

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月28日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686022

研究課題名（和文） 高出力レーザーを用いた高分子材料表面改質による
新規導電性付与技術の開発研究課題名（英文） Development of Electrically Conductive Layer Formation
on Polymeric Material Surface by High Power Laser

研究代表者

齊藤 卓志（SAITO TAKUSHI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20302937

研究成果の概要（和文）：本研究では高強度レーザー照射による加熱で高分子材料表面を直接熱処理し、局所的に電気伝導性を有する領域の形成手法を開発することを目的とした。レーザー照射条件による熱処理状況と得られる電気伝導性の関係を伝熱計算モデルにより評価し、適正な熱処理条件を提示した。また、樹脂基材上に塗布された銀ナノインクにレーザー照射を行うことで、導電性パターンが描画できることを確認し、その適正条件を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：This research project aims to develop a technique that thermally treats a polymeric material surface with an irradiation of high power laser to locally form an electrically conductive layer. The relationship between the condition of laser irradiation and the obtained electrical conductivity was discussed by using a simulation model of heat transfer, and an appropriate condition of the thermal treatment was shown. Another type of formation technique was also investigated by irradiating the laser to Ag nano-ink spread on a substrate of polymeric material, and the appropriate condition for the electrically conductive layer formation was experimentally explored.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,800,000円	3,540,000円	15,340,000円
2010年度	7,100,000円	2,130,000円	9,230,000円
2011年度	2,100,000円	630,000円	2,730,000円
年度			
年度			
総計	21,000,000円	6,300,000円	27,300,000円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：炭酸ガスレーザー，導電層，電気伝導率，ポリアクリロニトリル，銀ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は通常、金属材料やセラミックス材料に比べ融点や硬度が低く、レーザー照射時の加工効率には相対的に優れていると考えられる。しかしながら、その加工状況は被加工材料の熱物性やふく射吸収特性と、使用するレーザー種の組み合わせにより大きく変化し、汎用的な加工理論も十分には確立されていない。

研究者は、これまで行ってきた材料加工プロセスにおける伝熱問題への取り組みを踏まえ、比較的低い温度で変性、分解などを生じる高分子材料の加工に際し、レーザーを単なる切断や穴あけ道具として使用するのではなく、材料に機能発現させるためのツールとして活用すべきであると考えている。

さて、射出成形法などにより得られた高分子材料成形品の表面に、立体的に電気回路を

形成することで付加価値向上を図る手法として、MID (Molded Interconnect Device) 法が存在する。当該手法は高集積化が求められる電子機器部品への適用が始まっているが、電極膜・回路パターン形成、メッキ処理などの製造ステップが必要であり、プロセスの簡略化が求められている。

一方、高分子系複合材料の強化材として使用される炭素繊維は六員環が連結したグラフィイト構造を持ち、単一層内では π 電子が自由に移動できる。このため電気伝導率は、 1500°C 程度で熱処理した炭素繊維で $5.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ 、 $2000 \sim 3000^{\circ}\text{C}$ で熱処理した単結晶グラフィイトで $2.5 \times 10^4 \text{ S/cm}$ になるとされている。すなわち、その基本骨格が炭化水素により構成される高分子材料からなる成形体は、レーザー照射によりその表面を直接炭化することで、導電性を有する領域が形成できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では高強度レーザー（主に炭酸ガスレーザー）照射による加熱で高分子材料表面を直接熱処理し、局所的に電気伝導性を有する領域の形成を可能とする手法を開発することを目的とする。具体的には、

- (1) 炭酸ガスレーザー照射による樹脂材料表面の局所炭化と導電性の発現
- (2) 材料炭化プロセスのシミュレーションによるモデルの提示とその妥当性評価
- (3) 銀ナノインクへのレーザー照射による高分子材料表面への導電パス形成

を検討課題とする。これらの取り組みを通して得られる知見は、基板（高分子材料）上に任意の導電部分をパターン形成するための指針を与えると考えられ、例えば樹脂成形品の表面に配線処理された付加価値の高い中間製品の製造プロセス開発につながると期待される。

3. 研究の方法

- (1) 炭酸ガスレーザー照射による樹脂材料表面の局所炭化と導電性の発現

実験では供試材料として、炭素繊維の原材料としても使われるポリアクリロニトリル（以下 PAN）を選定し、炭素繊維製造時の熱処理プロセス（図 1）を参考にレーザーによる熱処理（耐炎化および炭化）を行った。

