

課題番号 06-761600228

平成19年度シーズ発掘試験研究報告書

報告日：平成20年4月23日

技術分野 64 複合材料

課題名：カーボンナノチューブと金属からなる金属繊維とその樹脂複合材の開発

研究期間：契約締結日 ～ 平成20年3月31日

1. 担当コーディネータ

氏名(役職)	藤井 國久 (文科省コーディネータ)		印
所属機関名	信州大学 産学官連携推進本部 (地域共同研究センター)		
連絡先	所在地	〒380-8553 長野市若里4-17-1	
	TEL/FAX	026-269-5627 / 026-269-5630	
	E-mail	fujii@crc.shinshu-u.ac.jp	

2. 代表研究者 (代表研究者のみ記入してください。)

氏名(役職)	杉本 公一 (教授)		印
所属機関名	信州大学 工学部		
連絡先	所在地	〒380-8553 長野市若里4-17-1	
	TEL/FAX	026-269-5114 / 026-269-5109	
	E-mail	sugimot@shinshu-u.ac.jp	

3. 共同研究者 (委託研究契約を締結した共同研究機関の場合のみ記入してください。)

氏名(役職)			印
所属機関名			
連絡先	所在地		
	TEL/FAX		
	E-mail		

4. 試験研究の結果報告

(1) 試験内容

1. 目的

近年、ナノテクノロジーを代表するキーワードとしてカーボンナノチューブ（CNT）はナノスケールの大きさの特異な物性（理論強度は鉄の数十倍，熱伝導率はダイヤモンドの 10 倍）により MEMS，超精密金属機構部品の代替材料として複合化などの研究が盛んになされている。今，カーボンナノチューブを直接母材に添加する方式は材料間の界面接合力，分散および作業性などの問題が挙げられている。ここで本研究では CNT と金属を複合化した繊維をさらに母材と複合化することで界面接合力，分散，作業性を確保すると共に CNT と金属の物性の両方を利用することにより新しい母材強化用フィラーとしてまた，CNT，金属の単体では成しえなかった分野（例えば電磁波シールド材）への適用を目的し，CNT 含有金属フィラーを開発し，次に母材（樹脂系）と複合化させ諸特性の調査と応用分野への実証を行う。

2. 試験項目と試験内容

(1) VGCF/Al 繊維製造

下記の手順①、②に従い製作した混合物を表 1 の条件の焼結を行う。その後、表 2 の条件で押出加工を行った後、NaCl を除去して繊維化を得た。

① VGCF/Al 混合

Al 粉末をふるい（AS200 デジット、Retsch 製）にかけ、 $100\mu\text{m}$ 以下のものを分類する。

VGCF/Al 混合物 60 g をボールミルに投入。

100rpm で 1 時間混練。

内容物を取り出して $100\mu\text{m}$ のふるい（AS200 デジット、Retsch 製）にかけ、 $100\mu\text{m}$ 以下のものを分類する。

② VGCF/Al 繊維と NaCl

分類された $100\mu\text{m}$ 以下のものと NaCl を 1 : 9（総量 60 g）の割合でボールミルに投入。

100rpm で 2 時間混練。

表 1 VGCF・Al/NaCl 焼結条件

温度	プレス圧	圧保持時間
600°C	300MPa	600 s

表 2 VGCF・Al/NaCl 焼結体の押出条件

温度	温度保持時間	プレス圧	押し出し比
600°C	600 s	600MPa	10

今回、VGCF 高含有試験はできなかった。これは VGCF 添加量が増加すると共にボールミルでの作業時間が長くなり、結果的に $100\mu\text{m}$ 以下の混合物を得るのが出来なかった。

(2) VGCF/Al 繊維添加樹脂複合材料の試作

VGCF・Al/樹脂コンポジット材は PA を母材として VGCF/Al 繊維を最大 40wt% 添加した。製作方

法は 70°C、12h の予備乾燥後 120°C で 6h の乾燥を行った粉末状の PA-9T と VGCF を混合攪拌機 (120°C、30min) で均一に混ぜた後、2 軸押出混練機 (テクノベル KZW15-4560, L/D=60) にてシリンダ温度 300°C で混練し、ペレット状のコンポジットを作製した。その後、ホットプレスで金型を用いて短冊状 (100×100×1mm) の試験片を作製した。また、汎用とスーパーエンブラ樹脂への適用はできなかった。

