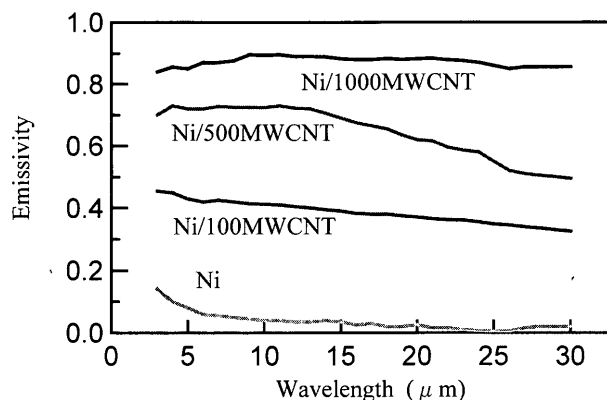


Fig. 7 Relationship between the Ni/MWCNT composite electroplatings and the emissivity

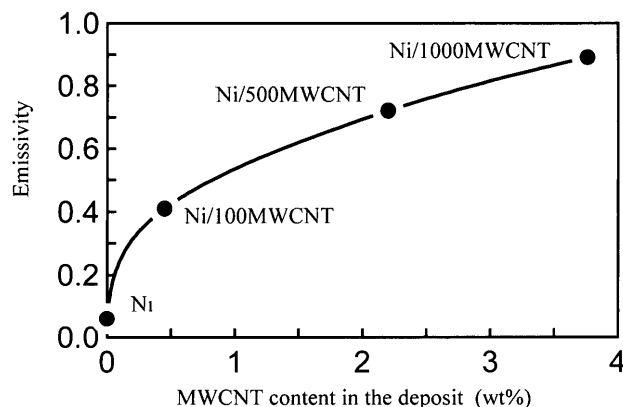


Fig. 8 Effect of MWCNT content in the deposit on the emissivity of wavelength at 10 μm

マトリックス金属の種類によらず耐摩耗性は向上すると考えられる。

### 3.4 Ni/MWCNT 複合めっき皮膜の熱特性

#### 3.4.1 放射率

めっき浴中へのMWCNT添加量を変化させ、電流密度1 A/dm<sup>2</sup>で得られたNi/MWCNT 複合めっき皮膜について熱特性を評価した。皮膜の熱特性評価の1つとして、放射特性測定装置を用いて物質の素材および表面状態に大きく依存する放射率を測定した。試験は、温度100°C、波長3~30 μmの範囲で行った。Ni単独のめっき皮膜とNi/MWCNTの放射率測定結果をFig. 7に示す。また、Ni/MWCNT 複合めっき皮膜中のMWCNT含有量と波長10 μmにおける放射率の関係をまとめた結果をFig. 8に示す。Ni単独のめっき

皮膜の放射率は、通常の金属と同等の低い値を示し、3~30  $\mu\text{m}$ の波長範囲で放射率は0.15以下であった。これに対して、Ni/1000MWCNT複合めっき皮膜は、3~30  $\mu\text{m}$ の波長範囲でほぼ一定の高い放射率を有し、波長10  $\mu\text{m}$ では放射率0.89を示した。また、めっき皮膜中のMWCNT含有量が増加するにつれて放射率は増大した。MWCNTよりも粒径の小さなCB(0.1)を複合させたNi/1000CB(0.1)との比較結果をFig. 9に示す。Ni/1000CB(0.1)は、低波長側では放射率0.8程度の比較的高い値を示したが、波長5  $\mu\text{m}$ 以上では0.25以下まで徐々に低下し、高波長側では金属単体と同程度の低い放射率であった。一方で、MWCNTよりも粒径の大きなCB(10)を複合させたNi/1000CB(10)は、3~30  $\mu\text{m}$ の波長範囲でほぼ一定の放射率を保持したが、全体的に低く0.5以下の放射率であった<sup>11)</sup>。

熱放射は、ランバートの法則から放射率が同一な物体では、放射にかかわる面積が広いほど、その値は高くなる。Ni/1000CB(0.1)の表面はNi/1000MWCNTに比べて粗いため、比表面積は広いと言える。しかし、放射率はNi/1000MWCNTの方が高いことから、MWCNT固有の放射率がCBのそれより高いものと推測される。

