

Thermal Management の実効に向けた孤立単分散 CNT-銅複合材料の開発

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 教授 近藤勝義

1. 緒言

近年、地球温暖化防止策において各国では積極的な取り組みを進めており、例えば、二酸化炭素 (CO₂) の観点から、燃費向上などによる移動体からの CO₂ ガス排出量の削減や化石燃料に変わる自然・再生可能エネルギーの利活用などにおいて顕著な効果が得られている。他方、廃熱量の削減も温暖化防止の観点から重要な方策の一つであることは明かである。例えば、空冷システムにおける熱エネルギーの変換効率を考えた場合、構成する素形材の熱伝導率の向上は、上記システムでの熱変換効率の改善に大きく寄与するといえる。このような観点から、素材による Thermal Management[1]という新たな材料設計に関する研究が提案できる。日本発の新素材ともいえるカーボンナノチューブ (CNT) は、ダイヤモンドに匹敵する、或いはそれ以上の高い熱伝導率 (2000~4000W/m.K) と、鉄の 10 倍以上の引張強さを有する[2, 3]。このような新素材と金属の複合化は、上記の材料設計において極めて有効な技術といえる。しかしながら、従来の混合法によれば、CNT の最表面炭素間でのファンデルワールス引力によって複合材料中に数十~数百ミクロンの CNT 凝集体が容易に形成されるため[4, 5]、上記の高熱伝導率の付与は困難であり、また CNT と金属の反応生成物は形成された場合には、それらが不純物となってフォノン散乱を誘発することで熱伝導率が低下する。さらに、CNT の凝集体は材料欠陥となるため、複合材料における強度・延性の低下を招く。

そこで、本研究では、工業用金属材料で最も高い熱伝導率 (398W/m.K) を有する銅 (Cu) を対象に、CNT との複合化による力学特性と熱伝導率の両立に関する検討を行った。

2. 実験方法

先ず、CNT 凝集体の完全解消を目指し、これまでに本研究者が確立した1本ずつ完全に独立 (= 孤立単分散) する水分散プロセスによるコーティング法を利用し、下記の手順により純 Cu 粉末表面、および純 Cu プレート表面への単分散 CNT の均一被覆を試みた。

(1) 純銅粉末表面への CNT 被覆処理および CNT 分散銅焼結体の作製方法

独バイエル社製多層 CNT (直径~φ10nm, 長さ 1~5 μm) を出発原料とし、3- (N,N-ジメチルステアリルアンモニオ) プロパンスルホネートを主成分とする両性イオン界面活性剤を含む水溶液中に上記の CNT を 1~3mass% 添加した後、超音波攪拌式ホモジナイザーを用いて CNT の損傷を抑えつつ、単分散化処理を行った[6]。得られた CNT 分散液に日本アトマイズ加工(株)製純銅粉末 (平均粒子径 134.5 μm) を 300s 浸漬・保持し、その過程で CNT は粉末表面に転移する。そして水切りした試料粉末を恒温槽内で 80℃にて乾燥することで粉末表面に付着する水分を蒸発・除去した。その際、CNT の孤立単分散化に必須となる界面活性剤は高分子皮膜として粉末表面に残存し、金属粉末の冶金結合を阻害する。そのため、Ar+H₂ 混合ガス (流量比 2:1) 雰囲気管理した管状炉内において 600℃×1 時間の熱処理を施すことで、銅粉末表面に付着した界面活性剤の固形皮膜を還元熱分解した。このように

