銅短繊維混入による高導電性プラスチックの開発

野口 裕之*・中川 威雄*

Development of High Conductivity Plastic Using Short Copper Fiber

Noguchi, Hiroyuki*/Nakagawa, Takeo*

Many researches are being conducted on conductive plastic for use for static electricity prevention and electromagnetic shielding. The aim of this study is to fabricate a power circuit which allows flow of current to a considerable extent using compression molded conductive plastic. First, to minimize the electric resistance of the conductive plastic, experimentations were carried out on the volume resistivity and formability of a compression molded product containing a high amount of short copper fibers in the resin (16~50 vol%).

The results showed that $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ volume resistivity can be achieved. In the experiment, the composition was adjusted using commercially available conductive materials. We also studied the heat generation characteristics by passing about 10 ampere current through the compression molded material.

Key words : Conductive plastic/Short copper fiber/Volume resistivity

1. はじめに

導電フィラーを樹脂に混入することにより、導電性プラスチックを製造する試みが盛んに行われるようになったのは、電磁波シールドの問題が登場してきてからであり、今からおよそ20年前にさかのぼる¹⁾。最初はカーボン等の粒状フィラーを混入したが²⁾、その後繊維状フィラーが適していることがわかり、カーボン繊維や金属繊維が混入されるようになった³⁾。特にびびり振動切削法⁴⁾により銅やアルミ、それらの合金の短繊維が簡単に作れるようになってその研究は加速した。微細な直径のステンレス繊維は高価ではあるが、添加量が少なくても繊維長を長くすれば成形性を低下させずに、必要な導電性が得られることで実用化された⁵⁾。特にベルギーのベカルト社で樹脂と繊維を複合して押出したペレットを使い分散性の問題を解決したことは大きな飛躍であった。その後東芝ケミカルでは銅繊維を用いて類似のペレットを製作する方法を開発した⁶⁾。この場合は図1のようにはんだ線を内部に配し射出成形機でペレットが混練中に銅線同士がはんだで接合する対策をとり安定した導電材とした。この場合はんだの融点とABS樹脂の軟化温度に近いことをうまく利用している。これらの

Fig.1 External view of EMICLEAR master pellet

材料はいずれも電磁波シールド用として開発され、導電性を表す体積固有抵抗は $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーである。

本研究は射出成形で立体的な配線を行うことを目標に、より高い導電性をもつ射出成形可能な材料開発を行うことを目的としている。本報では高い導電性を得る方法として、銅短繊維とはんだを混入・混練する方法を前提として、この方法でどこまで高い導電性が得られるかを明らかにする。

2. 混練方法

本研究では図2のように銅繊維とABS樹脂とはんだを混練して導電性樹脂を得る方法を採用した。実際には、ABS樹脂と銅繊維とはんだの複合体である市販のペレット(東芝ケミカル;エミクリヤSタイプ)に銅繊維とはんだを添加して、銅繊維量の割合を増やした。はんだは共

* 東京大学 生産技術研究所
東京都港区六本木 7-22-1 (〒106-8558)
Institute of Industrial Science, University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8558, Japan
1998. 9. 17 受理

Fig. 2 Fabrication of conductive plastic

Fig. 3 Mold and molded product

Table 1 Compression molding conditions

Mold A	Molding pressure (MPa)	100, 200
	Groove size of mold (mm)	6×5×90
Mold B	Molding pressure (MPa)	100, 200
	Groove size of mold (mm)	6×6×90, 5×5×90, 4×4×90, 3×3×90
Mold C	Molding pressure (MPa)	100, 200
	Groove size of mold (mm)	3×3×90, 2×2×90, 1×1×90, 0.5×0.5×90
	Dice temperature (°C)	210
	Mold temperature (°C)	160~180

品組成のはんだ粉末を用いた。繊維は上記の市販複合材より ABS 樹脂成分とはんだ線を除くことにより、同一の直径 50 μm 、長さ 6 mm の銅繊維を準備した。したがってのはんだは不足量のみ補充した。

