

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14628

研究課題名（和文）超高濃度CNT複合PI薄膜を用いたフレキシブル基板対応型湿度センサの創出

研究課題名（英文）Creation of flexible substrate-compatible humidity sensor using ultra-high concentration CNT/PI composite thin films

研究代表者

藤井 達也（FUJII, Tatsuya）

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号：10780489

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高信頼性湿度センサの素材開発を目的として、PAA被覆CNT粒子の製造技術を援用して超高濃度CNT複合PI薄膜を作製し、その機械的特性を評価した。PAA被覆CNT粒子を溶媒中に分散させたPAA/CNT分散液を作製し、スピン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、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含有量との関係性を評価した。引張試験の結果、CNT含有量が0-20wt%の試験片において延性領域が維持されていることがわかった。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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案するPAA被覆CNT粒子を用いたCNT複合PI薄膜の製造技術は、PI薄膜中に20wt%以上のCNTを良分散状態で複合化することが可能である。超高濃度・良分散状態のCNT複合PI薄膜は極めて優れた特性が得られることが期待され、必ずや次世代センサ開発に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, ultra-high concentration CNT/PI composite thin films were prepared using the fabrication technique of PAA-coated CNT particles, and their mechanical properties were evaluated to develop materials for highly reliable humidity sensors. PAA/CNT dispersions were prepared by dispersing PAA-coated CNT particles in a solvent and deposited by the spin-coating method, followed by volatilizing the solvent to produce CNT/PI composite thin films. Tensile tests were also performed on CNT/PI composite thin films to determine the relation 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/PI composite thin film created in this study is well distributed.

研究分野：工学

キーワード：PAA被覆CNT スピンコート 熱イミド化 CNT/PI複合材料 薄膜引張試験 湿度センサ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

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: Micro Electro Mechanical Systems等)を埋め込み実装する部品内蔵基板が注目されている。内蔵部品の薄片化によりフレキシブルプリント配線板への部品内蔵も可能となっており、基板の特徴(薄型、可撓性)を活かしたアプリケーションの開発、並びにウェアラブル機器、医療・ヘルスケア機器への応用が期待されている。一方、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(パッケージ)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薄膜を用いた抵抗変化型湿度センサは、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値が低下し、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に困難である。さらに、高濃度CNT複合PI薄膜の電気機械的特性と湿度応答性を評価した例は皆無であり、部品内蔵フレキシブル基板用の湿度モニタリング技術を確立するためには、CNT複合PI薄膜の電気機械的特性と湿度との関係を定量的に評価し、フレキシブル基板対応型の湿度センサを開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、PIの前駆体であるポリアミク酸(PAA)をCNTに被覆したPAA被覆CNT粒子の製造技術を援用して超高濃度CNT複合PI薄膜材料を創製し、その電気機械的特性と湿度応答性を評価することで、フレキシブル基板対応型の高信頼湿度センサを開発することである。PAA被覆CNT粒子の製造技術は本研究室の鈴木(秋田県立大学)の特許技術であり、20wt%以上の高濃度CNTを含有したPAA被覆CNT粒子を製造できる唯一無二の技術である。粒子内部までCNTが均一分散したPAA被覆CNT粒子を用いて分散液を作製し、それを薄膜化できれば、超高濃度かつ良分散状態のCNT複合PI薄膜を創製できる。また、薄膜引張試験装置は申請者が独自開発した試験装置であり、数 μm 厚さの薄膜試験片の機械的特性を正確に実測でき、これまでに単結晶Si薄膜やTi系硬質膜、Niめっき被膜などの機械信頼性評価を実施してきた。恒温恒湿槽を用いた環境試験により得られた知見を設計に反映することで、フレキシブル基板対応型の高信頼湿度センサを開発することができる。さらに、超高濃度・良分散状態のCNT複合PI薄膜はCNTの有する機械的、電気的、熱的特性とPIの有する機械的、熱的、化学的特性の相乗効果により極めて優れた特性が得られることが期待でき、IoT技術に必須となる次世代の超小型センサ(非接触疾病検出センサ、精密五感センサ等)の機能性材料としても期待できる。

