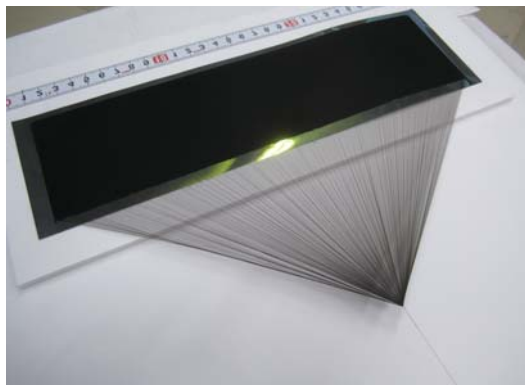


配向カーボンナノチューブ (HiTaCa[®]) の用途開発

Development of Applications for Aligned Carbon Nanotubes (HiTaCa[®])



藤本典史	Fujimoto Norifumi	□
円山拓行	Maruyama Hiroyuki	□
川上陽子	Kawakami Yoko	□
山下智也	Yamashita Tomoya	□

あらまし

当社では、センサー、配線、放熱材料など各種用途に適用できるカーボンナノチューブ (CNT) 配向フィルム、ワイヤ (CNTワイヤ) 及び熱界面材料 (CNT-TIM) を開発した。CNT配向フィルム及びCNTワイヤは、軽量高強度かつ柔軟な特徴を有する。特にCNTワイヤは比強度が0.8 GPa/(g/cm³) とピアノ線の約2倍である。また配向CNTの配向方向の熱伝導を利用したCNT-TIMの熱伝導率は20~25 W/(m K) であり、熱衝撃試験を行っても、熱伝導グリースのように熱抵抗の悪化はなく、高い耐久性を確認した。

Abstract

Hitachi Zosen has developed carbon nanotube (CNT) aligned films, wires (CNT wires) and thermal interface materials (CNT-TIMs), which can be applied to sensors, wirings and heat conductive sheets. CNT aligned films and CNT wires are lightweight, strong and flexible. Especially, CNT wires have a specific strength of 0.8 GPa/(g/cm³), which is about twice that of a piano wire. Utilizing the vertical alignment, CNT-TIMs exhibit a thermal conductivity of 20 to 25 W/(m K) in the thickness direction. Also, the TIM exhibits high durability; even after thermal shock tests, there is no degradation in heat resistance like thermal grease.

1. 緒言

カーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) は炭素原子のみで構成され、直径がナノオーダーの円筒状の材料である¹⁾。グラフェンシートを筒状に丸めた端部のない構造ゆえ、優れた機械強度²⁾、電気・熱伝導性³⁾を有する新素材の一つである。これらの物性を利用してヒーターや透明導電膜、樹脂複合材料など、様々な応用製品が開発されている⁴⁾。これらの製品には長さ数 μm の粉末状CNTを分散させた後、樹脂などに複合化して利用したものが多い。その結果、CNTはランダムな向きに多くの接点を有する状態で配置されるため、マクロスケールでCNT単繊維の有する優れた物性を反映することは困難である。CNTの優れた物性を引き出す方法として長いCNT単繊維を使って、CNT同士の接点を減らす方法や、一方向に配向させる方法がある。

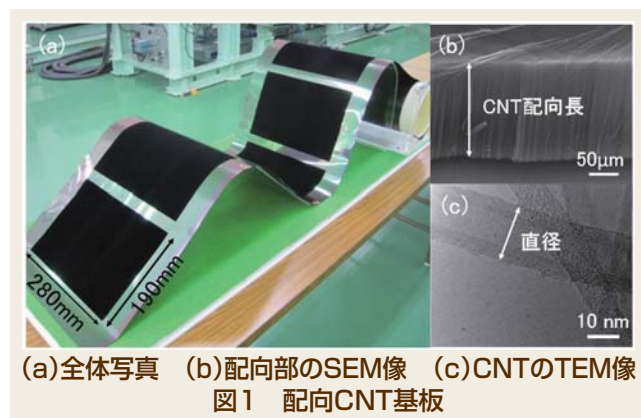
当社で製造する配向CNTは、長さ100 μm 以上のCNT単繊維が基板から垂直方向にブラシ状に配向成長した構造を有する。また隣接するCNTとの距離が数百nmと近いため、CNT単繊維同士が互いに絡み合い、繊維状に引き出す事ができる。第3章、第4章では、この様な特徴を活かし、軽量高強度で且つフレキシブルなCNT配向フィルム、CNTワイヤについて報告する。また第5章ではCNTの配向構造を利用して、低熱抵抗且つ作動温度特性に優れた熱界面材料 (TIM) について述べる。当報告では、これら製品の特性を報告すると共に用途例について述べる。

