

高濃度カーボンナノチューブ複合ポリイミド薄膜の機械的特性評価

藤井達也¹，大金健太²，鈴木庸久¹¹ 秋田県立大学システム科学技術学部機械工学科² 元 秋田県立大学大学院システム科学技術研究科機械知能システム学専攻 (現 セイコーエプソン(株))

近年、部品内蔵フレキシブル基板用の湿度モニタリング技術が提案されている。本研究では、高信頼性を有する湿度センサの素材開発を行うため、ポリイミド (PI) の前駆体であるポリアミック酸 (PAA) をカーボンナノチューブ (CNT) に被覆した PAA 被覆 CNT 粒子の製造技術を援用して高濃度 CNT 複合 PI 薄膜を作製し、その機械的特性を評価した。具体的には、PAA 被覆 CNT 粒子を溶媒中に分散した PAA/CNT 分散液を作製し、スピコート法で成膜した後に溶媒を揮発させることで薄膜化し、高濃度 CNT 複合 PI 薄膜を作製した。さらに、CNT 複合 PI 薄膜の引張試験を行い、機械的特性と CNT 濃度との関係を評価した。引張試験の結果、CNT 濃度が 0~20 wt% の試験片において延性領域を維持する結果となった。これは、本研究で作製した CNT 複合 PI 薄膜が良分散状態であることを示唆している。CNT 濃度の増加とともにヤング率が向上した一方、0.2%耐力は減少した。これらの結果は、強化材料である CNT と母材である PI 間のマトリックス界面の密着性に起因するものと考えられる。

キーワード：カーボンナノチューブ，ポリイミド，複合材料，スピコート，薄膜，機械的特性

電子機器の小型軽量化，高性能化，高信頼化を推進する有力な実装技術として，プリント配線板内部に電子部品(受動部品，能動部品，モジュール，MEMS 等)を埋め込み実装する部品内蔵基板が注目されている。部品内蔵基板をフレキシブルデバイスに適用する場合，繰り返しの引張・曲げ・ねじり変形によりフレキシブル配線板の接着層が剥離し，内蔵部品が動作不良を起こすリスクが高い。すなわち，部品内蔵フレキシブル基板の寿命や安定性は実装技術の信頼性に大きく依存される。

実装された電子部品の健全性を監視し，パッケージの破損を早期に発見することを目的として，高分子感湿材料を用いた湿度センサによるパッケージ内部の湿度モニタリング技術が提案され，これまでに吸湿性のポリイミド (PI) 薄膜を用いた湿度センサが開発されている。しかし，PI 薄膜を用いた抵抗型湿度センサは，湿度変化とともに電気抵抗が指数関数的に変化するため，相対湿度 30%以下において湿

度検出ができない。PI 薄膜にカーボンナノチューブ (CNT) を複合化することで，薄膜の抵抗が低下し，線形性が向上する研究例が報告されているものの，CNT は凝集性が非常に強く，樹脂中へのナノスケール分散は困難であり，高濃度の CNT を複合化した PI 薄膜を製造することは技術的ハードルが高い。

本研究では，レジソンド砥石の強度，耐熱性等を改善した高性能砥石を開発するため，PI 樹脂中へ高濃度かつ良分散状態の CNT を均一分散する技術を確立した(鈴木ら，2019，佐々木ら，2020)。この技術は PI の前駆体であるポリアミック酸 (PAA) を CNT に被覆した PAA 被覆 CNT 粒子を用い，反応成形法によって砥石を作製する技術である。本稿では，PAA 被覆 CNT 粒子の製造技術を援用して超高濃度の CNT 複合 PI 薄膜を作製し，独自開発した薄膜引張試験装置を用いて機械的特性を評価した。

薄膜引張試験装置

図 1 に、既存の薄膜引張試験装置の概略を示す。この装置は、駆動部、変位・荷重測定部、および試験片把持部から構成され、駆動部には PI 製 PZT アクチュエータ P-845.20V、変位測定部には新光電機製差動変位計 (LVDT) 1500-9KV、荷重測定部にはテック技販製微小荷重ロードセル TGRV08-2NB を用いている。なお、試験片把持部には安定した固定が可能なメカニカルチャック方式を採用している (Namazu et al., 2011)。試験装置は PZT アクチュエータの性能を最大限に発揮するため、変位増幅機構を有するアクチュエータケースを設けている。この機構の形状寸法を最適化することにより、一方向に伸張するアクチュエータの駆動軸と発生力を変更・分割し、試験片把持部の双方向駆動を実現している。

