カーボンナノチューブを用いた 導電性粘着剤の設計

杉 崎 俊 夫・大 高 翔

Materials Design of Conductive Pressure-sensitive Adhesives with Carbon Nanotubes

Toshio SUGIZAKI and Syo OHTAKA (LINTEC Corporation, 5-14-42 Nishiki-cho, Warabi-shi, Saitama 335-0005, Japan)

Pressure-sensitive adhesives (PSAs) are known as a type of adhesives that typically has properties of e.g. ease to attach/peel off and stable adhesion, which is utilized in labels, tapes etc. Some of the important characteristics of PSAs are their low glass transition temperature (T_g), and modulus on the order of 10^4 — 10^7 Pa at room temperature.

Carbon nanotubes (CNTs) are conductive materials that can realize high electrical conductivity with low concentration in hybrids. Recently, CNT-polymer nanocomposites attracts great attentions because of their ability to form conducting networks, which is attributed to their high aspect ratios.

Here, urethane- or acrylate-based PSA or acrylic emulsion PSA composites incorporating with multi-walled CNTs (MWCNTs) or single-walled CNTs (SWCNTs) are reported where the hybridization was achieved by simply mixing and casting of the mixed solutions. The relationship between dispersion states of MWCNT in the polymer matrix, conductivity of the composites, and the surface free energies are also investigated. Finally large contribution of the surface free energies of the polymers both on the MWCNT dispersion states and the conductivity of the composite, the particle size of the emulsions on the conductivity of the composite in where SWCNTs are well-dispersed.

(Received on April 6, 2015)

Key Words : Pressure-sensitive Adhesive, Carbon Nanotubes, Electrical Conductivity

1. は じ め に

エレクトロニクス分野において、電子機器の小型化や薄膜化は目覚ましい発展を遂げている。用いている導電性材料としては、金・銀などの貴金属系、銅、ニッケル等の非貴金属系、カーボンナノチューブ、グラファイト等の炭素系、鉛を主原料とする複合金属系、有機導電性高分子¹⁾などが挙げられる。貴金属や非貴金属等は、バインダー成分と呼ばれる有機高分子材料に分散させることも多く、特に銀や銅²⁾は良好な導電膜が形成されることより電子部品の回路形成・接続等に多く利用されている^{3, 4)}。しかしなが

ら、高分子材料に対し添加量が少ないと導電性が生じにくいことや、多量に用いると基板等の被着材への密着性が劣る場合がある。また、ナノ粒子を用いる場合は凝集エネルギーが高く分散が困難であるため、溶媒や相溶化剤を添加したり粒子表面の表面処理などにより分散性を向上させている。鉛系は回路基板接続のため使用されて来たが、現在では環境問題を重要視して鉛フリー（はんだ）に約90%が置き換わっている⁵⁾。一方、炭素系は機械的特性、電磁波遮蔽性能、電気特性等様々な分野への市場を確立し、本分野においては機能性の導電材料として大きく期待されている。特に近年、カーボンナノチューブ（CNT）はその分

杉崎 俊夫；リンテック㈱研究企画部技術調査室主幹研究員（〒335-0005 埼玉県蕨市錦町5-14-42. 1997年3月関東学院大学工学部工業化学専攻博士課程前期修了. 1998年3月東京工業大学資源科学研究所研究生終了. 1998年4月リンテック㈱入社. アクリル酸エステル重合・架橋技術・分析技術、ケイ素系化合物の重合。 (一社)日本接着学会理事、接着の技術誌編集委員長、粘着研究会副幹事長

大高 翔；リンテック㈱技術統括本部研究所新素材研究部素材設計研究室（〒335-0005 埼玉県蕨市錦町5-14-42）。2010年3月関西大学大学院工学研究科（ライフ・マテリアルデザイン専攻博士課程前期課程）卒業。2010年4月リンテック㈱入社、現在に到る。専門は、カーボンナノチューブを用いた導電性粘着剤に関する研究。

散性や用途、さらには応用技術に関し数多く研究^{6,7)}されている。ここでは、CNTの応用技術として感圧性接着剤(粘着剤)と組み合わせた導電性粘着剤について紹介する。

1.1 カーボンナノチューブ (CNT)