して得られた CNT 被覆純銅粉末は、放電プラズマ焼結 SPS 装置 (SPS シンテックス製 SPS-1030S) を用いて真空雰囲気中で加熱・加圧することにより緻密な焼結体を作製した[7]. 具体的には、内径 40mmφ のカーボン型に粉末を充填し、SPS 装置にて 10^{-4} Pa 以下の真空雰囲気中で圧力 30MPa を付与した状態にて $600^{\circ}\text{C} \rightarrow 900^{\circ}\text{C}$ の 2 段階真空焼結を施した. これにより相対密度が約 97~98% の緻密な円柱状銅粉末焼結体を得た. さらに、この焼結体を Ar ガス雰囲気中で 800°C に加熱し、5 分間保持した後に熱間押出加工を施すことで直径 7mmφ および 11.5mmφ の 2 種類の丸棒素材を作製した. 前者の押出材からは、引張試験片 (直径 3mm, 標点間距離 10mm) を採取し、歪速度 $5.0 \times 10^{-4}/\text{s}$ にて常温での引張強度特性を評価した. 後者の素材からは、直径 10mmφ, 厚み 2mm の円盤状試験片を採取し、接触式電気抵抗測定装置 (GE インспекション・テクノロジー・ジャパン製 Autosigma 3000) による電気伝導度計測およびレーザーフラッシュ法を用いた熱伝導率測定を実施した (熱伝導率の測定方法に関する詳細は後述する). なお、比較として、遊星ボールミル (FRITSCH 製 P-5) を用いた従来の乾式混合法によって作製した CNT-純銅混合粉末も同様に SPS 焼結および熱間押出加工による緻密固化プロセスを経て丸棒素材を作製した. 混合過程において、CNT への機械的な損傷を抑制するため、回転数 150rpm, 混合処理時間 3 時間とした. また CNT 添加量は、混合粉末に対して重量基準で 0.2~1 mass% とした.

(2) 純銅板材表面への CNT 均一塗布と CNT/銅積層構造体の作製方法

ここでは、多層 CNT として昭和電工製 VGCF-S (直径~80nm, 長さ $10\mu\text{m}$ ~) を用いて上記と同様に両性イオン界面活性剤を含む 2 種類の CNT 分散水溶液 (濃度 2 mass%, 5 mass%) を作製した. 板状試料表面に CNT 分散水溶液を滴下後、その乾燥過程において水分の蒸発と共に CNT の凝集現象が生じ、また分散液の粘性の問題もあるため、銅板表面への CNT の均一塗布は困難である. そこで、本研究では、酸化物の生成自由エネルギー線図 (Ellingham diagram) [8] に基づき、銅 (Cu) の易酸化・還元反応を利用して銅板を酸化処理することで Fig.1 に示すような CuO/Cu₂O 複合酸化物系ナノウィスカー [9, 10] を表面に生成することを試みた.

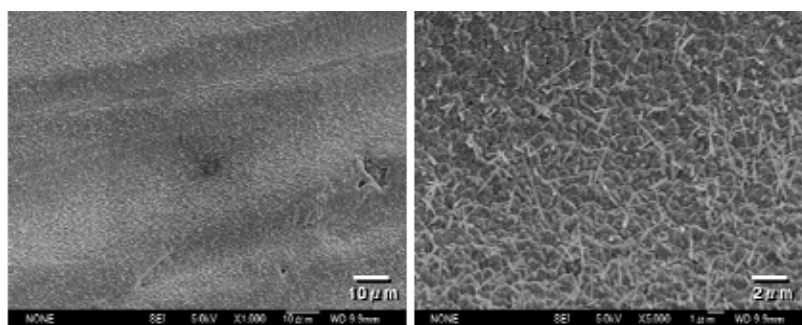


Fig.1 In-situ formation of CuO/Cu₂O nano-whiskers on copper plate via oxidation reaction ($350^{\circ}\text{C} \times 3.6\text{ks}$ in air).

例えば、マッフル炉内に純銅板をセットし、大気雰囲気下で 350°C にて 1 時間の熱処理を施したところ、直径 30~100nm, 長さ 2~5 μm 程度の針状酸化物 (ナノウィスカー) が均一に表面に形成した. このような銅板上に CNT 分散液を滴下すると、液の濡れ性が向上して均一な拡がりが確認された. またウィスカー間に CNT が保持されることで水分が蒸発した後に

でも, Fig.2 に見るように試料表面のウィスカー群の内部に CNT が単分散状態で存在している. そこで, Fig.3 の模式図に示すように CNT 被覆銅プレートを複数枚, 重ねた状態で SPS 装置を用いて真空雰囲気中で 950°C にて 1 時間の加熱・加圧 (30MPa) を施し, CNT/銅の積層構造体を作製した. 試料の外観写真の一例を同図内に示す. 銅板間には良好な結合状態を有しており, またその界面には厚み約 1~1.2 μm の CNT 層が存在している. なお, 銅板同士を真空雰囲気中で加熱・加圧接合する過程において, 上記の酸化物ウィスカーは還元分解することから接合性への影響はないものと考ええる.