実験で使用する PAN 成形体は、純粋な粉末（MKBB7904, SIGMA-ALDRICH）を加熱プレスにより 120°C で圧縮成形し、直径 20 mm、厚さ 5 mm の円板とした。レーザー光源はエネルギー変換効率がよく、出力調整が容易な炭酸ガスレーザー（Firestar V3, Synrad, Inc., 最大出力 30 W）を選定した。また、比較のために試料全体を均一に加熱できる赤外線加熱炉（MILA-5000, アルバック理工）を使用

した。なお、レーザー照射は真空デシケータ内に試料を固定し、外部よりウィンドウ越しに行った。耐炎化処理状況の評価は、分子構造の変化をフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR-8400S, 島津製作所, 以下 FT-IR）により解析した。また、熱処理により得られた成形体表面の電気伝導性は、四端子法により行った。

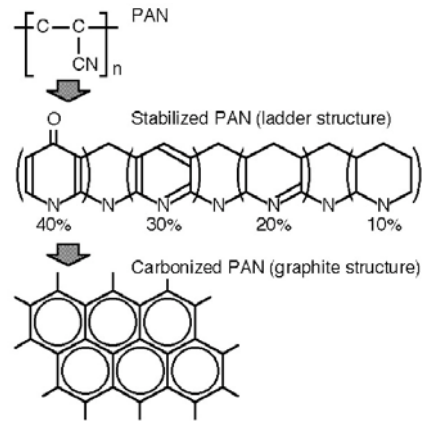


図 1 耐炎化処理および炭化処理における PAN の構造変化

具体的な検討として、まず、圧縮成形された PAN 成形体をオープンで耐炎化処理、炭化処理を行い、それぞれ最適な加熱速度と到達温度を定めた（実験 1）。続いて実験 1 で得た耐炎化処理後の PAN 成形体の表面をレーザー照射によって炭化処理し、レーザーによる炭化条件の最適化を検討した（実験 2）。最後に PAN 成形体をレーザー照射により耐炎化処理した後、実験 2 で得られた条件の下でレーザー照射による炭化処理を行い、レーザーによる耐炎化処理の条件についても最適条件の検討を行った（実験 3）。

- (2) 材料炭化プロセスのシミュレーションによるモデルの提示とその妥当性評価

電気伝導性をパターン状に発現させるためには、レーザーを走査しながら熱処理を行う必要がある。このような状況での直接炭化処理の最適化を図るため、レーザー照射部近傍の材料表面温度の推定を行った。

まず、熱処理による PAN の物性変化をより詳細に調べるために、耐炎化処理は示差走査熱量測定（DSC-60, 島津製作所, 以下 DSC）、炭化処理は示差熱/熱重量測定（TG8120, リガク, 以下 TG-DTA）を用いて熱分析を行った。次にレーザー照射された試料表面の温度推定は、図 2 に示す長さ（x 方向）30 mm、幅（y 方向）15 mm、厚さ（z 方向）2 mm の平板に対し、ガウシアンビームを仮定した炭酸ガスレーザーが照射されるモデルを対象として行った。伝熱計算解析では、材料熔融に伴う流動は生じないものと仮定し、以下に示

す非定常熱伝導方程式を有限差分法により離散化した。

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + Q \quad (1)$$

$$Q = \frac{d}{\alpha} \quad \text{ただし} \quad I = I_0 \exp(-\beta z) \quad (2)$$

ただし、 ρ , c , κ , T , t , I , β は、それぞれ密度、比熱、熱伝導率、温度、時間、ふく射強度、ふく射吸収係数であり、 Q はふく射（レーザー）吸収による発熱項を意味する。また、物性値は表1の値を採用した。さらに、材料表面は端面/裏面を含め断熱状態を仮定し、物性値の温度依存性は無視した。なお、供試材料における炭酸ガスレーザーの吸収係数は、別に行った FT-IR による測定から $15,000 \text{ m}^{-1}$ と定めた。

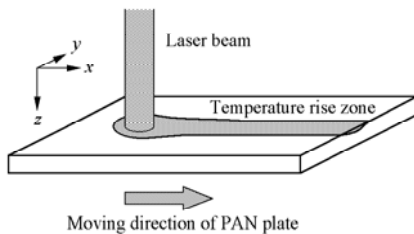


図2 レーザー加熱の計算モデル (PAN 成形体の移動速度: 6 mm/s, 炭酸ガスレーザーの有効ビーム径: 2.5 mm)