混練機は(株)森山製作所の 2 軸加圧型混練機 (ミックスラボ, ML-500) を使用している。混練における回転速度は 50 min^{-1} 、ヒーター設定温度 210°C、混練時間 10 分、アルゴン雰囲気で行った。また、混練後は導電材を円柱状に金型成形し、これを矩形断面の放射状溝を持つ 3 種類の金型 A (幅×深さ×長さ: 6×5×90 mm)、金型 B (6×6×90 mm, 5×5×90 mm, 4×4×90 mm, 3×3×90 mm)、金型 C (3×3×90 mm, 2×2×90 mm, 1×1×90 mm, 0.5×0.5×90 mm) に圧縮成形により充填し、その成形体の抵抗値を調べた。図 3 に金型 A、金型 B とそれぞれの金型による成形体を示す。圧縮成形の条件を表 1 にまとめた。

3. 導電性の評価

混練した導電性プラスチックの混合割合を表 2 に示す。

Table 2 Contents of copper fiber in specimen

Copper fiber (vol%)	16.2	30	40	50
Solder (vol%)	1.6	3	4	5
ABS polymer (vol%)	82.2	67	56	45
Density (10^3kg/m^3)	2.4	3.6	4.5	5.3

Fig. 4 Relation between content of copper fiber and volume resistivity

Table 3 Dispersion of resistance (mΩ) [Mold A]

Copper fiber (vol%)	16.2	30	40
Number			
1	4.7	2.8	2.0
2	7.0	3.0	1.7
3	6.5	3.0	1.8
4	5.7	2.5	1.8
Average	6.0	2.8	1.8
Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{-4}	9.3×10^{-5}	6×10^{-5}

銅繊維含有量は 16.2 vol% から最高 50 vol% まで 4 段階に変化させた。このときのはんだ量は市販導電性プラスチックを参考に銅繊維の 10 vol% とした。したがって残りが ABS 樹脂となり、銅繊維 50 vol% の条件では 45 vol% と半分以上の樹脂量となる。

図 4 に測定した体積固有抵抗の値を示す。銅繊維の混入量約 30 vol% を境として、体積固有抵抗値が $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダとなっている。銅のそれが $1.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから、銅繊維 50 vol% を混入するものでは、ほぼ 15 倍の抵抗値まで近づいている。図中に示すように、混練が大気中で行われると、抵抗値は大幅に上昇する。これは金属成分の酸化により生じた酸化被膜のため、十分な接合が行われていないことによるものと思われる。

これらの電気抵抗の測定は、試験片にドリルで穴をあけ、その穴にリード線をはんだ付けして行った。また抵抗値は 8 本の足を持つ放射状成形品の直線端間の 4 本の抵抗測定を行ったが、その抵抗値のばらつきを表 3 に示す。ばらつきの最大値は 21% であり、比較的ばらつきの少ない値が

得られていると言えよう．これに対し，銅繊維を約 3 vol %を含む市販の電磁波シールド材では図 5 のようにゲートからの位置および切出し方向などにより導電性にかなり大きなばらつきが認められるが，温度変化に対する体積固有抵抗値の変化はなく安定している．

4. 通電による昇温

試作した 4 種の導電性プラスチックに対して，交流電流を流し試料の表面温度の時間変化を測定した．各試料の電

Fig. 5 Measured part and volume resistivity of commercially available conductive plastic (ABS : base resin, copper fiber : 3 vol%, solder : 0.3 vol%)

Fig. 6 Tests on heat generation during conduction

流値は約 10 アンペアとした．図 6 にその結果を示すが，繊維混入量の少ない 3 × 3 mm の細径の成形体を除いては温度上昇は 10℃ 程度である．また，30 分程度連続通電しても変化が少ない．これは繊維同士が確実にばんだ付けされているからと考えられる．このことは電力系の電線として使用できる可能性のあることを示している．

5. 流動性の評価

矩形の断面形状を変化させた放射状金型を用いて，圧縮成形を行い，銅繊維混入量と流動性の関係を調べた．成形圧力は 100 MPa と 200 MPa の 2 種類について行い，金型への充填状況により流動性を判断した．