(3) 物性評価及びシールド材料への適用の検討

熱的特性を調べるため、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (アルバック理工 (株) TC-7000) により熱伝導率を測定した。ただし、比定常法で測定されるのは熱拡散率であるため、熱伝導率は式 3. 1 に示すように試料密度と単位質量あたりの熱容量より算出した。

$$k = \alpha \cdot c \cdot d \quad (3. 1)$$

k: 熱伝導率 (W/cm・K)

α : 拡散率 (cm²/sec)

c: 定圧比熱容量 (J・sec/g・K)

d: 密度 (g/cm³)

体積抵抗率はロレスタ GP とハイレスタ UP (ダイアンインスツルメンツ製) を用いて、低抵抗率はロレスタの 4 端子 4 探針法 (JIS-K7194 準拠)、高抵抗率は 2 重リングプローブ法 (JIS-K6911 準拠) により評価した。

電磁波シールド性の評価はホットプレス成形から得られた短冊試験片を用いて KEC (関西電子工業振興センター開発) 法により 1 MHz ~ 1 GHz までの評価を行った。

(4) 高融点金属/VGCF 複合繊維創成の検討

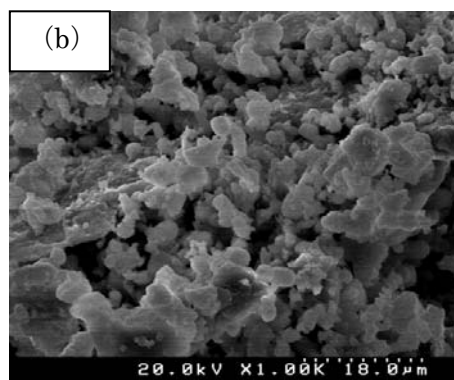
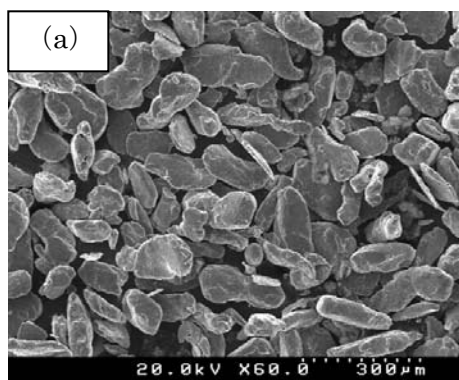
さらなる特性向上を目標に高融点金属と VGCF の複合化を試みた。上記 2. (1) の手順に従い、VGCF を最大 40wt% 添加してその最適混練条件を調査した。

(2) 得られた成果

1. 成果

(1) VGCF/Al 繊維製造

VGCF/Al 繊維の作製に成功した。また、各工程別の製造物の SEM 写真を図 1 に示す。



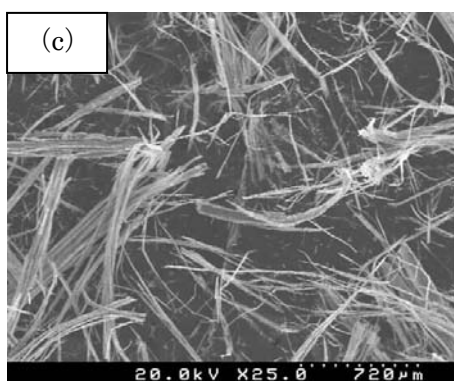


図 1 繊維製作各工程 SEM 写真。

((a) VGCF・Al 混合物、(b) VGCF・Al/NaCl 混合物、(c) VGCF・Al 繊維)

(2) 物性評価及びシールド材料への適用の検討

① 電気特性 (体積抵抗)