3. 研究の方法

まず、PAA被覆CNT粒子の製造技術を援用し、PI樹脂に超高濃度のCNTを複合化した機能性薄膜を創製する。再沈殿法により作製したPAA被覆CNT粒子を溶媒中に分散させた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て薄膜化する。粒子内部までCNTが均一に分散したPAA被覆CNT粒子を用いることで、CNTの凝集を抑制し、良分散状態を維持することが期待できる。異なるCNT含有量でPAA被覆CNT粒子を作製し、それを薄膜化することで所望のCNT含有量を有する複合薄膜を作製する。PAA/CNT分散液に対して、紫外可視分光法(UV-Vis)で分散液の吸光度や透過率を測定し、分散液中のCNT濃度を正確に算出する。ゼータ電位計を用いた粒子径分布測定により分散液の分散状態を評価する。薄膜化したCNT複合PI薄膜の分散性評価は透過型電子顕微鏡(TEM)観察により行う。

次に、CNT複合PI薄膜の加工条件(エッチング等)の最適化を行い、薄膜引張試験片を作製する。薄膜引張試験は、独自開発した薄膜引張試験装置により行う。引張試験中の薄膜材料の電気的特性を4端子抵抗測定にて同時計測できる実験システムを構築し、恒温恒湿槽内で引張試験を行うことで、CNT複合PI薄膜の電気機械的特性と湿度との関係を実験的に評価する。引張試験装置の試験片把持治具上に電気特性評価用電極を組み込むことで、薄膜試験片を設置して引張試験を行うだけで電気的特性を同時計測できる仕様とする。CNT複合PI薄膜の機械的特性、電気的特性、湿度応答性を総合的に評価し、フレキシブル基板対応型湿度センサに最適な薄膜製造条件を特定する。

上記一連の実験で得られた結果をもとに、フレキシブル基板対応型の抵抗変化型湿度センサを新たに開発する。超高濃度のCNT複合化により、湿度変化にともなう電気抵抗変化の応答性、

線型性を改善し、湿度の検出範囲を飛躍的に向上した湿度センサを実現する。湿度センサの開発のみならず、超高濃度 CNT 複合 PI 薄膜の応用先を検討し、次世代の超小型センサ・デバイス開発に技術展開することで、IoT 社会の実現に貢献する。

4. 研究成果

(1) 超高濃度 CNT 複合 PI 薄膜の作製

超高濃度 CNT 複合 PI 薄膜の製造方法を提案した (図 1)。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、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、超音波ホモジナイザを用いて出力 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、常温乾燥させることで PAA 被覆 CNT 粒子を得た。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 0~20 wt% となるように混合し、超音波ホモジナイザを用いて出力 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 分散液を塗布した後、温度を段階的に上昇 (最大 350°C、10 min) させ、溶媒を揮発 (熱イミド化) させることで薄膜化した。PAA/CNT 分散液の顕微鏡観察と粒度分布測定、および CNT 複合 PI 薄膜の TEM 観察を行った結果、CNT 濃度によらず CNT 分散状態が良好であることがわかった。粒子内部まで CNT が均一に分散した PAA 被覆 CNT 粒子を用いることで、CNT の再凝集を抑制し、良分散状態を維持しながら 20 wt% もの CNT を複合化させることに成功した。