また、MWCNTを複合させためっき皮膜は、3~30  $\mu\text{m}$ の波長範囲でほぼ一定の放射率を有するのみならず、CBと比較して非常に高い値を高波長側でも示すことから、CBよりも少ない共析量で熱を効率良く外部に放射する特性を有していると言える。

本研究で開発したNi/MWCNT複合めっき皮膜の表面粗

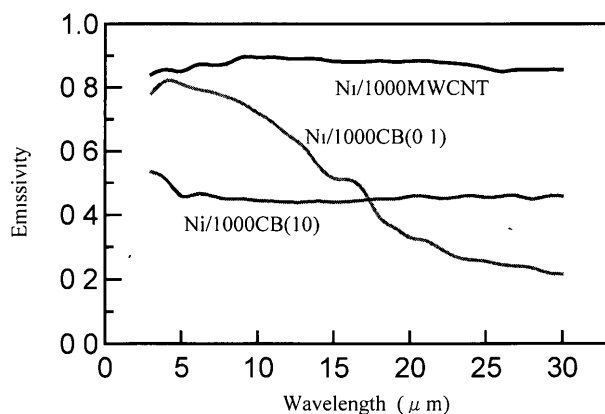


Fig. 9 Relationship between the emissivity of Ni/MWCNT and Ni/CB composite electroplatings

Table 3. Relationship between the roughness and luminous intensity of Ni/MWCNT composite electroplating

MWCNT contents	roughness [Ra] ( $\mu\text{m}$ )	Luminous intensity	Emissivity
Ni	0.08	2.25	0.06
Ni/100MWCNT	1.96	0.49	0.45
Ni/500MWCNT	1.41	0.69	0.72
Ni/1000MWCNT	1.28	0.83	0.89

度と光沢度の関係を放射率と比較してTable 3に示した。これより、MWCNTの浴中混合量が増大するほど、表面粗度が小さくなり、光沢度が増すことかわかった。また、Ni/MWCNT複合めっき皮膜は、Fig. 2, 3に示したように、MWCNTが皮膜全体に均一に共析しており、皮膜表面にはMWCNTが露出する形状であることがわかる。

このNi/1000MWCNTを10%硝酸に10秒間浸せき揺動させて、Ni/1000MWCNTの表面のNiをエッチングした後、放射率を測定した結果をFig. 10に示す。またそのエッチングした表面のSEM写真をFig. 11に示す。Ni/1000MWCNTの表面に対してエッチングを施しためっき皮膜の放射率は、エッチングを施さない皮膜と比較して3~30  $\mu\text{m}$ の波長範囲全域で低下する結果となった。

エッチングを施していないNi/1000MWCNTでは、MWCNTがめっき皮膜表面から露出するとともに、その上にNiを媒体として別のNiに被覆されていないMWCNTが共析していることかFig. 11(a)から確認できる。これに対してNiをエッチングした場合には、Niめっき皮膜中に取り込まれていたMWCNTが脱落したことかFig. 11(b)で確認できる。つまり、めっき皮膜の表面にNiで被覆されていないMWCNTがエッチングで脱落し減少したために、放射率が低くなったと考えられる。以上の結果から、めっき皮膜表面からマトリックス金属に被覆されていないMWCNTが露出している状態を形成させ、その露出量を増加させることが放射率の向上に有効な手段であると言える。

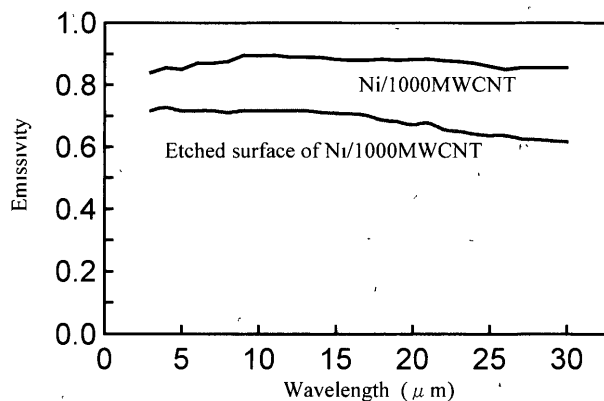


Fig. 10 Effect of plating surface on the emissivity

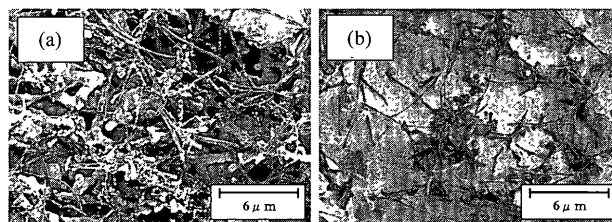


Fig. 11 SEM-images of the Ni/1000MWCNT composite electroplating and the etched surface of this composite electrodeposited at 1.0 A/dm<sup>2</sup>. (a) Ni/1000MWCNT, (b) Etched surface of Ni/1000MWCNT