今回作製したコンジット材では導電性を得ることができなかった。検証のため CNT・Al 製作各工程終了後の製作物を調査した結果、NaCl を除去するために温水を利用したことで繊維表面に酸化被膜が形成されていたことがわかった。それを防ぐ目的で冷水にて NaCl を除去した結果、導電性が確認された。図 2 に冷水処理品と温水処理品の表面分析結果を示す。また、導電性確保のため温水処理品を酸とアルカリ雰囲気処理したが、冷水処理品までの導電性は確保できなかった。これについては現在検討中である。表 3 に酸・アルカリ処理後の抵抗値 (粉末測定、加重 500g) を示す。

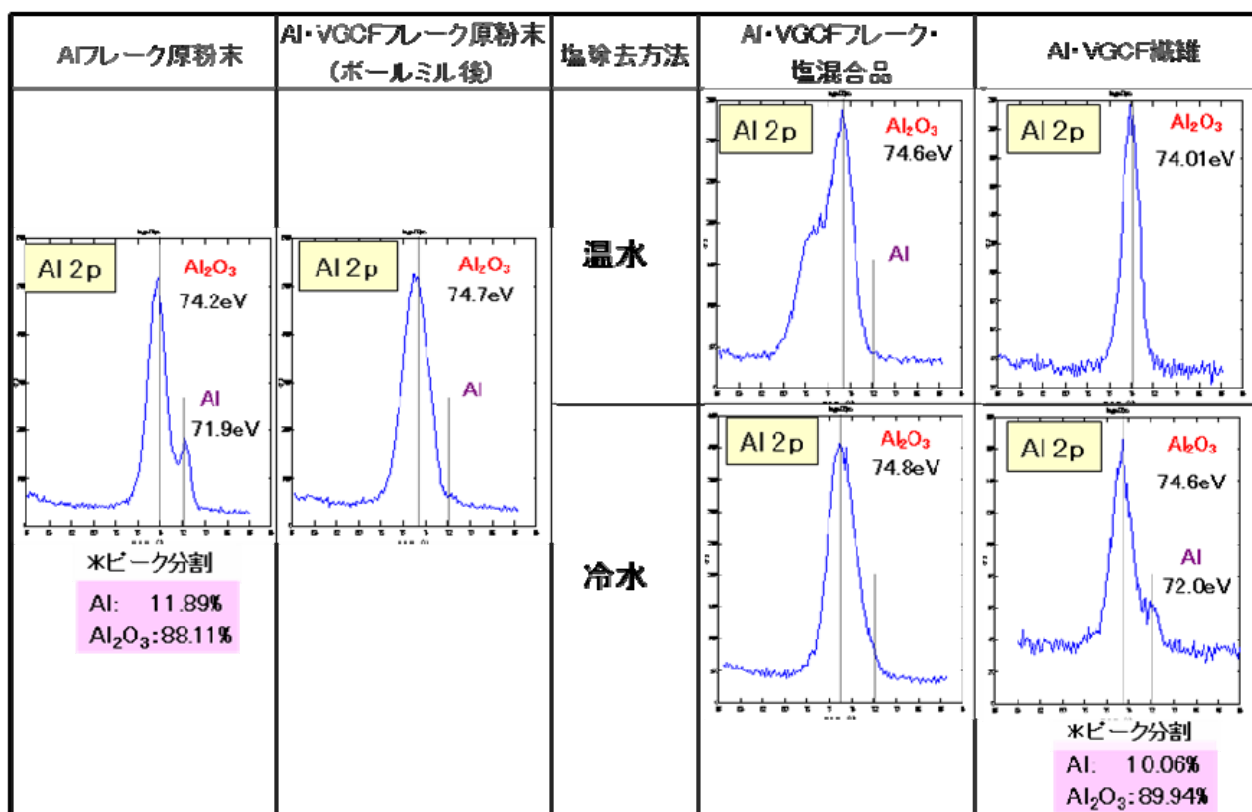


図 2 VGCF・Al の表面分析

表 3 酸・アルカリ処理後の抵抗値

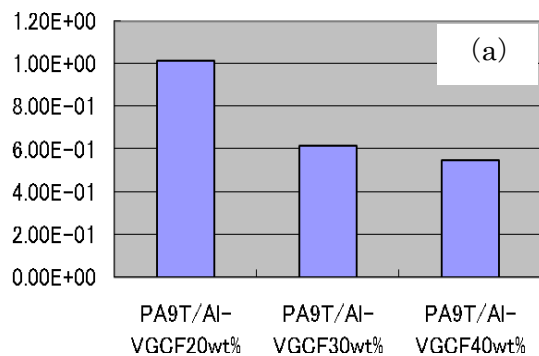
処理条件	抵抗値
0.1M NaOH (水酸化ナトリウム), RT	over
0.05M NaOH, RT	over
0.01M NaOH, RT	over
0.1M HCl (塩酸), RT	8~9MΩ
0.3M HCl, RT	5.4~5.6MΩ
0.5M HCl, RT	0.7~0.8MΩ
0.5M HCl, 75°C	1~2MΩ
0.8M HCl, RT	4~6MΩ
1.0M HCl, RT	4~6MΩ
冷水処理品	0.0005~0.1MΩ

② 熱特性 (熱伝導率)