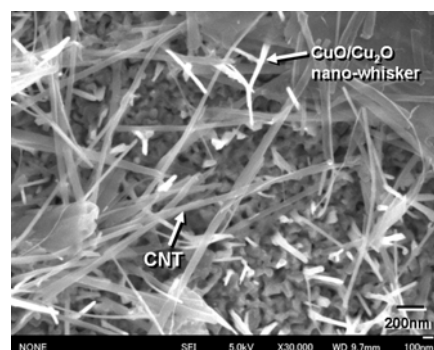


Fig.2 Un-bundled CNTs dispersed on copper plate with in-situ formed copper-oxide nano-whiskers.

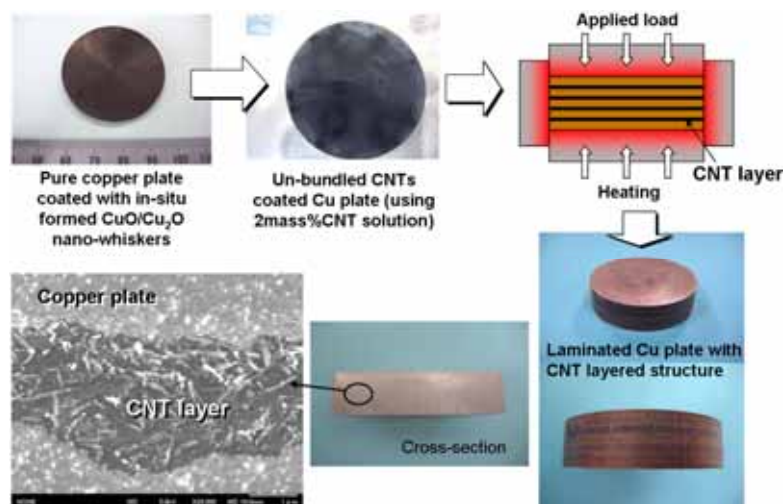


Fig.3 Fabrication of laminated Cu plate with un-bundled CNT layers and SEM observation of CNT layer at interface of jointed Cu plates.

(3) レーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定

熱伝導率測定用の試験片は, 直径 11.5mm ϕ の丸棒押出材から垂直 (軸) 方向に直径 10mm ϕ $\times$ 厚み 2mm の円盤状サンプルを機械加工により採取した. 本研究で用いたレーザーフラッシュ法は, 平板試料の表面を均一に光でパルス加熱し, 試料の厚み方向への熱の拡散を試料裏面温度の時間変化として観測する方法である. 熱伝導率測定にはアルバックテクノ株式会社製 Laser Flash thermal constant analyzer TC-7000 を使用した. 測定方法として先ず, 黒鉛スプレー (メカニカルカーボン工業製トヨカエース黒鉛系 GR-811) を用いて測定する CNT/銅積層試料表面に黒鉛を塗布する. その後, 測定面に熱電対を接着し, その対抗反対面にシリコングリスを塗布した受光板 (グラッシーカーボン) をつけた状態で比熱容量の測定を 5 回測定し, 平均値を算出する. 次に, 受光板を取り除いた状態で比熱容量の測定を 5 回行った. 最後に熱拡散率を 5 回測定し, その平均値を算出する. 予め測定しておいた同一素材から採取した試験片の密度: ρ (g/cm^3) と上記の熱拡散率: α (cm^2/sec) および比熱容量: C_p ($\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$) の平均値を用いて, 次式より CNT/銅積層体の熱伝導率を算出した.