CNTには単層CNT (SWCNT)と多層CNT (MWCNT)があり、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法(CVD法: Chemical Vapor Deposition)、またCVD法には基板成長法、触媒担持法、流動触媒法があり、さらにアルコールを原料とするACCVD (Alcohol catalyst CVD)法、炭素源としてカルビン類を用いる方法⁸⁾、炭素前駆体ポリマーチューブを炭素化する方法⁸⁾等が研究・開発されている。CNTの大きな利点として、例えば回路の微細化が進むと、配線等にかかる電圧密度は銅の場合、 10^6 A/cm²に対してCNTは 10^9 A/cm²まで電流を通すことが可能と言われており、また熱伝導率も銅の10倍と言われ発熱量も抑えることが出来る。このため、上記エレクトロニクス分野においては、優れた性能を発揮されると予想出来る。

しかしながら、CNTの有機高分子材料に対する分散は、直径(バンドル形成: 図1)、長さ(アスペクト比による絡み合い)、結晶性(欠陥による導電性低下)、外的な要因として分散剤(時間経過により沈降する等)が影響し、また装置による分散エネルギーが高いとCNTの粉砕が起こり、性能が維持出来ず、分散が困難と言われて来た。ここでは、SWCNT、MWCNTを例に取り上げる。

1.2 感圧性接着剤

接着剤や接着技術は各分野における重要性が高く、多くの接着材料や技術⁹⁾が用いられている。この接着剤を、硬化を基準に分類すると、室温硬化型(湿度硬化)のシアノアクリレート、熱硬化型のフェノール樹脂やエポキシ樹脂、熱溶融型(ヒートシール)のエチレン-酢酸ビニル、感圧型のゴム系、シリコン系、アクリル系樹脂等に分類される。この感圧型は粘着剤と称され、一般的に高強度は

図1 バンドルの顕微鏡観察とモデル図

求められず、わずかな圧力で簡単に接着することを大きな特徴とし、また $10^4 \sim 10^7$ Pa程度の弾性率を有する化合物であるため、基材がフィルム等の薄膜である場合には、屈曲性があることも大きな利点である。

粘着剤の成分は、古くは、にかわ、でんぶん、天然ゴムなどの天然材料が用いられていたが、近年では合成高分子材料が数多く研究され、主に合成ゴム系やアクリル系が主成分として用いられている。これらの合成高分子材料の中に、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤等が添加され、架橋剤(例えばイソシアナート化合物やエポキシ樹脂化合物)は化合物中の官能基と反応し三次元網目構造を構成し、粘着付与剤(天然樹脂と石油系合成樹脂およびその誘導体)や可塑剤はタックやぬれを向上させるために用いられている。近年では、接着剤に近い粘着力を維持する強粘着タイプ、難燃タイプ、放熱(熱伝導)タイプ、導電タイプ、自着タイプや自己修復タイプ等特殊な設計が施されている。

上記粘着剤には、その形状により有機溶剤に溶解させた溶剤タイプ、水中に粘着剤成分を分散させたエマルション(乳化)タイプ、固形(ホットメルト)タイプ等に分類されるが、本報では、ウレタン系、アクリル系の溶剤タイプ、およびアクリル系のエマルションタイプを例に取り上げる。

2. 溶剤系粘着剤

一般に、カーボンナノチューブ(CNT)の分散¹⁰⁾にはボールミリング、ロールミリング、強力超音波^{11, 12, 13)}を応用することや界面活性剤や特殊な化合物が研究¹⁴⁾・利用されている。また、光照射による構造変化を利用した分散制御(産総研)、イオン液体を応用する技術、高速気流衝撃処理法等も提案されている。

ここでは、超音波分散を例に酢酸エチルを溶剤に用い分散前後の電子顕微鏡(SEM)観察を図2に示す。攪拌前はミクロン単位の高い凝集体が観察されたが、攪拌後は、一部バンドル構造(結束構造)は確認されるが、大きな凝集体は観察されない。