表1 PAN の物性表

Density (kg/m ³)	1,010
Specific heat (J/kg/K)	4,500
Thermal conductivity (W/m/K)	0.26
Radiation absorption coefficient @ $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ (m ⁻¹)	15,000

(3) 銀ナノインクへのレーザー照射による高分子材料表面への導電パス形成

本研究では、二種類の銀ナノインク（銀ナノコロイド水分散液（銀 20 wt.%, 水 80 wt.%）：以下 H-1, 銀ナノコロイド導電膜形成用インク（銀 10 wt.%, 水 30 wt.%, エタノール 54 wt.%, メタノール 6 wt.%）：以下 A-1, 共に三菱マテリアル製）を用いた。また、厚さ 1 mm のアクリル板を基材として、銀ナノインクをスピスコートにより塗布した。ただし、アクリル板にインクを塗布する際、表面の濡れ性を向上させるため、コロナ放電装置による前処理を行った。

比較検討のため、ガラス基板上にナノインクを塗布後、電気オープンを用いて加熱し、理想的な加熱条件において、検討した銀ナノインクが示す電気伝導率を測定した。また、形成された膜の状態を電子顕微鏡により詳細に観察した。その後、ガラス基板上にナノインクを塗布した試料を直動ステージに固

定することで炭酸ガスレーザーを走査し、レーザー照射部の電気伝導率変化を評価した。

これらの予備検討による結果を踏まえ、アクリル樹脂基板上にナノインクを塗布し、これに対してレーザー照射を行うことで、得られた試料の電気伝導率変化を検討した。電気オープンによる加熱温度と加熱時間、炭酸ガスレーザーの強度と走査条件を表2にまとめて示す。

表2 銀ナノインクに対する処理条件

Glass substrate (drying oven)	150-200°C	5-60 min (time)
Glass substrate (CO ₂ laser)	96-800 W/cm ²	5-20 mm/s (scan rate)
Polymer substrate (CO ₂ laser)	48-800 W/cm ²	5-30 mm/s (scan rate)

4. 研究成果

(1) 炭酸ガスレーザー照射による樹脂材料表面の局所炭化と導電性の発現

① 電気オープンによる耐炎化処理と炭化処理（実験1）

オープンによる熱処理実験の結果、耐炎化処理の最適条件は、室温～240°Cに60分で到達後、240～270°Cまで30分で加熱するケースであった。また炭化処理の最適条件は、室温～600°Cに30分で到達後、600～1150°Cまで1.5分で加熱するケースであった。その結果、得られた試料の電気伝導率は 29 S/cm となった。

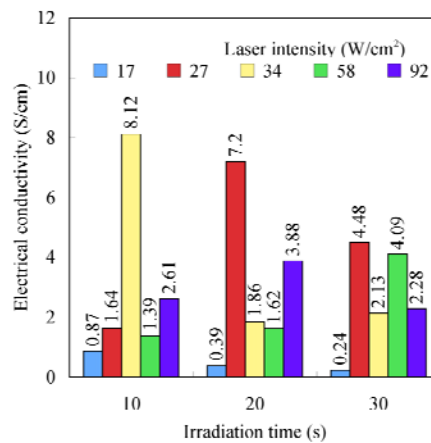


図3 炭化処理における熱処理条件の影響

② 電気オープンによる耐炎化処理とレーザーによる炭化処理（実験2）

実験1で最適化した条件で耐炎化処理を行った PAN 成形体をレーザー照射によって炭化する際の最適条件（照射時間と強度）の検討を行った結果を図3に示す。処理時間、レーザー強度ともに電気伝導率に対し適切な値を持つことが示された。これは照射時間やレーザー強度が不足すると、照射点の温度が

炭化温度まで達しないためグラファイト構造の成長が不十分となる一方、照射点が過熱された場合にはカーボンの脱離によって材料表面が受けるダメージが大きくなったためと考えられた。

③レーザーによる耐炎化処理と炭化処理（実験3）

レーザー照射の条件（照射時間と強度）を変えて PAN 成形体に対し耐炎化処理を行った後に、実験2で最適化したレーザーによる炭化処理を行うことで、レーザーによる耐炎化処理条件の最適化を検討した（図4）。耐炎化処理も炭化処理と同様に処理時間やレーザー強度は炭化後の電気伝導率に対し適切な値が存在した。特に耐炎化処理としては、低出力/長時間、あるいは高出力/短時間のレーザー照射が有効であった。

