

技術紹介

高配向カーボンナノチューブを用いた導電性フッ素樹脂の作製技術

Preparation of Conductive Fluorinated Plastics
using Vertically Aligned Carbon Nanotubes

矢嶋 尊*

YAJIMA Takeru

古月 文志***

FUGETU Bunshi

坂井 徹**

SAKAI Toru

安部 敏行*

ABE Toshiyuki

三好 健太郎*

MIYOSHI Kentaro

1. はじめに

カーボンナノチューブ(以下, CNT)は、六員環が円筒状に規則正しく並んだ構造を持ち、ダイヤモンドと同等の強度、高電流密度(銅の1,000倍)、高熱伝導率(銅の10倍)など従来の素材が持たない優れた特長を持つ。そのため、機能性材料として、電池・自動車・光学機器などへの用途が期待されている¹⁾。

当社は、JST 大阪府地域型結集事業に参画し、基板上に垂直配向したCNT(以下、「高配向CNT」)の大量合成技術の開発を行ってきた。高配向CNT(図1)は気相合成法で製造したCNT(繊維長;数 μm)に対し、繊維長(100~150 μm)が長く、かつ、配向している特徴から、導電性フィラーとして用いた場合、気相合成法で製造したCNTに比べて添加濃度を下げられる。

半導体などの分野では、樹脂の帯電防止・静電除去を目的とした場合、体積抵抗率 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性能が求められており、フィラーの添加濃度は少ないほど望ましい(市販品はCNT添加濃度1~3%(weight))。

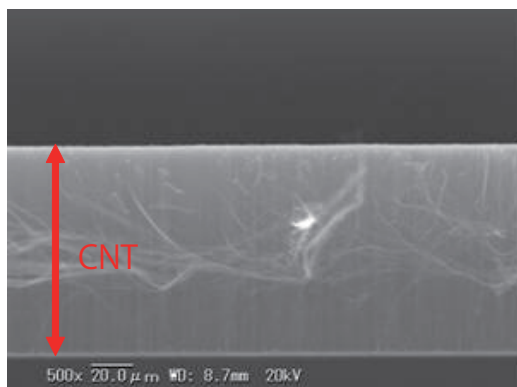


図1 高配向CNT

* 開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 材料研究室

** 開発・エンジニアリング本部ガスアブ戦略統括プロジェクト

*** 北海道大学 教授

本報では、導電性フィラーに高配向CNTを用い、超臨界炭酸法を利用した導電性フッ素樹脂の作製技術について紹介する。

2. 高配向CNTの分散技術

導電性フッ素樹脂作製の際、CNTを溶媒中に分散させた分散液を用いる。

CNTは、凝集力が非常に強く、CNT単独では溶媒中に分散させることが困難であるため分散剤を用いる。そこで、北海道大学の古月教授に、両性イオン界面活性剤(分散剤)を用いた分散性の優れた高配向CNT分散液を作製して頂いた。本高配向CNT分散液は、静電反発を利用することで、CNTを分散させている。

3. 導電性フッ素樹脂作製用高配向CNT分散液

北海道大学製高配向CNT分散液は、水系の分散液であるため、フッ素樹脂との親和性が非常に悪い。そこで、本高配向CNT分散液を有機溶剤で希釈することで、分散性を維持したまま有機系に転換し、フッ素樹脂との親和性を改善した。

4. 超臨界炭酸法

超臨界炭酸法のフローを図2に示す。

本手法は、フッ素樹脂・高配向CNT分散液・有機溶剤が入った耐圧容器に、炭酸を供給し超臨界炭酸雰囲気中でフッ素樹脂を膨潤させ、CNTを導電性フィラーとしてフッ素樹脂原料の表面に固着させる技術である。

フッ素樹脂の表面にのみCNTを固着させるため、圧縮成形した場合、低い添加濃度で導電性が得られやすく、繊維長が長い高配向CNTを用いると、さらに低い添加濃度で導電性を付与できる。