次にウレタン系粘着剤はポリプロピレングリコールを、アクリル系粘着剤はブチルアクリレートを主成分として、酢酸エチル中に予め超音波攪拌を施したMWCNT(CVD法により製造)を、主成分に対し少量(1 wt%)添加し、ポリエステルフィルム上に塗布(図3)し、得られたシートのデジタル顕微鏡観察を図4に示す¹⁵⁾。用いた2種類の粘着剤に対するCNTの分散状態はアクリル系では分散性が高く、ウレタン系では分散性が低い観察結果が得られた。これは粘着剤構造に起因することが予想されるため、ラマン分光にてCNTの構造の指標であるG-band (1590 cm^{-1} 付近)、D-band (1300 cm^{-1} 付近)を測定した(図5)。ア

クリル系粘着剤に分散させたCNTは、分散前のCNTのGバンドに比べ、高周波側にシフトしており、アクリル系粘着剤の構造由来により π 電子の電荷移動¹⁶⁾が生じる結果であると考えられ、CNT表面との間に強い相互作用を有していると推察される。

2.1 表面自由エネルギーとハンセン溶解度パラメータ

一般的に導電材料を有機高分子材料に分散させた系において、導電性を向上させるにはその導電材料の粒子間、繊維間が接触、近接することが必要である。この分散性を、物質が接近する相互作用である表面自由エネルギーとして、その電気抵抗との関係を紹介する。

ウレタン系、アクリル系粘着剤にゴム系粘着剤を追加し、接触角値を参考に、北崎・畑の拡張Fowkesの式¹⁷⁾より求めた表面自由エネルギーを表1に示す。また、粉体であるSWCNTは接触角を求めることは困難であるため、ハンセン溶解度パラメータ (HSP)¹⁸⁾を引用し計算式により求めた。また、参考としてグラフェン¹⁹⁾のHSPより計算した値も示す。

CNTの表面自由エネルギー (39.4 mJ/m^2) と近い値を示しているアクリル系粘着剤 (35.2 mJ/m^2) は、分散性が良い観察結果 (図4b) と相関性が得られる。また、ウレタン系粘着剤は 17.0 mJ/m^2 とCNTの値とは異なる値を示し、表面抵抗値、体積抵抗値はアクリル系粘着剤に比べ、分散性が低く図4に観察されるように接触部が多く、それ

ぞれ $2.9 \times 10^4 (\Omega/\square)$, $7.3 \times 10^1 (\Omega \text{ cm})$ と高導電性が得られる。さらに、抵抗率は分散力項 (γ_s^d 値) との相関性があり、分散性の指標になると考えられる。

3. エマルション系粘着剤

近年、VOC (揮発性有機物質) 規制や環境問題等により無溶剤化が進んでおり、エマルション系粘着剤は重要な役割を果たしている。エマルションは、樹脂、乳化剤 (または界面活性剤)、水より構成され、親水基および疎水基を持つ乳化剤は、樹脂を包み込みエマルション粒子が形成され、粒子間の電氣的な反発を有し融着を防ぎ安定化しているが、CNTを分散するために高速や特殊な力を攪拌に加えると凝集・沈殿する。しかしながら、エマルション系粘着剤にCNTを分散できれば、CNTはエマルション粒子内部には入り込まず、粒子界面に偏在するため、CNT間の接触頻度が高くなり、均一系ではなく図6に示すような構造が形成される。

ここではカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) およびルチンを分散剤として、SWCNTを用いた

図2 CNTの超音波攪拌前後の電子顕微鏡観察

図3 MWCNT分散タイプの溶剤型粘着剤の作成方法

図4 ウレタン系およびアクリル系にCNTを分散したデジタル顕微鏡観察

図5 (a) MWCNT (b) ウレタン系粘着剤/MWCNT (c) アクリル系粘着剤/MWCNTのラマンスペクトル

表1 粘着剤の表面自由エネルギー

Sub.	Surface free energy			Total mJ / m^2	Surface resistivity $\Omega/\square$	Volume resistivity Ωcm
	γ_s^d mJ / m^2	γ_s^p mJ / m^2	γ_s^h mJ / m^2			
ウレタン	14.1	2.9	0	17.1	2.9×10^4	7.3×10^1
アクリル	32.9	2.0	0.3	35.2	8.7×10^7	2.2×10^5
ゴム	25.2	0	0	25.2	3.5×10^5	8.8×10^2
SWCNT	33.3	1.1	5.5	39.4	—	—
グラフェン	34.0	1.2	5.1	40.2	—	—