レーザー照射点の一例（耐炎化処理：5.5 W/cm²で60 min、炭化処理：34 W/cm²で10 s、電気伝導率：4.7 S/cm）を図5に示す。照射点付近では、PAN 成形品が一部気化した痕跡が見られ、炭化部分は剥がれやすく、もろい状態となっていた。なお、ここで検討を進めた円柱状試料表面における最適条件は、耐炎化処理条件：レーザー強度 8.6 W/cm²、照射時間 5 min、ならびに炭化処理条件：レーザー強度 34 W/cm²、照射時間 10 s であり、このとき 11 S/cm の電気伝導率を得た。

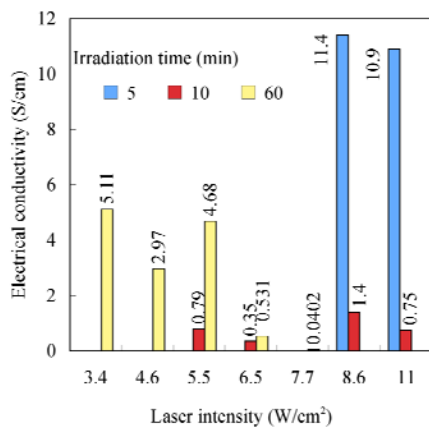


図4 耐炎化処理における熱処理条件の影響

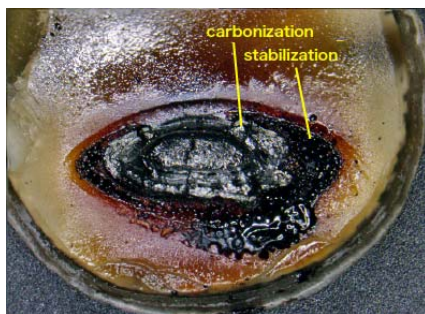


図5 炭酸ガスレーザーにより熱処理された試料表面

(2) 材料炭化プロセスのシミュレーションによるモデルの提示とその妥当性評価

実験では、DSCにより耐炎化反応における反応ピークと耐炎化時に発生する発熱量に与える加熱速度の影響を検討した。また、TG-DTAにより高温領域で生じる炭化反応の分析を行った。典型的な条件として、260℃の空気雰囲気中で90分保ち耐炎化を完了させた後、Arガス雰囲気中で1500℃まで加熱速度500℃/minで加熱した。測定された発熱ピークから、供試材料の脱水素反応（590℃）と脱窒素反応（1150℃）の開始温度を決定した（図6）。これに基づいて、レーザー照射時の材料表面の温度分布シミュレーション結果と、熱分析実験で求められた最適温度を突き合わせ、適正なレーザー照射条件を定めた。

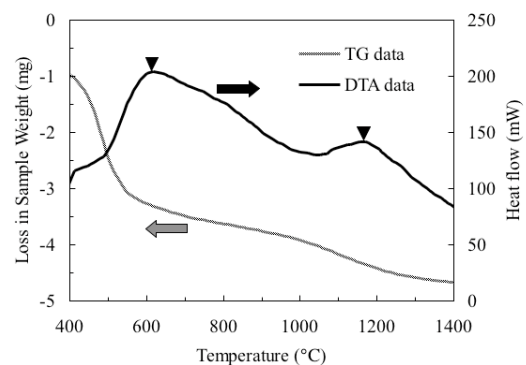


図6 炭化処理に相当する熱分析結果

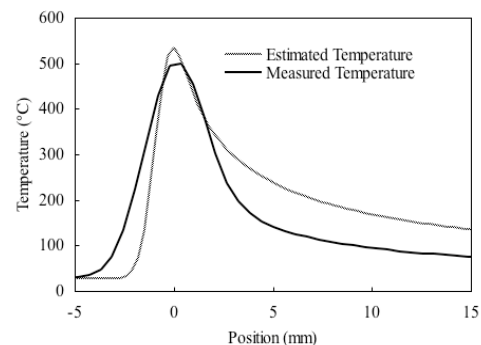


図7 試料表面温度分布の比較

レーザー強度 82 W/cm²、レーザー走査速度 6.0 mm/s において、レーザー照射された試料表面の温度を赤外線カメラ（TVS-700、日本アビオニクス製）により測定し、同じ条件での伝熱計算結果と比較した。図7にビーム中心の位置を0とした走査ライン上の温度分布を示す。ピーク温度誤差は10%未満であり、レーザー照射部の熱履歴推定には利用可能と判断した。