その結果を表 4 と図 7 に示すが，銅繊維が 40 vol% のものは 2 mm 角までの成形が可能であった．しかし，50 vol% のものは 4 × 4 mm 角のものでも完全な充填はできなかった．1 mm 角以下のものはいずれの材料も完全な充填が成功しなかった．以上の結果より，細線による射出配線には流動性が劣ることが最大の課題であり，実用のために

Table 4 Success or failure of molding by molding conditions

Molding pressure (MPa)	Copper fiber (vol%)	Groove size of mold (Square : mm)						
		6	5	4	3	2	1	0.5
100	16	○	○	○	○	○	×	×
	30	○	○	○	○	△	×	×
	40	○	○	○	○	△	×	×
	50	×	×	×	×	×	×	×
200	16	○	○	○	○	○	△	×
	30	○	○	○	○	○	×	×
	40	○	○	○	○	○	×	×
	50	○	○	△	×	×	×	×

○ Good injection molding △ Just short molding × Short molding

Fig. 7 Molding limit diagram under conditions of cross section area and content of copper fiber

Fig. 8 Distribution of fiber

はこの問題解決が不可欠と言える。

6. 繊維分散状況の観察

本研究における圧縮成形実験においては、成形速度や金型温度など一般の射出成形とはかなり異なるものの、中央部より材料は放射状に流れていく形をとっている。混入された銅繊維は混練時に折れ曲がりお互いに絡み合っている。圧縮成形時には繊維が接触しながら流動するため、繊維混入量の増加にしたがい繊維の方向性はなくなるものと想定される。これら繊維の分散状況を調べる目的で成形体の断面を観察した。その結果を図8に示す。これによれば、おおむね繊維は均一に分散しているものの、16 vol%添加の試料では繊維の分散に偏りが観察されるが、繊維混入量の増加にしたがい均一化されている。さらに導電性を発現させるための繊維同士の接触箇所も混入量の増加にしたがい多くなることが観察された。また、繊維の方向性についても、繊維の流動方向とその直角方向で多少の差は認められるものの、はっきりした方向性は観察できなかった。これ

には、混入した繊維長さに比較して圧縮成形体の形状が小さいため成形方法自体に余り方向性が現れないものであることや、繊維の接触や絡み合いのために方向性がでにくいためと考えられる。

7. 結 論

電磁波シールド用の金属繊維混入の導電性プラスチックと同様な手法により、金属繊維混入量を混練限界まで増大させ高導電性プラスチックを試作してみたところ以下のような結論を得た。

- 1) 銅短繊維とABS樹脂の組合せで、接合のためにはんだを添加し、混練する方法で、銅繊維含有率50 vol%までの導電性プラスチックを得た。
- 2) 体積固有抵抗は銅繊維30 vol%以上で $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの値が得られることがわかった。また50 vol%では $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得られた。
- 3) またこの導電材の圧縮成形体に通電しても抵抗値が低いものは、発熱することはない。
- 4) しかし、圧縮成形における流動性はかなり低下し、1 mm角以下の細線は成形不可能なレベルで、太線でも銅繊維50 vol%のものは圧縮成形が困難である。
- 5) 繊維混入率の低い市販導電性プラスチックでは、試料の測定部位により導電性に大きな違いが生じた。
- 6) 銅繊維の分散状況は繊維混入率が多くなるにしたがいおおむね均一化されていたが、これに合わせ、導電性を発現させるための銅繊維の接触箇所も増大した。

参 考 文 献

- 1) 佐藤利夫：工業材料，**32**(10)，62-68 (1984)
- 2) 長谷川正，鈴木忠信：工業材料，**30**(10)，25-31 (1982)
- 3) 柳沢 章，中川威雄，野口裕之：導電性材料をめぐる最近の動向（久保輝一郎，石橋正嗣，本多敏雄），56 (1992) 材料技術研究会
- 4) 中川威雄，鈴木 清，植松哲太郎，小山浩幸：精密機械，**47**(11)，1399-1405 (1981)
- 5) 中西清隆：日経ニューマテリアル，**10**(69)，40-54 (1989)
- 6) 杉村宣雄，岩瀬英裕，小嶋政夫：成形加工，**4**(7)，403-410 (1992)