$$\lambda \text{ (W/(m}\cdot\text{K))} = C_p \cdot \alpha \cdot \rho$$

λ :熱伝導率 (W/m.K), C_p :比熱容量 (kJ/kg.K), α :熱拡散率 (cm^2/s), ρ :密度 (g/cm^3)
 なお, 本実験で用いた純銅板材の熱物性値を本手法により測定した結果, 比熱容量 0.383 (kJ/kg.K), 熱拡散率 1.13 (cm^2/s)となり, 密度の測定値 8.96 (g/cm^3)を考慮すると, 熱伝導率 388 (W/m.K) が得られ, この結果は一般の無酸素純銅の値と一致している. したがって, 本手法による測定精度 (信頼性) は高いといえる.

3. 実験結果および考察

まず, 還元熱処理過程における銅粉末表面を覆う高分子皮膜の分解挙動を示差熱・熱重量同時測定装置 (Shimadzu, DTG-60) を用いて調査した. CNT 濃度 1%の水溶液と, CNT を含まない分散剤成分のみの水溶液を TG 測定用アルミナカップに充填し, 乾燥により水分を蒸発・除去した後に Ar ガス雰囲気中で常温から 1000°Cまで加熱した (昇温速度; 10°C/min). その際の重量変化に関する測定結果を Fig.4 に示す. いずれも 250°C付近から重量減少を示し, 約 440°Cで一定重量に達する. この結果は固形皮膜の熱分解に対応しており, 440°C以上で熱分解が完了することを示唆しており, 本実験条件である 600°C×1 時間の還元熱処理条件は適切といえる. また, 熱分解に伴い発生するガスは, 界面活性剤の主元素である C,H,O より構成されていることから, 固形皮膜の熱分解に対しては還元雰囲気での熱処理がより有効であると考えられる. 上記の結果を踏まえて, CNT を含まない水溶液中に銅粉末を浸漬し, 表面に界面活性剤の固形皮膜を形成した試料を対象に, Ar-20%H₂ 混合ガス雰囲気下での熱処理 (550°C×3.6ks) 前後における試料中の全炭素含有量を測定した. その結果, 熱処理前では全炭素量は 0.013mass%であったのに対して, 還元熱処理後では 0.003mass%にまで減少しており, 温度および雰囲気を管理することで界面活性剤の高分子皮膜をほぼ完全に熱分解できることを確認した. また, 還元熱分解処理前後での銅粉末表面の観察結果を Fig.5 に示す.

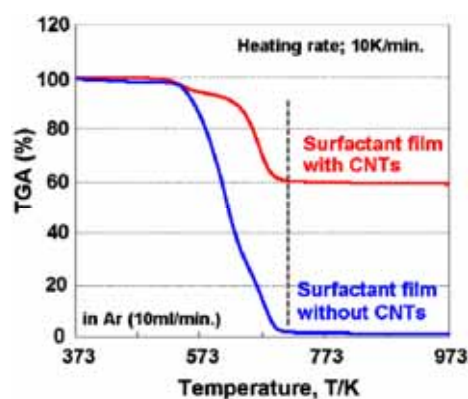


Fig.4 TG-analysis results of surfactant solid film with and without CNTs.

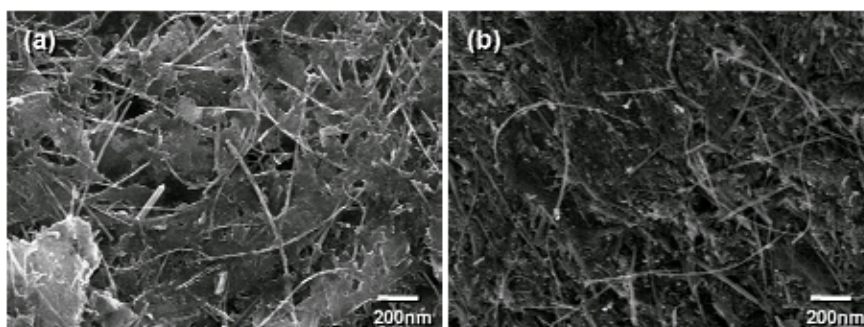


Fig.5 SEM observation of un-bundled CNTs coated Cu powder surface, as-air dried (a) and after reduction at 550°C×3.6ks in Ar-H₂ gas (b).