2. 配向 CNT

図1 (a)、(b)、(c) にRtoR方式で製造した配向CNT基板の写真、電子顕微鏡 (SEM) 像、及び透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す⁵⁾。当社では生産性に優れる化学気相成長 (CVD) 法により配向CNT (HiTaCa[®]) を製

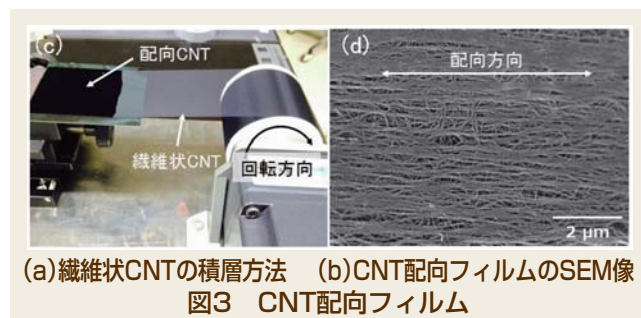
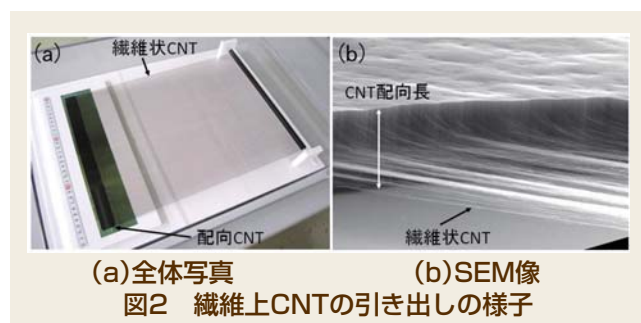
□ 事業企画・技術開発本部 機能性材料事業推進室

造してしている。基材上に配置した金属触媒からCNTが成長するが、**図1 (a)** ではA4サイズ (280mm×190mm) の黒い部分がそれに当たる。SEM像より、CNTが基板に対し垂直方向に林立していることが分かる。CNTは50nm～200nmの間隔で成長するためCNT単繊維が凝集することなく自立する。またTEM像からCNTの中空構造が見て分かる。当社で製造されるCNTは全て多層CNT (MWNT) であり、直径は ϕ 10nm～ ϕ 30nm、長さは50 μ m～500 μ mの範囲で作製可能である。



3. CNT 配向フィルム

3.1 製造方法 配向CNTは基板に対し水平方向にCNTを引き出すことで、CNTを繊維状に取り扱うことができる。**図2 (a)** に配向CNT280mm幅での繊維状CNTの引き出しの様子を、**図2 (b)** に繊維状CNT引き出し部のSEM像を示す。基板に対し垂直方向に配向したCNTが水平方向に引き出される様子が分かる。本章では、繊維状CNTを積層することでCNTを1軸方向に配向させたフィルムについて述べる。**図3 (a)** へフィルム作製の様子を、**(b)**へ作製されたフィルムのSEM像を示す。繊維状CNTをドラムへ巻き取り積層し、展開すること



でCNT配向フィルムを作製する。当フィルムはセンサーや熱伝導材料、強度部材などへ適用することができる。

3.2 仕様 CNT配向フィルムはローラプレスなどで密度(空隙率)を調整することで、物性が決定される。**表1**にCNT配向フィルムの仕様を示す。密度に対して引張強度、抵抗率が比例し、フィルム密度1.2 g/cm³の配向方向の比強度は0.4 GPa/(g/cm³)、比弾性率は12.5 GPa/(g/cm³)とパラ系アラミドフィルムと同等であり、軽量高強度な材料であることが分かる。

表1 CNT配向フィルムの仕様

膜厚 [μ m]	1 ~ 20
密度 [g/cm^3]	1.2 ~ 0.6
抵抗率 [$\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$]	1.0 ~ 4.0
引張強度 [GPa]	0.5 ~ 0.2