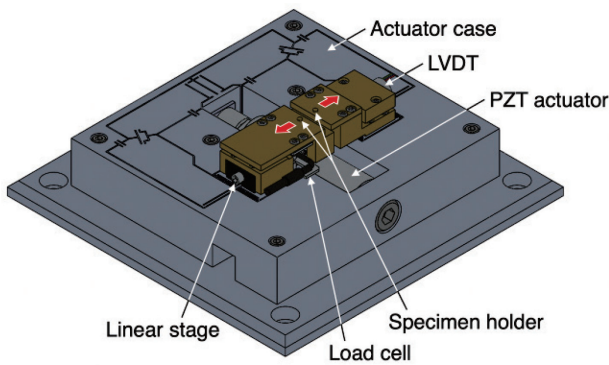


図 1 薄膜引張試験装置

図 2 に、引張試験システムの構成を示す。PC 内の DA ボードから PZT アンプを介して PZT アクチュエータに電圧を印加することにより、試験片の軸方向に引張ストロークを発生させる。引張変位と荷重は、LVDT ならびにロードセルアンプからの出力電圧を PC 内の AD ボードで取得することにより測定する。今回は、試験片平行部のみの変位を直接測定するため、画像計測による標点位置計測システムを新たに開発した (土屋と船橋, 2003, Freeman et al., 1998)。薄膜試験片のポアソン比測定においては、試験片長手方向の変位に加えて、幅方向または厚み方向の微小変位を計測する必要がある。本研究では、図 3 に示すように引張試験中の試験片画像を CCD カメラ

で取得し、画像処理によって試験片上の標点変位を計測する。試験片平行部の 4 カ所にゲージマークを設けることにより、試験片の縦ひずみと横ひずみを同時に計測し、計測されたひずみからヤング率とポアソン比を定量評価する。

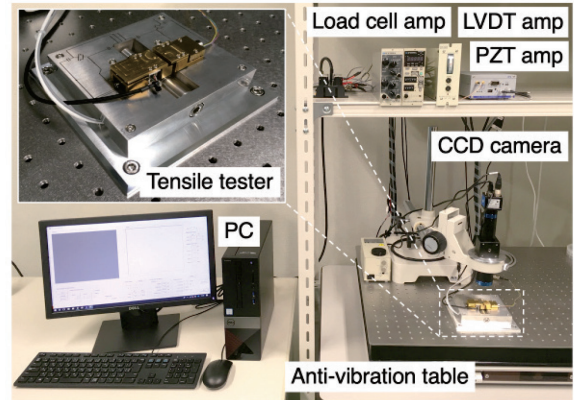


図 2 引張試験システム

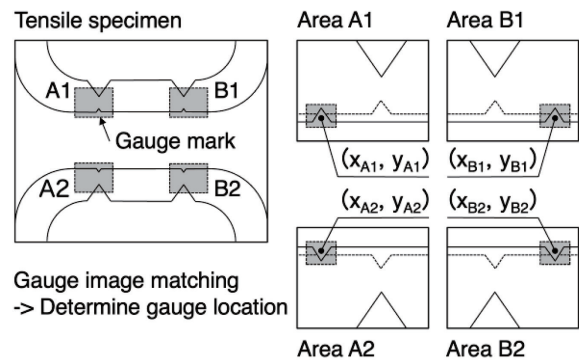


図 3 標点位置計測方法

高濃度 CNT 複合 PI 薄膜の機械的特性評価

複合薄膜の作製

図 4 に、PAA 被覆 CNT 粒子作製の概略を示す。再沈殿法は、界面活性剤等の分散剤を使用せず、目的とする有機材料を良溶媒に溶かした溶液を貧溶媒に滴下して粒子を作製する方法である。本研究では、表 1 に示す原材料を PAA に対する CNT の割合が 30 wt% となるように混合し、hielscher 製超音波ホモジナイザ UP400S を用いて出力 70%、処理時間 1 min 攪拌することで混合溶液を作製した。混合溶液を貧溶媒である IPA 中へ滴下し、溶媒である NMP を除

去した後，吸引濾過と常温乾燥させることにより PAA 被覆 CNT 粒子を得た。

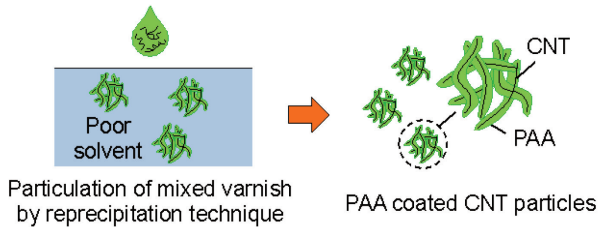


図4 PAA 被覆 CNT 粒子の作製

表1 PAA 被覆 CNT 粒子の原材料

PAA/NMP solution	U-Varnish-A, Ube Industries, Ltd.
CNT/NMP dispersions	ORGACYL™ NMP0502, Nanocyl
Solvent	NMP, Kishida Chemical Co.,Ltd.