(a)に見るように CNT 水溶液に浸漬・乾燥後において、多層 CNT は粉末表面において凝集体を形成することなく単分散状態で存在し、同時に界面活性剤が固形皮膜として表面を被覆している様子が伺える。しかしながら、上述の還元熱処理後では、(b)に示すように高分子皮膜は熱分解により観察されず、またその後も CNT は単分散状態を維持しており、本プロセスによって目的とする単分散 CNT 被覆銅粉末が得られることを確認した。一方、熱処理前後での CNT について、ラマン分光分析を行ったところ、Ar-H₂還元雰囲気下で 600~800°C の温度範囲にて加熱保持した際、ラマンスペクトルにおいて CNT 特有の D-band, G-band, G'-band の各スペクトル強度比に顕著な変化は見られず、アモルファス化していないことから上記の熱処理が CNT の構造変化に及ぼす影響は少ないといえる。

次に、分散液を用いて作製した CNT 被覆純銅粉末に対し、焼結・熱間押出加工を施して得られた CNT/銅複合材の引張試験における応力-ひずみ(S-S)曲線の一例を Fig.6 に示す。CNT を含まない純銅粉末焼結押出材では、約 240MPa の引張強さを有しているのに対して CNT を被覆することで S-S 曲線に違いが見られる。1mass%および 2mass%濃度の CNT 分散液を用いた場合では、最大引張強さでは顕著な差異は見られないものの、0.2%耐力は CNT 被覆量が増加するに連れて増大している。特に、3mass%CNT 分散液では、いずれの強度も著しい増加を示した。これらの結果と、比較材である乾式混合法により作製した CNT/銅粉末焼結押出材の引張強度特性を整理した結果を Fig.7 に示す。なお、分散液を用いた湿式プロセスによる押出材中の CNT 含有量に関しては、各試料について炭素量分析を行い、そこに含まれる全炭素量を CNT 量とみなした。

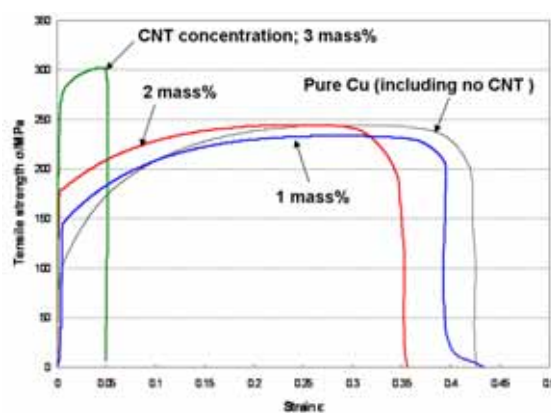


Fig.6 Stress-strain curves of un-bundled CNTs reinforced pure copper powder extruded composites in tensile test.

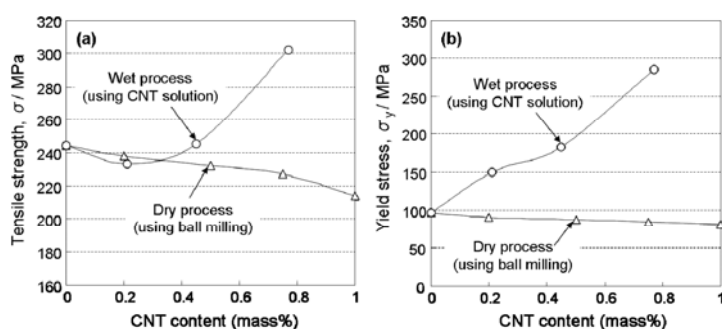


Fig.7 Dependence of TS and YS on CNT content of CNT/Cu composites via conventional dry mixing process and wet process using CNT dispersed surfactant solution.