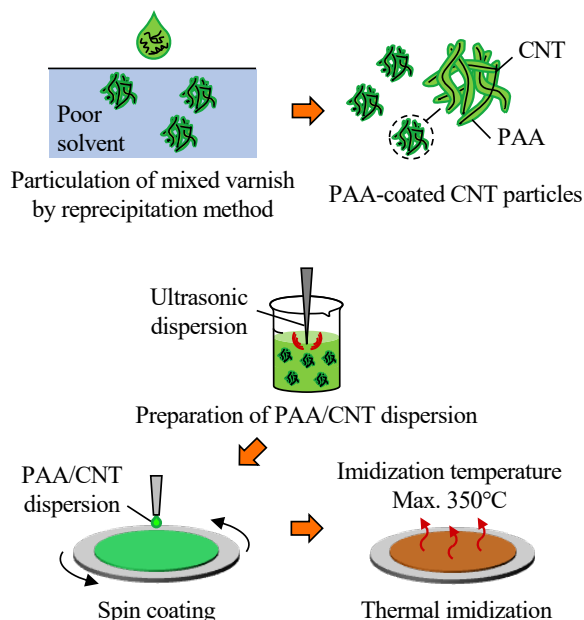


図 1 超高濃度 CNT 複合 PI 薄膜の製造方法

(2) 超高濃度 CNT 複合 PI 薄膜の機械的特性評価

本研究では、独自開発した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 $\mu\text{m/s}$ 、初期荷重 0 N で引張試験を実施した (図 2)。試験装置は駆動部、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 PZT アクチュエータ、変位測定部には差動変位計 (LVDT)、荷重測定部には微小荷重ロードセルを用いた。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。50 μm 幅の 4 種類の CNT 複合 PI 薄膜試験片 (0~20 wt%) の応力-ひずみ線図において、CNT 含有量に関係なく延性領域をすべて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。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 3.7~4.2 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った。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。0~20 wt% の 0.2% 耐力の平均値は 86.6~41.8 MPa であり、CNT 含有量の増加とともに 0.2% 耐力が減少していることがわかった (図 3)。