図5に，PAA/CNT 分散液の作製と薄膜化の概略を示す。ふるいを用いて 53 μm 以下の PAA 被覆 CNT 粒子を選定した。PAA/NMP 溶液に PAA に対する CNT の質量比が 0, 5, 10, 20 wt%となるように混合し，hielscher 製超音波ホモジナイザ UP200St を用いて出力 70%，処理時間 24 min 攪拌することで PAA/CNT 分散液を作製した。その後，スピコート法にて PAA/CNT 分散液を塗布し，温度を段階的に上昇（最大 350 °C，10 min）させ，溶媒を揮発させることにより薄膜化した。

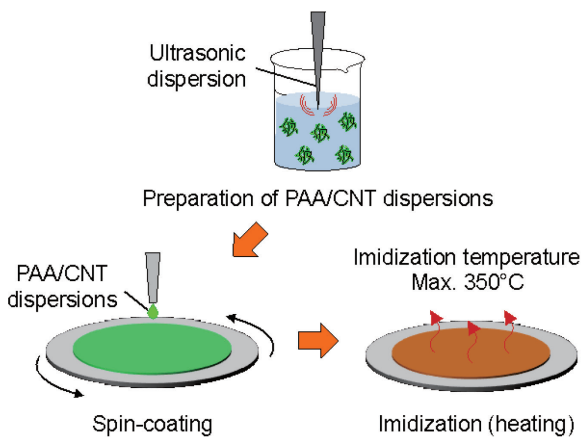


図5 PAA/CNT 分散液の作製と薄膜化

薄膜引張試験片の作製

図6に，CNT 複合 PI 薄膜引張試験片の作製工程を示す。試験片は DRIE 加工等の半導体加工技術を用いて作製した。試験片作製のための供試材料には，300 nm 厚さの SiO₂ 層を有する Si ウェハを用いた。本研究では，CNT 複合 PI 薄膜と Si ウェハとの密着性を向上させるため，Si ウェハ上に信越化学工業製シランカップリング剤 KBE-903 を塗布した後，CNT/PI 複合薄膜を成膜した。試験片は評価対象の薄膜材料と支持基板との積層構造であり，評価部の薄膜のみが自立している。薄膜試験片部は2つのチャック穴の中央に配置されており，この穴に薄膜引張試験装置の試験片把持部にある突起を引っ掛けて薄膜部に引張負荷を与える。

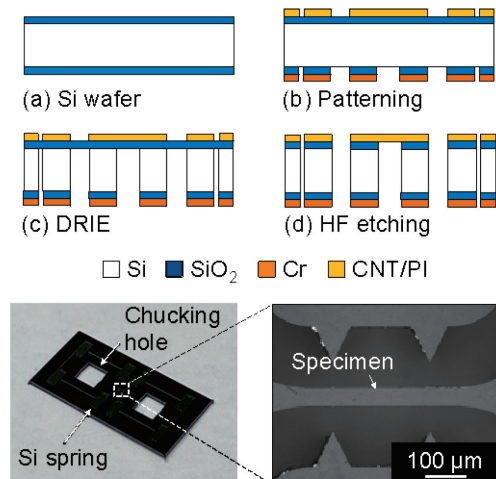


図6 CNT 複合 PI 薄膜引張試験片の作製工程と作製結果

機械的特性評価と考察

本研究では，画像計測システムを付加した薄膜引張試験装置を用いて，チャック間距離 6.5 mm，引張速度 0.5 μm/s，初期荷重 0 N で引張試験を実施した。予備実験として，スピコートにより作製した PI 薄膜における機械的特性の異方性を評価するため，ウェハ面内から 2 カ所の引張試験片（試験片平行部がウェハ半径方向に対して平行，垂直）を選択し，引張試験を実施した。図7に，引張試験により得られた PI 薄膜（平行方向）の応力-ひずみ線図の一例を示す。図中の黒プロットは，CCD カメラを用いた画像計測から求めた試験片平行部の縦ひずみと引張