(a)に見るように引張強さ(TS)において、ボールミルによる乾式混合法を利用した際には、CNT 添加量の増加に伴い、TS は徐々に低下するのに対して、分散液を用いた CNT/銅複合材は濃度 2mass%水溶液 (CNT 含有量 0.46mass%) および 3mass%水溶液 (同 0.77mass%) において TS の増加が確認された。組織観察の結果、いずれの試料においても素地を構成する銅の平均結晶粒径は 7.1~8.2 μm の範囲であり、Hall-Petch の経験式[11, 12]からも結晶粒径の違いがTS, YS 値に対して大きな影響を及ぼすことは少ない

と考えられる。したがって、上述したTS値の差はCNTの分散形態の違いに起因すると考えられる。一例として、引張試験片の破断面のSEM観察結果をFig.8に示す。(a)のCNT分散液(濃度 2mass%)を用いた場合には、単分散状態のCNTが均一に存在しているの

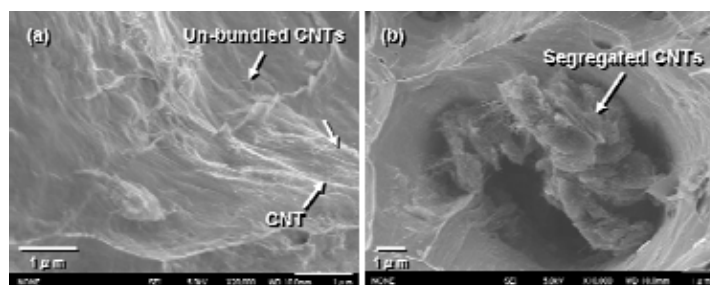


Fig.8 SEM observation of fractured surface of tensile test specimens via wet (a) and ball-milling process (b)

に対して、(b)に示す乾式混合法を適用した素材(CNT添加量 0.5mass%)では、3~5 μm程度のCNT凝集体の存在が確認され、これまでの研究で報告されているように、このような凝集体が材料欠陥となることで強度低下を誘発したといえる。一方、Fig.7(b)にはCNT含有量への0.2%耐力YSの依存性を示す。乾式混合法では、TSの場合と同様にCNT含有量と共にその値は低下する傾向にあるが、CNT分散液を用いた場合には著しい増加を示した。特に、CNT濃度が3mass%の分散液を用いた場合には、YSは286MPaに達しており、CNTを含まない場合の値(97MPa)に比べて2.95倍の増加が確認された。YS値の顕著な増加現象に関して以下に考察を加える。例えば、マグネシウム(Mg)のような粉末表面の酸化皮膜(MgO)が安定な場合には、CNT最表面の炭素原子が酸化皮膜中に拡散することで界面での結合性が向上し、その結果、引張耐力が増加する[13]。しかしながら、銅の場合には前述の通り、酸化物ナノウィスカーも含めて還元熱処理過程で分解するため、酸化銅皮膜を介した界面結合性の改善は期待できない。一方、炭素に対する溶融銅の高温濡れ性は良くないために[14]溶解製法により作製した黒鉛粒子分散銅合金では、その界面での応力集中により強度および延性の低下を誘発する。しかし、本研究の基本製法である固相焼結過程では、溶融現象を伴わないことからCNT/銅間での濡れ性が両者の界面整合性の低下に及ぼす影響は小さいものと考えられる。他方、銅素地中に埋め込まれた状態でCNTが存在する場合、引張荷重が付与された際に、その湾曲した幾何学的形状に起因して素地に対するCNTのアンカー効果が作用して銅素地の0.2%耐力は複合的に増加すると考えられる。なお、銅に対して極めて高い剛性を有するCNTの存在により、その変形過程で銅素地中に導入される多量のひずみによる加工硬化現象が生じたことも最大引張強さを増加させる要因の一つと考えられる。