図6 エマルション系粘着剤中のCNTの分散状態

エマルション系粘着剤について分散性と抵抗値を紹介²⁰⁾する。

CMCは粘着剤の粘弾性を制御する添加剤として、塗工性を良くするために利用されている。またCMCはCNTとの高い親和性が報告されていることからCNTの分散剤としても期待されている^{21, 22)}。一方、緑茶の成分であるカテキン（エピガロカテキンガレート）がSWCNTの分散に有効であることが明らかにされている²³⁾。カテキンは、多環芳香族基を有しCNTと π - π 相互作用があり、カテキンの一つであるエピカテキンと類似した構造を持つルチンは、構造中に二糖を有することから、CNTだけでなく多糖のCMCとの親和性も高いと推定されている。CMC水溶液にSWCNTを添加し（図7）分散処理を行った分散液の光学顕微鏡像を図8に示す。ルチンが未添加の図8aでは、SWCNTの大きな凝集物が観察された。CMCとルチンを共添加した場合（図8b）、光学顕微鏡では凝集物は確認されず均一に分散した。これは、ルチンの芳香環が π - π 相互作用によりCNT表面の水媒体への濡れ性を高めた結果であると予想される。

SWCNTと分散剤の親和性を検討するために測定したラマン分光による測定結果を図9に示す。試料は、CMC、ルチン、ならびにCMCとルチンを溶解させた各水溶液に各々SWCNTを分散後、乾燥させた複合体である。

図7 SWCNT分散タイプのエマルション粘着剤の作成方法

図8 CMC水溶液中のSWCNTの顕微鏡観察

CNTのラマンスペクトルのGバンドは、CMCのみではほとんどピークシフトが観測されないが、ルチン添加ではわずかに高波数シフトした。またCMCとルチンを併用した場合には、明確に高波数側へのシフトが確認された。このシフトは、ルチンおよびCMCからSWCNTへの電荷移動が理由の一つと考えられ²⁴⁾電子密度が影響を受けていると推察した。

その結果、分散剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）とルチンを併用することで、エマルション粘着剤中へCNTを微分散させることが可能となり、高温でのせん断強度、耐クリープ性を向上させるとともに、粘着剤の主剤に対して約1.5 wt%のSWCNT添加で体積抵抗率が $10^0 \Omega \text{ cm}$ レベルの高導電性を発現することを明らかにした²⁰⁾。次にエマルション粘着剤の粒子径と導電性に関し、粒子サイズの異なる3種類のエマルション粘着剤に上記同様にCMCおよびルチン添加したSWCNTを分散させた（表2）。

図10に粒子サイズとSWCNTの分散イメージ図²⁵⁾を示す。ここで用いた添加量に関しては粒子サイズが大きい場合、比表面積は小さくなるため、粒子間に偏在するSWCNTの存在密度は高くなり、導電性が高くなり抵抗率が低くなる。

図9 (a) SWCNT (b) SWCNT-CMC (c) SWCNT-rutin (d) SWCNT-CMC-rutinのラマンスペクトル

図10 エマルション系粘着剤の粒子サイズとSWCNTの分散モデル

表2 エマルション粘着剤の粒子径と表面低効率

Run	Particle size* nm	Surface resistivity $\Omega/\square$
1	157	5.34×10^9
2	326	2.57×10^5
3	454	1.43×10^5

* Particle size of PSA

4. お わ り に

本報では溶剤系、エマルション系の粘着剤にCNTを分散させた導電性粘着剤を紹介した。CNTは多くの合成方法により性能の異なる製品が開発され、また粘着剤もこれまで数多くに機能が付与されて来た。今後はCNTと特殊な粘着剤との組み合わせにより、これまでにない優れた性能が見出せるのではないかと予想される。