3.3 製品適用例 一例として、人の動作に関するウェアラブルデバイスとしてストレッチャブルセンサーを内蔵したデータグローブを**図4**に示す⁶⁾。これはCNT配向フィルムとウレタン系樹脂を複合し、繊維方向の両端ヘリード線をつけることで、CNT配向フィルムの伸縮変位を抵抗として検出するものである。このセンサーを生地と一体化することで、身体の伸縮や捻じれなどの変化を電子情報として取得することが出来る。そうすることで、光学系のモーションセンサでは検知することが困難だった指先や衣類内部の体の動きをデータ化することが出来る。このセンサーはスポーツやヘルスケアなど様々な分野での利用が期待できる。



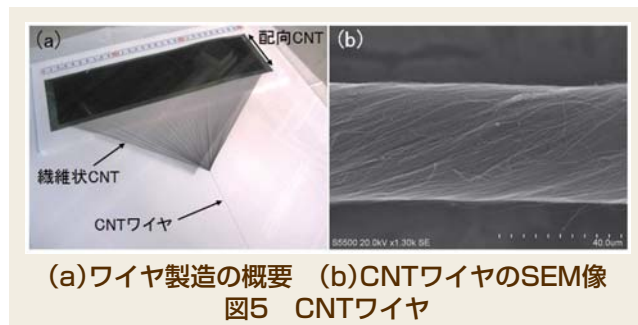
4. CNT ワイヤ

4.1 製造方法 CNT単繊維は高い引張強度を有するが、長さが数百 μ mと短いためメートルスケールで取り扱うにはCNT単繊維を集め繋ぎ合わせる必要がある。その際、CNT単繊維の引張強度を可能な限り反映させるためには、CNT単繊維同士の結点を出来るだけ少なくし、且つ力をロスなく伝達するため軸方向に並べる必要がある。CNTワイヤは、長さ数百 μ mの配向CNTから引き出した繊維状CNTへ撚りを加えることで作製される。そのため容易にCNT単繊維を軸方向に並べたワイ

ヤ形状へと構造を変えることが出来る。図5 (a) にワイヤ製造の概要を(b)に作製したCNTワイヤのSEM像を示す。CNTワイヤの特徴は以下の2点である。

- 比強度が高く、細径化が可能
- 柔軟性が高い

一般的に、金属ワイヤなどではダイスにより線径を調整するため、ダイス径により下限が決定される。一方、CNTワイヤでは直径が繊維状CNTの引き出し幅に依存するため、 $\phi 10\mu\text{m}$ 程度の極細径であっても容易に作製することが出来る。本章では当社で製造されるCNTワイヤの仕様及び特徴について述べる。



4.2 仕様 表2に当社で製造するCNTワイヤの仕様を示す。CNTワイヤ直径は $\phi 10\mu\text{m}$ から製造可能であり、極細線などの用途に利用することが出来る。抵抗率、引張強度などの物性は直径に依らず一定である。

表2 CNTワイヤの仕様

直径 [μm]	10 ~ 50
抵抗率 [$\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$]	1.0
引張強度 [GPa]	1.0
比強度 [GPa/(g/cm ³)]	0.83
製造長さ [m]	10 ~ 100

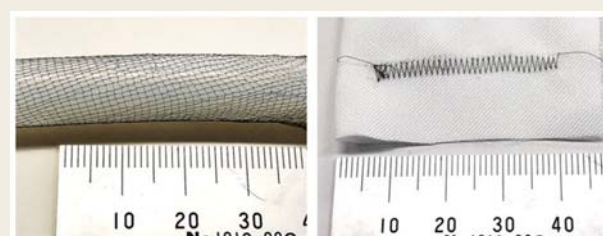
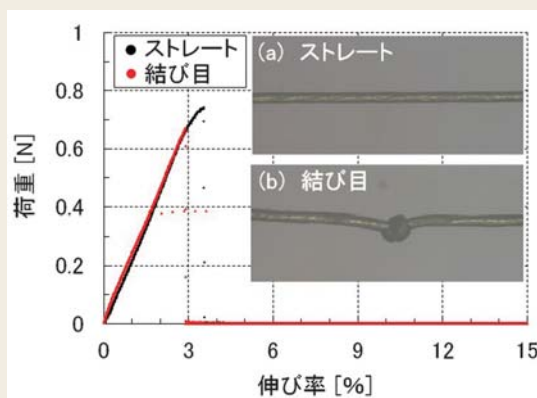
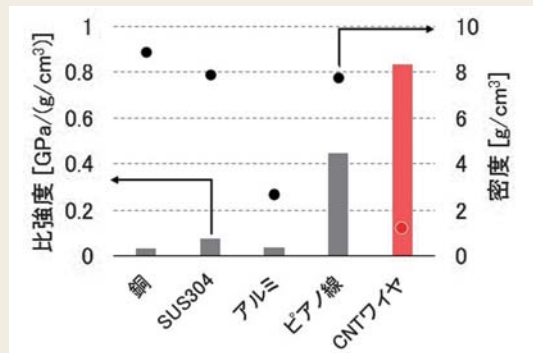
4.3 特長