CNT分散液による湿式製法およびボールミルによる乾式混合法を用いて作製した各CNT/銅複合材料の熱伝導率測定結果をFig.9に示す。乾式混合法によれば、CNT添加量の増加と共に熱伝導率は急激に低下しており、0.75mass%以上のCNT添加では約18W/m.Kにまで減少した。密度測定値を比較すると、0.5mass%CNT添

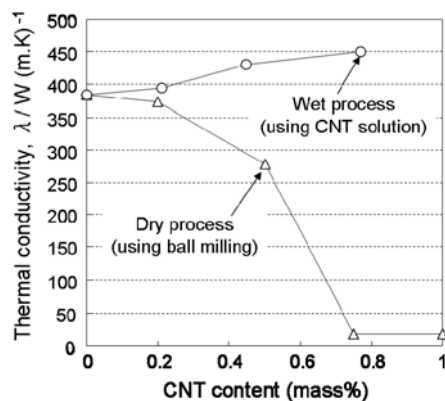


Fig.9 Dependence of thermal conductivity of CNT/Cu composites on CNT content

加材;8.84g/cm³, 0.75mass%添加材;7.61g/cm³と低下しており, これは Fig.8(b)の SEM 写真に示したように試料内部に存在する CNT 凝集体により銅粉末間の焼結現象が阻害され, その結果, 密度の低下が生じたと考えられる. ゆえに, レーザーフラッシュ法による測定値である熱拡散率も同様に $0.82 \sim 0.06 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ まで減少し, 熱伝導率が大幅に低減したといえる. 他方, CNT の単分散化が可能な製法である湿式プロセスを適用した場合, CNT 含有量に従い, 熱伝導率は徐々に増加する傾向を示した. 例えば, CNT を 0.77mass%含む場合の熱伝導率は, CNTを含まない原料銅粉末押出材の値と比較して67W/m.K (約17%) 増加した. 押出材の密度はいずれも 8.95~8.96 g/cm³とほぼ空隙のない完全緻密体が得られており, CNT 含有量の増加において比熱容量は大きく変化せず, 熱拡散率のみが増大することで試料の熱伝導率が向上した. Fig.5(a)に示したように CNT は単分散状態で銅素地中に存在するものの, 今回の CNT 含有量の範囲では, 熱伝導性の向上に有効なネットワーク構造を形成するには至っておらず, その結果, 上述のように17%程度の増加に留まったと考えられる.

次に, Fig.5 に示した CNT/銅板積層構造体の電気伝導度および熱伝導率の測定結果を Fig.10 に示す. ここでは積層試料中の CNT 層の数に対するそれぞれの物性値の依存性を整理しており, 図中の模式図に示すようにいずれも試料の CNT 積層方向 (径方向) での測定値である.

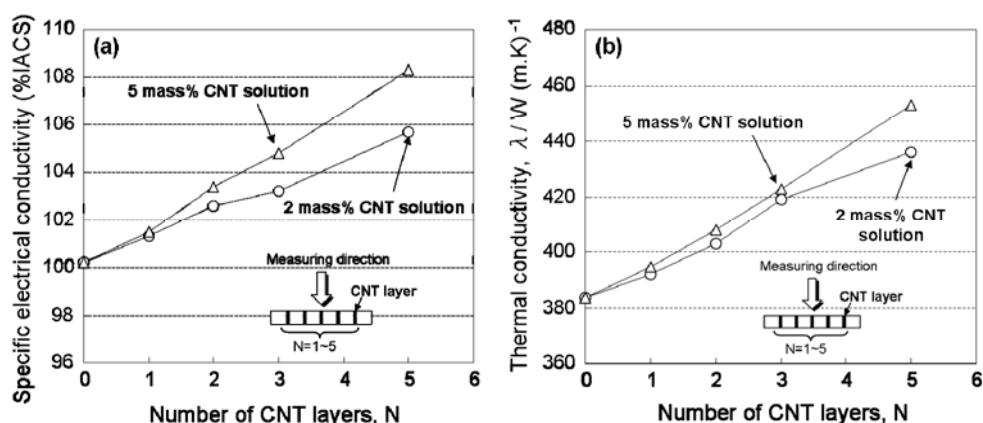


Fig.10 Electrical and thermal conductivity dependence on number of CNT layers of laminated CNT/Cu jointed materials.