応力との関係を表している。画像計測により求めた PI 薄膜のヤング率は 3.6 GPa であり、白プロットで示す横ひずみと黒プロットの縦ひずみから算出した PI 薄膜のポアソン比は 0.29 であった。これらの値は、PI 薄膜の文献値と良く一致しており、本研究で開発した引張試験技術は、薄膜材料の機械的特性評価に有効であると言える (So, Cho, & Sahoo, 2007)。なお、PI 薄膜 (垂直方向) のヤング率とポアソン比はそれぞれ 3.7 GPa, 0.30 となり、ウェハ面内における PI 薄膜の機械的特性は均一と考えられる。

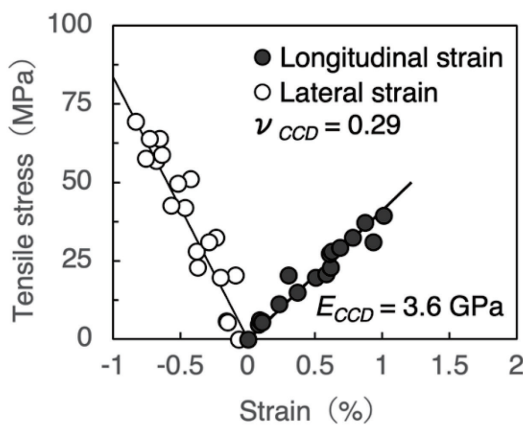


図7 PI 薄膜 (平行方向) の応力-ひずみ線図

図 8 に、50 μm 幅の 4 種類の CNT 複合 PI 薄膜試験片 (0~20 wt%) の応力-ひずみ線図の代表例を示す。本研究では、大気中、常温下で試験装置の最大引張変位に至るまで引張負荷を付与した。4 種類の試験片は CNT 濃度に関係なくすべて延性領域を維持する結果となった。これは、PI 薄膜中の CNT が良分散状態であることを示唆している。図 9 に、CNT 濃度とヤング率との関係を示す。ヤング率は、応力-ひずみ線図で得られたひずみの 0.05~0.5% の範囲を弾性域として算出した。0~20 wt% の平均ヤング率はそれぞれ、3.7, 3.9, 4.0, 4.2 GPa であり、CNT 濃度の増加とともにヤング率が向上していることがわかる。本研究では、母材である PI 薄膜に対して最大 1.13 倍のヤング率を得た。図 10 に、CNT 濃度と 0.2% 耐力との関係を示す。0~20 wt% の 0.2% 耐力の平均値はそれぞれ、86.6, 64.7, 61.0, 41.8 MPa であり、CNT 濃度の増加とともに 0.2% 耐力が減少していることがわかる。これは、CNT 濃度の増加と

ともに、強化材料である CNT と母材である PI 間のマトリックス界面で剥離が生じやすくなり、試験片強度が低下したことが挙げられる。さらに、CNT 濃度の増加に伴い、試験片表面の表面粗さが粗くなっており、降伏点の低下に影響を及ぼしていると考えられる。