4.3.1 比強度

CNTワイヤは炭素原子のみで構成されるため、金属と比較して密度が低く軽量な材料である。図6に金属材料、当社CNTワイヤの比強度を示す。金属ワイヤでは比較的高強度なピアノ線(線径: $\phi 80\mu\text{m}$)の比強度が約0.45 GPa/(g/cm³)であるのに対し、CNTワイヤでは約0.83 GPa/(g/cm³)と2倍ほど高く、軽量高強度な材料であることがわかる。

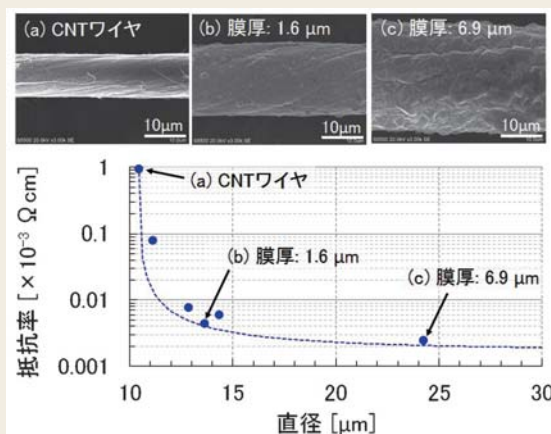
4.3.2 柔軟性

CNTワイヤは、素線が $\phi 10\text{nm}$ 程度のCNT単繊維を撚り合わせた構造のため、縫製糸のように柔軟性に富む。図7に $\phi 30\mu\text{m}$ のCNTワイヤ、結び目を設けたCNTワイヤの応力-ひずみ曲線を示す。ストレートの破断荷重が0.74Nに対し、結び目では0.67Nと約90%の荷重を保持した。CNTワイヤでは、屈曲しても破断荷重が減少し難いため、一般的な縫製糸のような取り扱いが可能である。この特徴を活かして、CNTワイヤで丸編み、縫製したサンプルの写真を図8 (a),(b)に示す。どちらも一般的な編み機、縫製機を利用して加工することが出来る。この特長により、テキスタイルや電磁波シールド、強度部材などへ適用することが出来る。



4.4 導電性

当社ではCNTワイヤの周囲へ金属を成膜することで、 $\phi 10\mu\text{m} \sim \phi 20\mu\text{m}$ の極細な導電ワイヤを製造している。図9に $\phi 10\mu\text{m}$ のCNTワイヤへ銅を



成膜したときの、各線径でのSEM像、及び直径 (CNT+銅) に対する抵抗率を示す。なお、図中の破線はCNTワイヤと銅被膜とを並列抵抗として計算した合成抵抗である。銅膜厚の増加に伴い抵抗率は指数関数的に減少し、膜厚 $1.6\mu\text{m}$ では $4.0\times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ と金属オーダーの抵抗率を示す。当技術により、導電用途としての利用が可能であり、極細配線などに適用することが出来る。

5. CNT-TIM

5.1 概要 配向CNTは、CNT単繊維が1軸方向に配向しているため、CNTの優れた熱伝導性を発現することが可能である。本章では、配向CNTをTIMとして適用したときの特性、及び製品タイプについて述べる。