References

- 1) Fujii, S.; Nakamura, Y.: *Shikizai Kyokaishi*, **87**, 124 (2014)
- 2) Yoshitake, M.: *Setchaku No Gijutsu*, **30**, 144 (2010)
- 3) Kohinta, S.: *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **43**, 166 (2007)
- 4) Tsukagoshi, I.: *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **43**, 179 (2007)
- 5) Suganuma, K.: *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **43**, 220 (2007)
- 6) Xie, X. L.; Mai, Y. W.; Zhou, W. P.: *Mater. Sci. Eng.*, **R49**, 89 (2005)
- 7) Takahashi, T.; Yasuda, T.; Ookubo, T.; Awano, H.; Yonetake, K.: *Tanso*, **223**, 194 (2006)
- 8) Tada, K.: *Kagaku Gijutsu Doko*, **4**, 21 (2001)
- 9) Chibata, T.; Kitazaki, Y.; Kanou, Y.; Sugizaki, T., Ed.: "Nenchaku Gijutsu No 3A", Riarazu Riko Senta, Tokyo (2006)
- 10) Osorio, A. G.; Silveira, I. C. L.; Bueno, V. L.; Bergmann, C. P.:

Appl. Surf. Sci., **255**, 2485 (2008)

- 11) O'Connell, M. J.; Boul, P.; Ericson, L. M.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K. D.; Smalley, R. E.: *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 265 (2001)
- 12) Duesberg, G. S.; Burghard, M.; Muster, J.; Philipp, G.: *Chem. Comm.*, 435 (1998)
- 13) Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G.: *Nano Lett.*, **3**, 269 (2003)
- 14) Takaguchi, Y.; Tamura, M.; Uchida, T.; Shimamura, K.; Maeda, Y.; Akasaka, T.: *Chem. Lett.*, **34**, 1608 (2005)
- 15) Ohtaka, S.; Tetsumoto, T.; Miyata, S.; Gotoh, Y.: *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **50**, 115 (2014)
- 16) Musumeci, A. W.; Wacławik, E. R.; Frostm, R. L.: *Spectrochimica Acta Part A*, **71**, 140 (2008)
- 17) Kitazaki, Y.; Hata, T.: *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **47**, 106 (2011)
- 18) Bergin, S. D.; Sun, Z.; Rickard, D.; Streich, P. V.; Hamilton, J. P.; Coleman, J. N.: *ACS Nano*, **3**, 2340 (2009)
- 19) Wang, S.; Zhang, Y.; Abidi, N.; Cabrales, L.: *Lamgmuir*, **25**, 11078 (2009)
- 20) Tetsimoto, T.; Gotoh, Y.: *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **47**, 106 (2011)
- 21) Zheng, W.; Li, Q.; Su, L.; Yan, Y.; Zhang, J.; Mao, L.: *Electroanalysis*, **18**, 587 (2006)
- 22) Takahashi, T.; Tsunoda, K.; Yajima, H.; Ishii, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 3636 (2004)
- 23) Nakamura, G.; Narimatsu, K.; Niidome, Y.; Nakashima, N.: *Chem. Lett.*, **36**, 1140 (2007)
- 24) Chen, G.-X.; Li, Y.; Shimizu, H.: *Carbon*, **45**, 2334 (2007)
- 25) Tetsumoto, T.; Gotoh, Y.: *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **47**, 106 (2011)

日本語表記参考文献

- 1) 藤井秀司, 中村吉伸: 色材協会誌, **87**, 124 (2014)
- 2) 吉武正義: 接着の技術, **30**, 144 (2010)
- 3) 小日向茂: 日本接着学会誌, **43**, 166 (2007)
- 4) 塚越 功: 日本接着学会誌, **43**, 179 (2007)
- 5) 菅沼克昭: 日本接着学会誌, **43**, 220 (2007)
- 7) 高橋辰宏, 安田健, 大久保貴啓, 栗野宏, 米竹孝一郎: 炭素, **223**, 194 (2006)
- 8) 多田国之: 科学技術動向, **4**, 21 (2001)
- 9) 地畑健吉, 北崎寧昭, 加納義久, 杉崎俊夫編: 粘着技術の3A, リアライズ理工センター, 東京 (2006)
- 15) 大高翔, 鉄本卓也, 宮田壮, 後藤康夫: 日本接着学会誌, **50**, 115 (2014)
- 17) 北崎寧昭, 畑敏雄: 日本接着学会誌, **8**, 3 (1972)
- 20) 鉄本卓也, 後藤康夫: 日本接着学会誌, **47**, 106 (2011)
- 25) 鉄本卓也, 後藤康夫: 日本接着学会誌, **47**, 154 (2011)

*

*

*

*

*