VGCF・Al/PA コンポジット材の熱伝導率の結果を表 4 にしめす。またそのグラフを図 3 に示す。熱伝導率は繊維を添加するほど低下する傾向を示した。しかし、熱伝導性を決める重要な要素である熱拡散率は繊維添加が増えることに増加する傾向を示した。これらのことから材料内部での熱の移動は繊維添加量を増加させると共に改善するが、材料表面での放出の段階でなんらかの問題があるのではないかと考えられる。このことについては現在検討中である。

表 4 熱伝導率測定結果

	熱伝導率 (W/m・K)	比熱 (J/g・K)	熱拡散率 (cm ² /sec)
PA9T/Al-VGCF20wt%	1.02E+00	2.856	2.79E-03
PA9T/Al-VGCF30wt%	6.17E-01	1.630	2.80E-03
PA9T/Al-VGCF40wt%	5.47E-01	1.230	3.12E-03



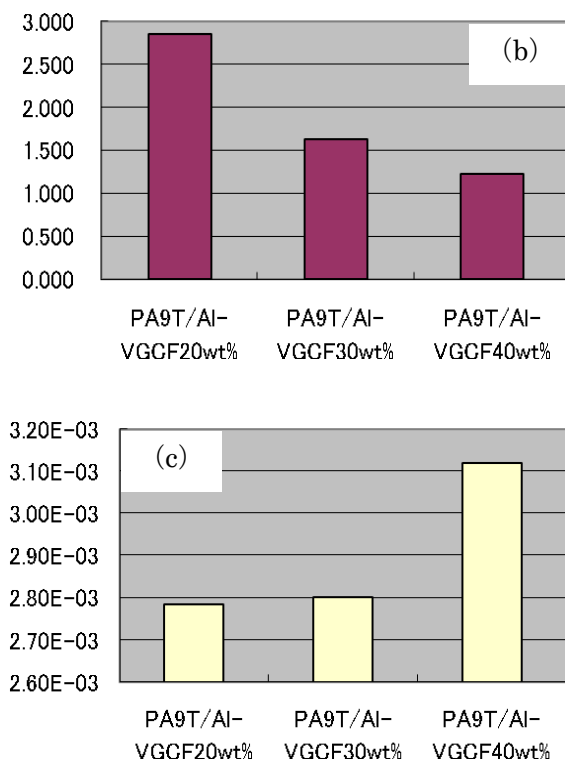


図3 VGCF・Al/PA-9T コンポジット材の熱伝導率測定結果
(a) 熱伝導率、(b) 比熱、(c) 熱拡散率

③ 電・磁波シールド特性

今回作成した VGCF・Al/PA-9T コンポジット材は温水、冷水処理品ともに電界・磁界シールド性については効果が現れなかった (図4 (温水)、図5 (冷水))。これは現在検討中であるが、繊維の表面に形成された酸化被膜が大いに関係していると考えられる