5.2 熱伝導特性 一般的にTIM材料は厚みが数 μm ～数百 μm と比較的薄い厚みで利用される。そのため、材料自身の熱伝導率よりも、接触熱抵抗を如何に下げられるか、と言う点が熱伝導特性において重要となる。一般的に実装時の圧力が高いほど界面での熱伝導パスが増え、熱抵抗は減少するが、対象物保護の観点からは低圧力での低熱抵抗化が望ましい。当社ではTIMテスター (メンターグラフィックスジャパン社T3Ster DynTIMテスター) を用いて圧力に対する熱抵抗評価を行っている。図10に配向長さの異なる配向CNTの熱抵抗評価結果を示す。参考に市販の放熱シート及びサーマルグリースの結果も併記する。圧力の増加に対してサーマルグリースの熱抵抗が減少するのは、内在する微粒子同士の接触による熱伝導パスの増加が原因である。一方、図11に示すように、配向CNTではCNT単繊維の両端が熱源と冷却器とに直接接触するだけでなく、配向CNTのナノオーダーの先端が熱源や冷却器表面の微小な凹凸に入り込むことで熱界面での伝熱ロスを低く抑えることが出来る。

配向長さの異なるCNTの計測結果から算出したCNT-TIMの熱伝導率は $20\sim 25\text{ W}/(\text{m K})$ であり、市販の放熱シート ($50\text{ W}/(\text{m K})$) と比較して低い。しかしながら、計測圧力 1.1MPa での市販の放熱シート ($50\text{ W}/(\text{m K})$) の熱抵抗が $0.28\text{ cm}^2\text{ K}/\text{W}$ に対し、同じ厚みのCNT-TIMでは $0.19\text{ cm}^2\text{ K}/\text{W}$ と低い。この結果から、

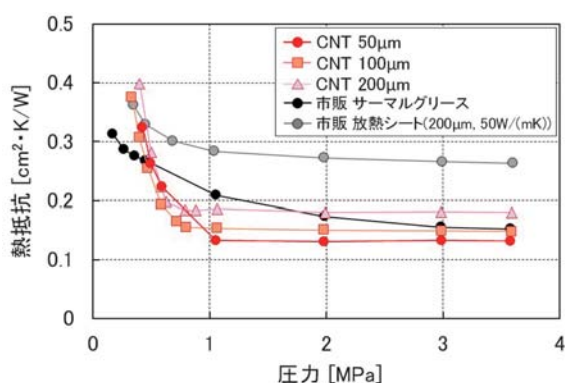
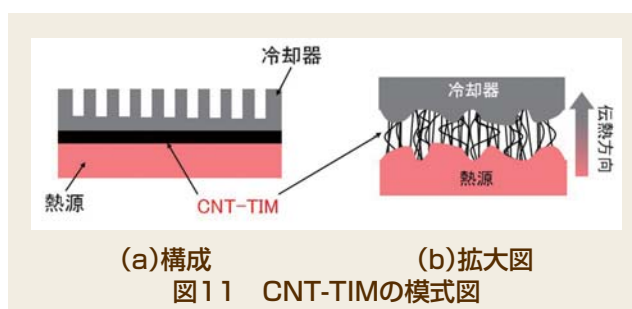
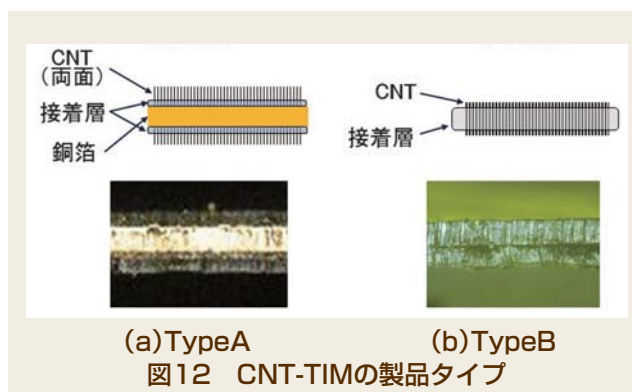


図10 CNT-TIMの熱抵抗



CNT-TIMは接触熱抵抗が低く、熱源や冷却器の表面凹凸に対してより効率良く熱伝導を行なうことが分かる。

5.3 製品タイプ CNT-TIMへの機能性を付与するため当社では図12に示す2タイプの製品形態を開発した。(a) Type Aは銅箔の両端へ接着層を介して配向CNTを配置することで厚み方向の伝熱性に加えて面方向へ熱を広げる機能を付与したものである。(b) Type Bは樹脂層の両面から配向CNTを突出させることで優れた熱伝導性を維持しつつシートとしての取り扱い性を向上させたものである。いずれの製品も図11に示す熱伝導特性を有する。