**Table 4.** Thermal conductivity and emissivity of Ni/MWCNT composite electroplating

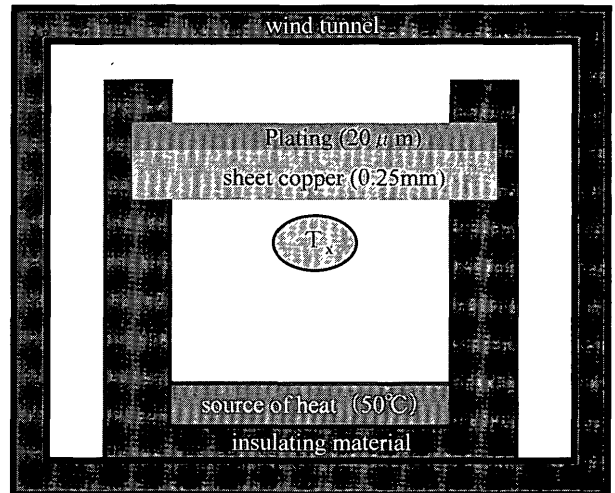
	Ni	Ni/1000 MWCNT
Temperature (°C)	25	25
Density (g/cm <sup>3</sup> )	8 899	8 644
Specific heat (J/kg K)	447	447
Diffusivity of heat (10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s)	1 31	1 24
Thermal conductivity (W/m K)	52 1	49 2
Emissivity [wavelength 10 μm]	0 06	0 89

### 3.4.2 熱伝導率

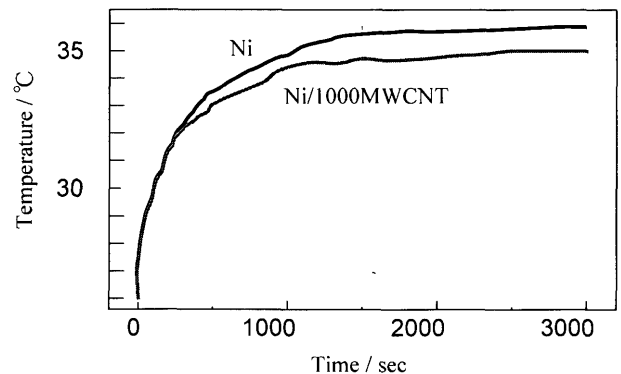
放射率の低いNi単独の皮膜と放射率の高いNi/1000MWCNT複合めっき皮膜の熱伝導率の測定結果をTable 4に示す。なお、MWCNTを複合したNiめっき皮膜の比熱は、測定が困難であったため、純Niの文献値を用いた<sup>12)</sup>。熱伝導率の高いMWCNTをめっき皮膜に複合させることで、マトリックスの金属単独よりも熱伝導率が良好になることが予想された。しかしながら、本研究で測定したNi/1000MWCNTの熱伝導率は、Ni単独のめっき皮膜とほぼ同等の値であった。MWCNTの有無にかかわらず熱伝導率がほとんど変化しなかった原因については、熱伝導率の高いMWCNT間に熱伝導率の低いNiが存在する構造になっているためと考えられる。したがって、熱伝導率を向上させるためには、Niめっき皮膜中に複合したMWCNT同士が直接連続的に接触し合うように、MWCNTをほぐした状態で共析させるとともに、さらにMWCNTの含有量を増加することが必要と考えられる。