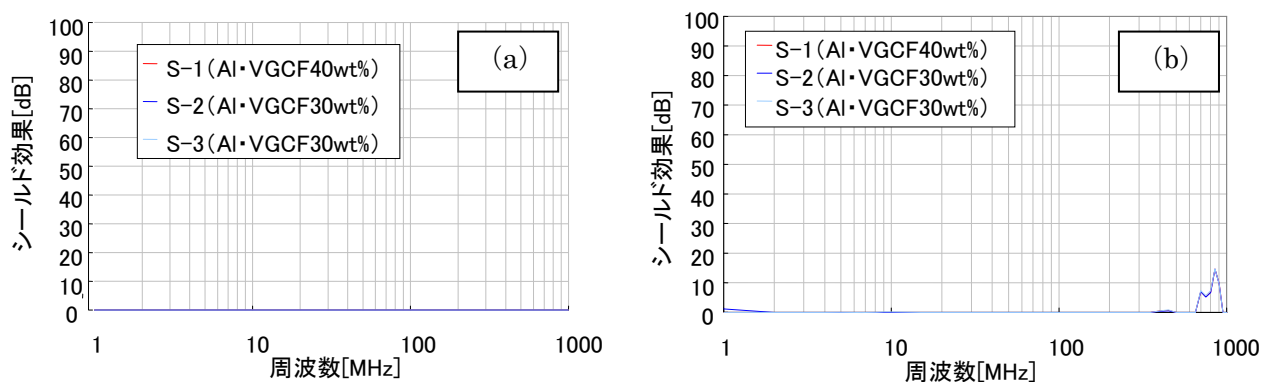


図4 各周波数における電・磁界シールド性 (繊維: 温水処理) (a) 電界、(b) 磁界。

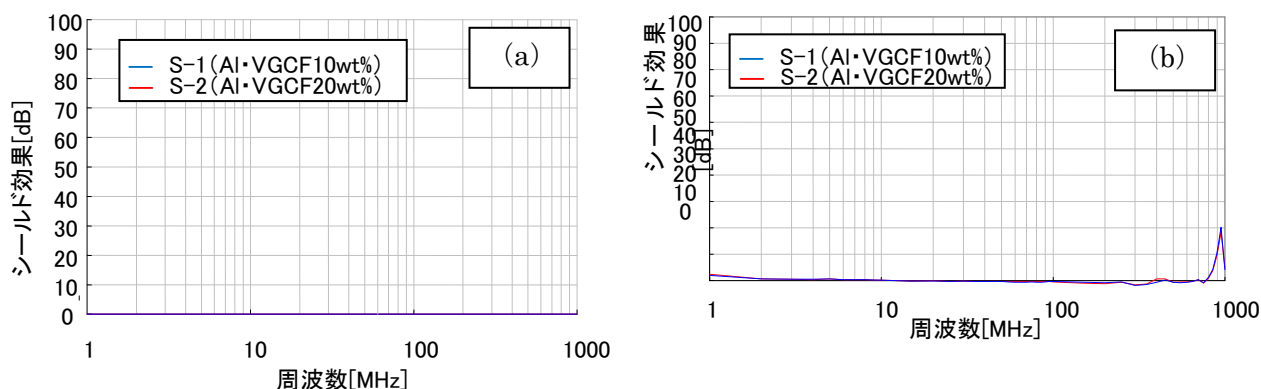


図5 各周波数における電・磁界シールド性（繊維：温水処理）(a)電界、(b)磁界。

(3) 高融点金属/VGCF 複合繊維創成の検討

さらなる特性向上を目標に高融点金属と VGCF（最大 40wt%）の複合化を試みた。

その一例の SEM 写真を図 6 に示す。図より VGCF が確実に Cu に固定されているのがわかる。このことより、数段階の工程を経て繊維化されても VGCF の脱落などによる性能低下の可能性は低いと判断できる。よって、Cu・VGCF 両方の性能を持つ新素材開発への期待が大きいと考えられる。