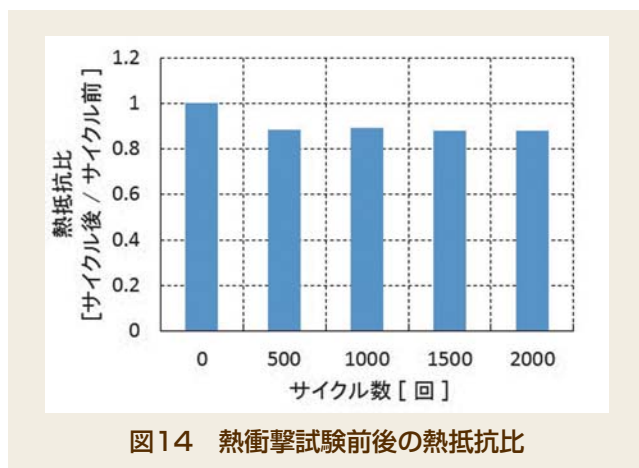
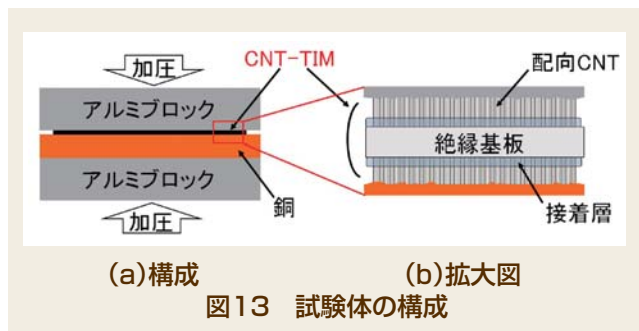


5.4 熱衝撃試験 一般的にTIMとしてサーマルグリースを利用して熱衝撃を加えた場合、周辺材料の熱膨張収縮に追従することが出来ず、ポンプアウトにより熱抵抗が増加する。一方、CNT-TIMでは熱伝導体である配向CNTが伸縮性を有するため、冷熱環境に晒しても熱抵抗に変化が見られない。一例として絶縁基板へ接着層を介して配向CNTを配置し、熱衝撃試験を行った結果を示す。表3に試験条件を、図13 (a) に試験体の構成を、(b) にCNT-TIM部の拡大図を示す。当試験では規定回数だけ冷熱環境に晒した後、絶縁基板/配向CNT複合体を取り出し、熱抵抗計測を行った。

結果を図14に示す。熱衝撃試験前の熱抵抗を1とした場合、 $500\sim 2000$ サイクルでの熱抵抗は約 0.88 とほぼ一定であり、高い耐久性を確認した。この耐久性を活かして、今後はCNT-TIMのパワー半導体などでの実装試験を進めていく。

表3 試験条件

圧力	温度範囲	サイクル数
2MPa	$-40^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$	~ 2000 回



7. 結 言

本稿では、CNT配向フィルム、CNTワイヤ、CNT-TIMの開発概要、特徴について報告した。今後は製品化に向けて、生産性、品質の向上に取り組みつつ、低コスト化を図っていく。また、複数のメーカーと実装評価なども進めているが、オープンイノベーションや共同開発を推進し、早期の実用化を目指す。

【謝辞】

ストレッチャブルセンサの応用化を推進しているヤマハ株式会社 鈴木克典様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) S. Iijima, Nature, **1991**, vol. 354, 56.
- 2) H. Mori, Y. Hirai, Y. Nakayama, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **2005**, 44, L1307.
- 3) 栗野祐二: カーボンナノチューブの電子デバイス応用, 応用物理, **2004**, 第73巻第9号, 1212頁.
- 4) 斉藤弥八ほか: カーボンナノチューブの材料科学入門, コロナ社, **2005**.
- 5) 山下智也, 杉本巖ほか: RtoR方式での配向カーボンナノチューブ製造技術の開発, 日立造船技報, **2013**, Vol.74, No.2, 8-11.
- 6) K.Suzuki, K.Yataka, et al., ACS Sens., **2016**, 1 (6), pp 817-825.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 事業企画・技術開発本部
機能性材料事業推進室 ナノカーボングループ
藤本典史
Tel : 06-6551-9684 Fax : 06-6551-9210
e-mail : morihara@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Business Planning & Technology Development
Headquarters
Functional Materials Business Promotion Office
Nano-Carbon Materials Group
Norifumi Fujimoto
Tel : +81-6-6551-9684 Fax : +81-6-6551-9210
e-mail : morihara@hitachizosen.co.jp



藤本典史



円山拓行



川上陽子



山下智也