これに基づいて、走査速度を 6.0 mm/s で固定し、耐炎化処理（260℃）ならびに炭化処理（590℃および 1150℃）を行うために必要

な温度を与えるレーザー照射条件を伝熱計算から推定した。その結果を周囲雰囲気とともに表3にまとめる。

決定されたレーザー照射条件に基づき、自動ステージ上に設置された PAN ディスクにレーザー照射を行い、その表面に導電パターンを形成することを試みた。その結果、赤外線加熱炉を用いて予め耐炭化処理を行った試料について7.6 S/cmの電気伝導率を有する線状のパターンを形成した。しかし、耐炭化処理もレーザー照射で行った場合には、材料表面のアブレーションを避けることが出来ず、結果として電気伝導性を付与することが出来なかった。

表3 適正と考えられた熱処理条件

Process step	Ambient environment	Laser intensity (scan rate 6 mm/s)
Stabilization	Air	39 W/cm ²
Carbonization (Dehydration)	Ar gas	120 W/cm ²
Carbonization (Denitrification)	Ar gas	200 W/cm ²

(3) 銀ナノインクへのレーザー照射による高分子材料表面への導電パス形成

本検討項目では当初、導電性フィラーを含有する高分子系複合材料に対し、導電性付与の検討を行うことを目指した。しかし、炭酸ガスレーザー照射により発生する分解ガスのために材料表面が多孔質となり、平滑な表面を得ることは困難となった。バルク成形体の表面に導電領域を形成することを目指す本研究において、この問題は導電領域のパターン化に際して大きな障害となる。そこで、付加的に検討を行う予定であった「金属ナノ粒子インク」を利用した導電層を高分子材料基材上に形成することを中心に検討を進めることとした。

H-1, A-1 共に電気オープンにより200℃で20分加熱することにより、金属光沢のある導電領域を形成することができた。この時得られた電気抵抗率はそれぞれ $13 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ と $2.2 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ であった。また、電子顕微鏡により観察した加熱前後の銀ナノ粒子 (H-1) 層の様子を図8に示す。加熱により粒子の粗大化が生じることが確認された。

次にガラス基板の上に塗布された銀ナノ粒子を、炭酸ガスレーザーにより加熱することで、上記の時の同様に金属光沢のある導電パスを得ることができた。この時、A-1 試料において、 $10 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ の電気伝導率が得られた。ただし、レーザー強度は 800 W/cm^2 、走査速度は 5 mm/s であった。

さらに、同様の検討をアクリル基板のケースについても行った。ただし、レーザー照射によるアクリル基板の損傷を防ぐため、レー

ザー照射条件はレーザー強度を 240 W/cm^2 、走査速度は 20 mm/s とする必要があった。この時、最終的に $36 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ (銀バルク体の約23倍)の電気伝導率を有する直線上のパターンを得ることができた。

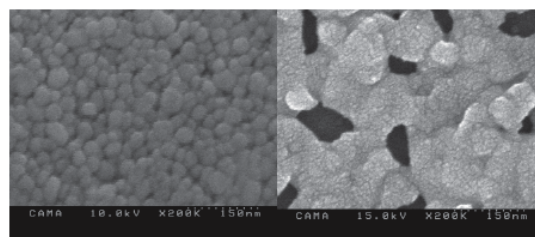


図8 銀ナノ粒子 (H-1) の表面状況 (左側：加熱処理前、右側：加熱処理後)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 齊藤卓志, 朴鐘協, 川口達也, 佐藤勲, 炭酸ガスレーザー照射による樹脂成形体表面への導電性パターン形成の試み, 成形加工, 査読有, Vol. 24, No. 6, 2012, pp. 168-170

[学会発表] (計3件)

- ① Takushi Saito, Tatsuya Kawaguchi, Isao Satoh, Formation of Electro-Conductive Part on Polymeric Material Surface by CO₂ Laser Irradiation, Proceedings of the 8th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference, 2011年3月17日, Waikiki Beach Marriott Resort & Spa, Honolulu, Hawaii, 米国
- ② 宮川紘一, 齊藤卓志, 川口達也, 佐藤勲, 炭酸ガスレーザー照射による樹脂材料表面の局所炭化と導電性の実現, 成形加工'10, 2010年6月1日, タワーホール船堀, (江戸川区総合区民ホール), 東京都
- ③ 齊藤卓志, 宮川紘一, 川口達也, 佐藤勲, レーザー照射による高分子材料への導電性付与, 第47回日本伝熱シンポジウム, 2010年5月27日, 札幌コンベンションセンター, 北海道

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 卓志 (SAITO TAKUSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20302937