### 3.4.3 放熱特性の評価

熱放射性とともに熱伝導性も大きければ、パッケージや筐体内部で発生した熱を、より速やかに外部に発散させることが可能である。本研究で開発したNi/MWCNT複合めっき皮膜は、マトリックスが金属であることから、少なくともマトリックスと同等の熱伝導率を有している。したがって、放熱媒体にNi/MWCNT複合めっき皮膜を施すことで、効率良く熱を放散させることが可能になる。ここでは、熱伝導率が同等である放射率の高いNi/1000MWCNT複合めっき皮膜と、放射率が低いNiめっき皮膜について、放射率の違いによる冷却効果を、機器内部空間の温度より評価した<sup>13)</sup>。評価装置の概略図をFig. 12に示す。熱源は50°Cで一定とした。筐体は、熱源からの熱を熱伝導により直接めっき皮膜に伝えにくいようにするため断熱性の高い物質を用い、内部空間が28 cm<sup>3</sup>となるように作製した。NiめっきおよびNi/1000MWCNTのそれぞれを銅上に20 μm析出させ、銅材ごと断熱性筐体上部に熱が漏れることかないように設置し、それを熱抵抗測定用の風洞の中に入れて風速ゼロ・同一外気温(26°C)の条件下で測定した。時間経過に対する装置内部の温度(めっき皮膜の10 mm下部: T<sub>x</sub>)の測定結果をFig. 13に示す。放射率が高いNi/1000MWCNTめっき皮膜は、放射率の低いNiめっき皮膜と比較して、T<sub>x</sub>



**Fig. 12** A schematic description of the thermal radiation test equipment. The case capacity is 28 cm<sup>3</sup>. Plating thickness is 20 μm



**Fig. 13** The results of the thermal radiation tests for the Ni/MWCNT composite electroplating

における温度が時間の経過とともに1~2°C程度低下した。これは、熱源から発生して筐体内部にこもった熱を、Ni/MWCNT複合めっき皮膜の高い放射率によって外部に効率良く放散したためと考えられる。

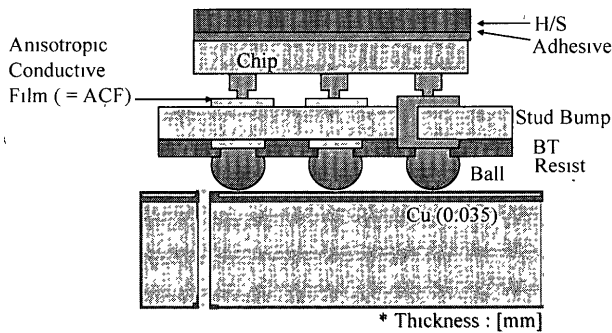
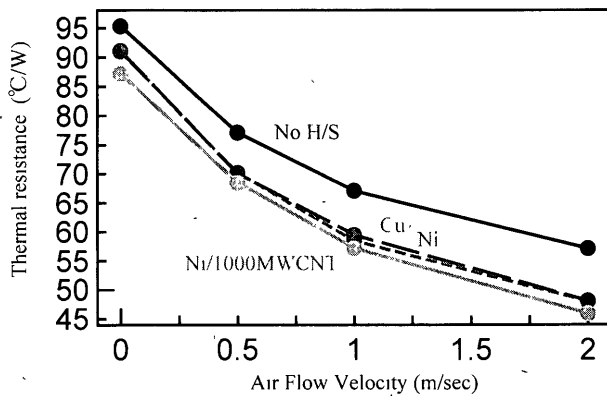
### 3.4.4 熱抵抗

筐体内部の温度は、皮膜中にMWCNTを複合させることで、マトリックスとなるNiめっき皮膜よりも低下することが判明した。そこで、半導体素子の温度上昇を抑制することが可能であるかをFCBGA144Pin構造を用いて評価した。測定値としては、熱抵抗( $\theta_{ja}$ )を求めた。熱抵抗測定条件およびFCBGA144Pin構造の模式図をそれぞれTable 5, Fig. 14に示す。また、得られた熱抵抗測定結果をFig. 15に示した。

放射率が高いNi/1000MWCNTめっき皮膜は、放射率の低いNiめっき皮膜および基材のみのCu基板と比較して、0~2 m/secの風速の範囲において $\theta_{ja}$ が低下した。特に、無風状態での風速0 m/secにおける $\theta_{ja}$ の値は、3.8°C/W低下した。これらの結果から、MWCNTをめっき皮膜に複合させることで、電子回路、特に微小な面積内で集中的に発生

**Table 5.** Measurement conditions of thermal resistance

PKG Size	11 43×11 43 [mm]
Chip Size	9 525×9 525×0.5 [mm]
Board Layer	2LPCB
Board Size	114 3×76 2×1 57 [mm]
Chip Power	0.7 W
Air Flow Velocity	0, 0.5, 1, 2 [m/s]
Heat Spreader Size	10×10×0.25 [mm]
Method	Pulse