上述の通り, CNT 分散液を利用することで銅板表面に単分散 CNT のネットワーク構造を形成することを目的としており, 本試料では CNT 被覆層が銅板間に層状に形成されていることを確認した. 上図に示すように CNT 層方向での電気抵抗率および熱伝導率はいずれも積層数の増加と共にほぼ直線的に増大しており, また CNT 分散液が高濃度になることで CNT 層厚さの増加による熱・電気伝導性の向上が確認され, 5mass%CNT 分散液を用いた場合に熱伝導率は最大で17%増加した.

4. 結論

カーボンナノチューブが有する優れた力学特性と熱・電気特性を銅に転写することで, 高機能性 CNT/銅複合材料を創製し, Thermal management の観点から素材の性能・機能を活

用した環境・エネルギー対応策を検討するための基礎的研究を行った。本研究で得られた知見を以下に記す。

(1) 界面活性剤を含む CNT 分散液を用いることで、水溶液中で単分散状態にある CNT を銅粉末表面に均一に塗布できることを検証した。このような CNT/銅粉末を焼結・押出固化することで得られた素材において、引張強さ・耐力といった力学特性は CNT 添加量に伴い、顕著に増大することを確認した。熱伝導性に関して、従来の乾式混合法によれば、CNT の凝集体の存在によって密度低下に伴う熱伝導率の減少が見られたが、CNT 分散液を用いることで CNT の単分散化による熱伝導率の向上が確認された。

(2) 銅板表面への CNT 分散液の均一塗布に際して、銅酸化物ナノウィスカー生成により水溶液との濡れ性を改善することで単分散 CNT の均一皮膜を銅板表面に形成できる。このような銅板を積層状態で結合し、結合体における熱・電気伝導性に及ぼす CNT 層の影響を調査した結果、積層数ならびに CNT 含有量の増加に伴い、これらの物性値は直線的に増加することを確認した。なお、今回の実験では、比較的大径の多層 CNT を用いたが、更なる熱・電気伝導性の向上に対しては、10nm を下回る細径の多層 CNT や単層 CNT の適用が有効であると考えられる。

謝辞

本研究は、JFE21 世紀財団技術研究助成による援助を受けて実施致しました。関係各位に深く謝意を申し上げます。

参考文献

- [1] 三原, 栗原, 大山, 鈴木: 古河電工時報, 第 107 号 (1999) 53-57.
- [2] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, et al., *Nature*, 389 (1997) 582-584.
- [3] J. Hone, M.C.Llaguno, N.M.Nemes, et al., *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 666-668.
- [4] T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, *Physical Review B*, 58 (1998) 13870-13873.
- [5] L. Y. Jiang, Y. Huang, H. Jiang, et al., *J. Mech. and Phys. of Solids*, 54 (2006) 2436-2452.
- [6] B. Fugetsu, W. Han, N. Endo, Y. Kamiya, and T. Okuhara, *Chemistry Letters*, 34 (2005) 1218-1219.
- [7] K. Kondoh, T. Threrujirapong, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu, *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 1077-1081.
- [8] H. J. T. Ellingham, *J. Soc. Chemistry and Industry*, 63 (1994) 125.
- [9] M. Komatsu and H. Mori, *J. Electron Microscopy* (2005) doi:10.1093/jmicro/dfi032
- [10] X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia, *Nano Letters*, 12 (2002) 1333-1338.
- [11] E.O. hall, *Proc. Phys. Soc.* 64B (1951) 747-753.
- [12] N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* 173 (1953) 25-28.
- [13] H. Kathrein, H. Gonska, and F. Freund, *Applied Physics A*, 30 (1983) 30-41.
- [14] F. Brossa, E. Franconi, and P. Schiller, *J. Nuclear Materials*, 191-194 (1992) 469-472.