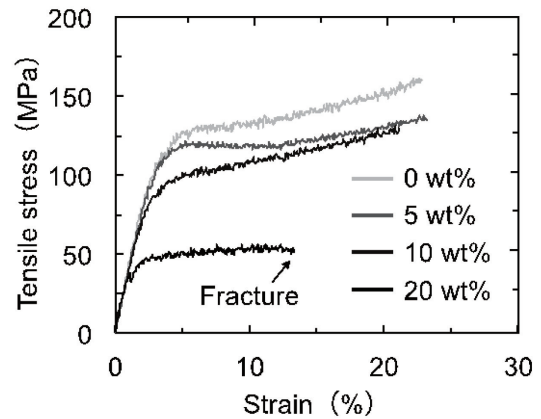


図8 CNT 複合 PI 薄膜の応力-ひずみ線図

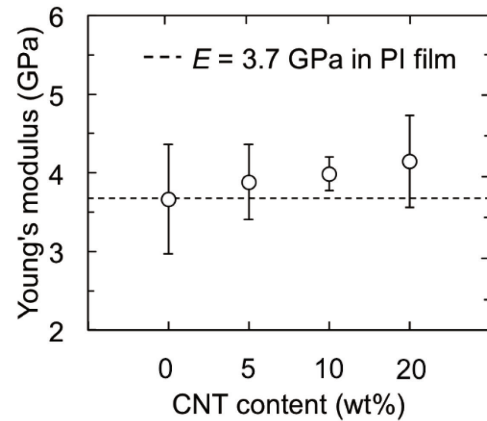


図9 CNT 濃度とヤング率との関係

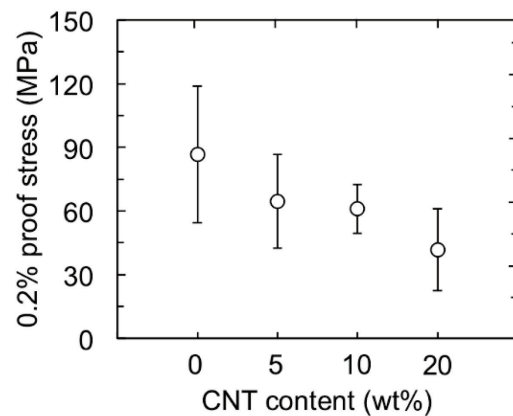


図10 CNT 濃度と 0.2%耐力との関係

結言

本研究では、PAA を CNT に被覆した PAA 被覆 CNT 粒子の製造技術を援用して、高濃度 CNT 複合 PI 薄膜を作製した。CNT 複合 PI 薄膜を評価部とする試験片を作製して引張試験を行った結果、CNT 濃度が 0~20 wt% の試験片において延性領域を維持する結果となった。これは、本研究で作製した CNT 複合 PI 薄膜が良分散状態であることを示唆している。CNT 濃度の増加とともにヤング率が向上した一方、0.2%耐力は減少した。これらの結果は、強化材料である CNT と母材である PI 間のマトリックス界面の密着性に起因するものと考えられる。

文献

佐々木正太, 鈴木庸久, 藤井達也, 野村光由 (2020).

「高濃度カーボンナノチューブ複合ポリアイミド樹脂を用いたレジンボンド砥石の機械的特性」『砥粒加工学会学術講演会論文集』D23.

土屋智由, 船橋博文 (2003). 「薄膜引張試験による多結晶シリコン膜のヤング率測定」『電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)』123 (12), 577-582.

鈴木庸久, 泉妻孝迪, 大津加慎教 (2019). 「樹脂被覆カーボンナノチューブ」特開 2019-178027.

Freeman, D. M., Aranyosi, A. J., Gordon, M. J., & Hong, S. S. (1988). Multidimensional Motion Analysis of MEMS using Computer Microvision. *Technical Digest of Solid-State Sensors and Actuators Workshop*, 150-155 (8 pages).

Namazu, T., Nagai, Y., Naka, N., Araki, N., & Inoue, S. (2011). Design and development of a biaxial tensile test device for a thin film specimen. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 134(1), 011009 (8 pages).

So, H. H., Cho, J. W., & Sahoo, N. G. (2007). Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *European Polymer Journal*, 43(9), 3750-3756.

〔 令和 3 年 7 月 30 日受付
令和 3 年 9 月 1 日受理 〕

Mechanical Characterization of High-Concentration Carbon Nanotube/Polyimide Composite Thin Films

Tatsuya Fujii¹, Kenta Ogane², Tsunehisa Suzuki¹

¹ Department of Mechanical Engineering, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University

² Former student of Course of Machine Intelligence and Systems Engineering, Graduate School of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University (Presently at Seiko Epson Corporation)

Recently, using a humidity monitoring technique was proposed for flexible substrates with built-in components. In this study, high-concentration carbon nanotube/polyimide (CNT/PI) composite thin films were prepared using the fabrication technique of PI precursor polyamic acid (PAA)-coated CNT particles, and their mechanical properties were evaluated to develop materials for highly reliable humidity sensors. To manufacture ultrahigh-concentration CNT/PI composite thin films, PAA/CNT dispersions in which PAA-coated CNT particles were dispersed in a solvent were prepared through a spin-coating procedure and then the solvent was volatilized. Tensile tests were also performed on the 0–20 wt% CNT/PI composite thin films to determine the link between the mechanical properties and amount of CNT applied. Tensile testing revealed that the ductile zone of the material with a CNT content of 0 to 20 wt% was preserved. This indicates that the CNT composite PI thin film created in this study is well distributed.

Keywords: Carbon nanotube, Polyimide, Composite material, Spin coating, Thin film, Mechanical property