**Fig. 14** FCBGA144Pin Structure**Fig. 15** The result of thermal resistance

した半導体チップの熱を外部空間へ効率良く放散させ、温度上昇による動作不良や故障に陥る問題が改善されると期待できる。

#### 4. 結 言

本研究で開発したNi/MWCNT複合めっき皮膜は以下のような特徴を有した。

- めっき浴中のMWCNT混合量が増加するほど、得られるNi/MWCNT複合めっき皮膜中のMWCNT含有量は増大し、また電析時の電流密度が低電流密度であるほど、皮膜の表面粗度(Ra)が小さくなった。

- Niめっき皮膜と比べてNi/MWCNT複合めっき皮膜は、ビッカース硬度が増すとともに摩擦係数が減少する結果、比摩耗量値が低下した。

- MWCNTの含有量4 wt%では、Niめっき皮膜とNi/MWCNTの熱伝導率に大きな差が生じなかったのに対し、Ni/MWCNTの放射率は0.06から0.89に増加し、3~30 μmの

波長範囲でほぼ一定の高い値を示した。

- Ni/MWCNT複合めっき皮膜の表面に露出したMWCNTは、Niめっきに被覆されていない状態であった。MWCNTの含有量が増して表面からのNiに被覆されていないMWCNTの露出が多くなるほど、熱放射率が高くなった。これにより、放熱特性が向上した。FCBGA144pin構造のヒートシンクに応用した場合の熱抵抗は、Ni単独のめっき皮膜と比較して、風速0 m/secで3.9°C/W低下した。

MWCNT複合めっきは、金、銀、銅、スズなどへのマトリックスの変更、MWCNTの形状寸法および含有量増減などの諸条件を変えることで、さらに優れた機能を発現する可能性を有しており、今後の開発が期待される。

今回実験に供したMWCNTは、遠藤守信教授（信州大学）よりご提供いただいた。

(2004.4.19:受理)

#### 文 献

- 1) S Dong, X Zhang: "Mechanical properties of Cu-based composites reinforced by carbon nanotubes", *Trans Nanferrous Met. Soc China*, Vol. **9**, No. 3, pp. 457-461, 1999
- 2) S-N. Li, S-Z Song, T-Q Yu, H-M. Chen, Y-S Zhang, J-L Shen: "Properties and Structure of Magnesium Matrix Composite Reinforced with CNTs", *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, Vol. **19**, No. 1, pp. 65-68, 2004
- 3) 上利泰幸, 紙谷畑恒雄: "熱伝導性100倍樹脂で金属代替へ", *セラミックス*, Vol. **54**, No. 3, pp. 49-57, 2003
- 4) "エミッタ及びその製造方法", 特開2000-182509
- 5) "電界放出型冷陰極, その製造方法及び真空マイクロ装置", 特開2001-283716
- 6) 古川直治: "複合めっきの現状と将来", *表面技術*, Vol. **51**, No. 11, pp. 1056-1061, 2000
- 7) X H. Chen, F Q Cheng, S L. Li, L. P Zhou, D. Y. Li: "Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes", *Surface and Coatings Technology*, Vol. **155**, No. 2/3, pp. 274-278, 2002
- 8) 林 秀考: "複合めっきの共析メカニズム", *表面技術*, Vol. **51**, No. 11, pp. 1062-1068, 2000
- 9) X H Chen, J. C. Peng, X Q. Li, J. X. Wang, F M. Deng, W. Z. Li: "Tribological behavior of carbon nanotubes-reinforced nickel matrix composite coatings", *J Mater Sci Lett*, Vol. **20**, No. 22, pp. 2057-2060, 2002
- 10) 中尾英弘: "無電解ニッケル-PTFE複合めっきの耐摩耗性", *表面技術*, Vol. **51**, No. 11, pp. 1085-1087, 2000
- 11) 高橋通泰: "熱放射表面処理材", 特開2002-226783
- 12) 日本熱物性学会, 編: "熱物性ハンドブック", 養賢堂発行, 1990
- 13) 平野康雄, 渡瀬岳史, 満田正彦: "放熱特性に優れた表面処理鋼板", *表面技術*, Vol. **54**, No. 5, pp. 334-337, 2003