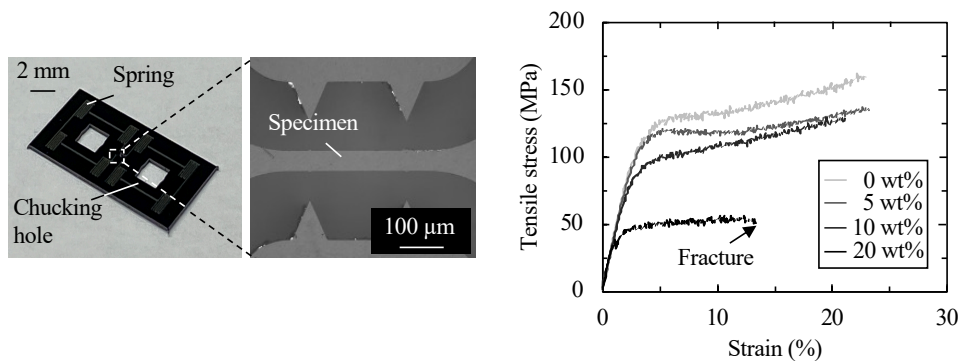


図 2 超高濃度 CNT 複合 PI 薄膜の引張試験片と応力-ひずみ線図の代表例

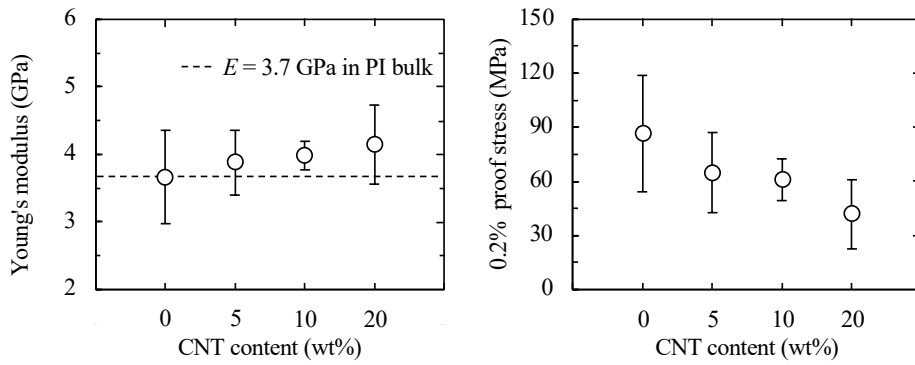


図3 CNT含有率とヤング率、および0.2%耐力との関係

(3) 超高濃度CNT複合PI薄膜を用いた抵抗変化型湿度センサ

半導体加工により超高濃度CNT複合PI薄膜を感湿膜とする抵抗変化型湿度センサを試作した(図4)。湿度センサの湿度応答性を評価するため、小型環境試験器を用い、湿度を40~95%RHの範囲で変化させてインピーダンス変化率を評価した。湿度センサのインピーダンス変化率と電極形状、およびCNT含有量との関係を評価した(図5)。インピーダンス変化率と電極形状には相関は見られず、CNT含有量に大きく影響を受けることがわかった。CNT含有量の増加によりセンサ感度の向上が見られ、素子No.7(電極幅60 μ m、電極間隔60 μ m、電極数32本)かつCNT含有量10wt%の湿度センサにおいて最大のインピーダンス変化率(約72%)が得られた。今後、感湿膜の薄膜化や電極の厚膜化により感湿膜表面と電極表面との間隔を薄くすることで、センサ感度の向上が見込まれる。さらに、本研究で使用したPI樹脂は分子構造の異なる他のPI樹脂と比べて吸湿性が低いことが知られており、PI樹脂の変更もセンサ感度の向上に寄与する可能性がある。

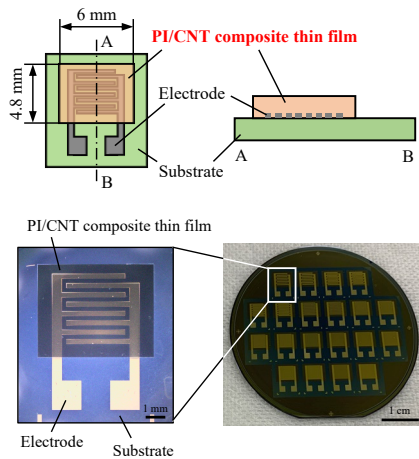


図4 CNT複合PI薄膜製湿度センサ

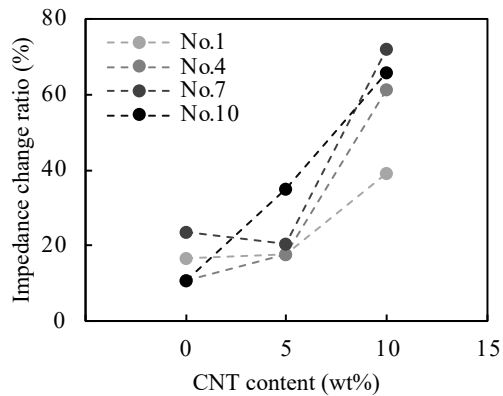


図5 CNT含有量とインピーダンス変化率との関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 藤井達也、大金健太、鈴木庸久	4. 巻 9
2. 論文標題 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	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 秋田県立大学ウェブジャーナルA	6. 最初と最後の頁 133-138
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大金健太、藤井達也、鈴木庸久、野村光由
2. 発表標題 超高濃度カーボンナノチューブ複合ポリイミド薄膜の作製と機械的特性評価
3. 学会等名 第11回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井達也、鈴木庸久
2. 発表標題 秋田県立大学先端加工技術研究室（研究公開パネル展示）
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 滝田雅章、鈴木庸久、藤井達也
2. 発表標題 カーボンナノチューブ複合ポリイミド薄膜を用いた抵抗変化型湿度センサ
3. 学会等名 本荘由利テクノネットワーク学生発表会・コンテスト
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 カーボンナノチューブ複合樹脂薄膜およびその製造方法	発明者 藤井達也、鈴木庸久、大金健太	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-174749	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

秋田県立大学先端加工技術研究室HP http://www.akita-pu.ac.jp/system/mise/material_structure/amt-lab/index.html
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------