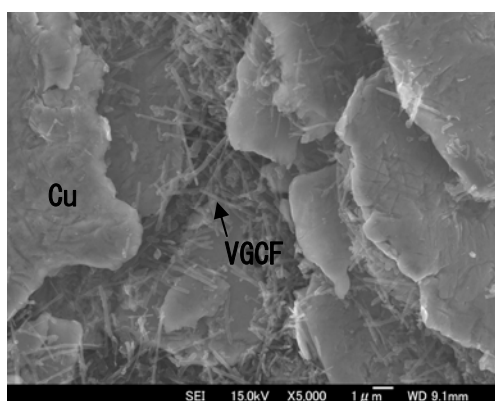


図6 Cu/VGCF20wt%混合物（ボールミル 100rpm, 180min）

2. まとめ

- ① VGCF・Al 複合繊維を作製することができた。しかし、NaCl 除去時に温水による処理は酸化被膜を活発に形成した。その対策として酸・アルカリ処理を施したが、所望の成果は得られなかった。
- ② VGCF・Al 繊維を最大 40wt%添加した VGCF・Al/PA コンポジット材の電・磁界シールドは確認できなかった。

3. 実用化の見通し

今回の実験において、繊維化後に導電性を喪失する問題が発生したため、このままでの実用化は非常に困難である。しかし、表面活性を抑制する方法または酸化被膜除去に関する研究と Cu などの高融点材料に置き換えることで実用化に向けて前進できると考えられる。

(3) 今後の展開

〔1〕 他制度への応募

本研究の遂行には、研究費、マンパワーがとも必要であるので、文部省科学研究費補助金への申請を行って行きたい。

〔2〕 学会発表など

得られた結果は、学会発表、論文投稿などにより、社会に発信していく予定である。

〔3〕 共同研究について

シールド特性の製品適用研究については、企業との共同研究を行い、実用化に目処をつけたい。可能であれば、複数の企業との実用化研究も適宜、進めたいと考えている。

〔4〕 長期的な展望

- ① シールド部材において従来は金属の薄板を加工して使用するなどして製品に合わせて板金、穴あけ、面取りなど複数の加工工程が必要であるが、本提案によれば、加工性に優れている樹脂の射出成型にて従来同等の性能が得られると考えられる。よって、酸化被膜除去および高融点金属への置き換え研究などを進めていく予定である。
- ② 今、注目を集めているナノインプリントの被加工材として本提案の素材の適用を進めていく予定である。産業総合研究所をはじめ大手の企業がナノインプリントをリソグラフィに代わる次世代の加工法として研究を進めているが、殆どがパターン化された金型に転写性に優れている特定の樹脂（PMMA）で転写状況だけを確認しているのに留まっている（08年度秋季精密工学会にて、旭川市）。本提案の繊維を添加したコンポジット材をフィルム化し、ナノインプリント用被加工材として適用できれば、シールド材としてだけではなく、例えば、小型・複雑化を増しているノート型 PC 用の放熱部材兼強度部材の両立などができる可能性がある。そこで、酸化被膜を除去した繊維または高融点金属繊維を添加したフィルムを作製し、ラインもしくはドット状の単純微細パターンから転写特性を調査して予定である。

(4) 知的財産権について

〔1〕 特許出願の実績は無い。

〔2〕 酸化被膜除去または高融点金属に置き換えることで、特許出願の可能性が大いに拓けると考えられる。

(5) 今後のフォローアップ等について（コーディネータ記載）

代表研究者が提案している VGCF/AI 繊維添加コンポジット材は VGCF/AI 繊維が製造工程から表面が非常に活性化して酸化被膜が定着する問題が発生しているが、それを除去する研究と AI を高融点金属である Cu に置き換えることでさらなる特性向上と酸化被膜の回避の可能性が示唆されている。代表研究者は将来展望としてナノインプリント用被加工材料としての提案など、本試験の成功は社会にかなりの貢献が期待できる。実用化を是非とも図りたい素材であるので、今後もシーズ顕在化試験をはじめとする研究費の獲得など、あらゆる面で支援していく予定である。