また、炭酸には樹脂の膨潤に加えて、高配向CNT

に付着した分散剤（導電性を阻害する）を洗い流す効果もある。

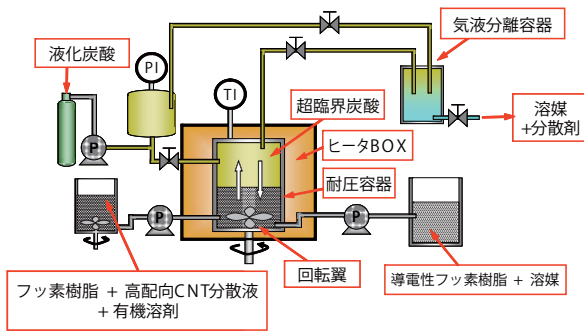


図2 超臨界炭酸法のフロー

5. 分散剤除去及び高配向 CNT 固着プロセス

フッ素樹脂への固着メカニズムを図3に示す。

高配向 CNT・分散剤・フッ素樹脂が均一に分散しているところ（図3中（A））に炭酸を供給すると、CNT に付着していた分散剤が洗い流され、高い CNT 分散状態を維持したまま（B）、CNT がフッ素樹脂表面に均一に付着する。

フッ素樹脂は、超臨界炭酸雰囲気であるため膨潤しており、付着した CNT はフッ素樹脂表面に固定化（固着）されていく（C）。そのため、樹脂を熔融・混練しないフリーベキング法で導電性フッ素樹脂を成形すると、少ない添加濃度で導電性を得ることができる。

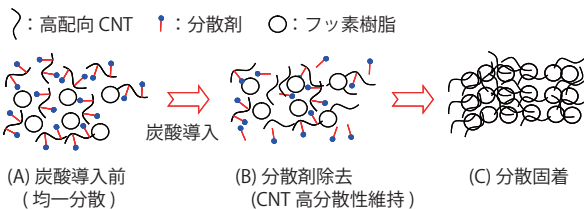


図3 フッ素樹脂への CNT 固着メカニズム

6. 高配向 CNT 添加濃度に対する導電性能

超臨界炭酸法を用い、高配向 CNT 添加濃度が 0.075, 0.05, 0.025, 0.01 % (weight) の導電性フッ素樹脂を作製した。

作製した樹脂をそれぞれフリーベキング法で成形体を作製し、体積抵抗率を測定した。その結果を図4に示す。図4に示すように、高配向 CNT 添加濃度が 0.02 ~ 0.05 % (weight) で帯電防止・静電除去レベルである体積抵抗率 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性能が得られ、市販の CNT 入り導電性樹脂 (1 ~ 3 % (weight))

にて体積抵抗率が $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ に対し、1/100 程度のフィラー添加濃度で同等の性能を達成することができる。

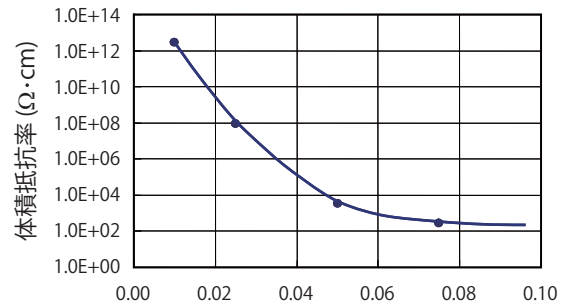


図4 高配向 CNT 添加濃度に対する体積抵抗率

7. 応用

超臨界炭酸法を用いて作製した導電性フッ素樹脂 (CNT 添加濃度 0.05 % (weight)) を用いて、成形体を作製し、削り出すことで導電性 IC トレイ (図5) を作製した。

作製した IC トレイは、いずれの箇所でも安定して $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの体積抵抗率を示した。

これより、フッ素樹脂粒子に CNT が均一に固着されていることが窺えた。



図5 導電性 IC トレイ (試作品)

8. まとめ

導電性フッ素樹脂の作製において、高配向 CNT の繊維長の長さを活かし、超臨界炭酸法技術を利用することで、気相合成法で製造した CNT と差別化することができた。

今後は、導電性フッ素樹脂製造実証装置の仕様決定を進めながら、樹脂メーカーなどとの共同開発を目指す。

参考文献

1) 株式会社富士ケミラ総研. 2011年 微粉体市場の現状と将来, 2011, 305p.