

# 極微量長尺単層カーボンナノチューブ添加による 高硬度セラミックスのレーザー加工性の改善

香川大学 創造工学科  
教授 楠瀬 尚史

(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019214-B2)

キーワード：窒化アルミニウム，カーボンナノチューブ，レーザー加工

## 1. 研究の目的と背景

構造用セラミックスに代表される  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{AlN}$  は高硬度かつ高強度であるため機械加工が困難であり製品価格の70%が加工コストと言われている<sup>1,2)</sup>。セラミックスが金属に比べて優れた硬度，耐熱性，耐食性をもちながら，その実用化が制限されている大きな要因はその加工コストからくる高価格にあると言われている。この高価な加工コストのため，セラミックスは金属に比べ強度，耐熱性，耐摩耗性，耐腐食性などの優れた特性を持ちながら，その応用範囲が制限されてきた。そこで，我々は低コストで加工できるレーザー加工に注目した。近年，小型のファイバーレーザー加工機の出現により加工機器価格が大幅に下がってきたため，その実用的な加工範囲の把握は，今後の加工分野のみならずセラミックス分野の動向に影響を与えると予想される。特に，急激に需要の伸びている電子部品の基板に用いられるセラミックスでは複雑なパターンを必要とするが，比較的薄い0.5~2mmの薄膜であることが多くレーザー加工の適応性が高く，単なる加工分野の研究のみならず，電子部品産業にも刺激を与える研究になると予想される。

現在のところ，耐熱性が高いためレーザー加工が困難と考えられている構造用セラミックスの加工例や実績は，樹脂や金属材料に比べ圧倒的に少ないと言える。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZrO}_2$  などでは加工例が報告されているが，加工可能かどうかという装置性能重視のポイントに焦点が置かれているため，加工できるようにするためには「何を改善すべきか」材料からのアプローチは全く進んでいない。本研究では，セラミックスをレーザー加工し易くするためにカーボンとの複合材料について検討を行う。耐熱性の高いカーボンは決してレーザー加工しやすい材料ではないが，レーザー光の吸収が良く， $\text{Al}_2\text{O}_3$  の約3分の1程度の出力で加工可能である。そのため， $\text{Al}_2\text{O}_3$  を加工するにはレーザー加工をスムーズに導入するため，表面にカーボンの罝書きが施されることがある。これより，レーザー難加工性のセラミックスにカーボンを複合化することによって，レーザー光の吸収を促進し，何らかの加工性の向上が期待できる。また，レーザー加工における複合材料の知見としてはCFRPがほとんどであるが，高硬度材料であるセラミックスの複合材料においては報告例がなく理学的にも興味深

い研究となることが予想される。

カーボンを複合化した場合，レーザー加工に与える効果としては，レーザーエネルギーの吸収体としての役割があるカーボンはレーザー光によって昇華するほどのエネルギーを蓄えることができることが報告されている。この分散されたカーボンが得たエネルギーを隣接するセラミックスにも伝搬することができれば，セラミックスのレーザー加工性を改善することが期待できる。このようなカーボン分散セラミックスにおいて理想的なカーボンの材料は，カーボン材料の中でも最も高い光吸収性能を有し，さらにより少量で連続的にマトリックス中に分散できるカーボンナノチューブ (CNT) にあると思われる。一般的なアスペクト比100程度のCNTを複合化した場合，三次元的に連続した構造を形成するために1~3vol%程度のCNT添加が必要になる。しかしながら，我々は長さが600 $\mu\text{m}$ 程度ある長尺単層CNT (SWCNT) をセラミックス中に分散することにより従来の10分の1のわずか0.1vol%添加するだけで三次元的な連続相を形成できることを確認している (図1(a)(b))。これより，より均一にセラミックス中にレーザーエネルギーを取り入れることが可能になり，より低出力のレーザー出力で加工が可能になると期待できる。

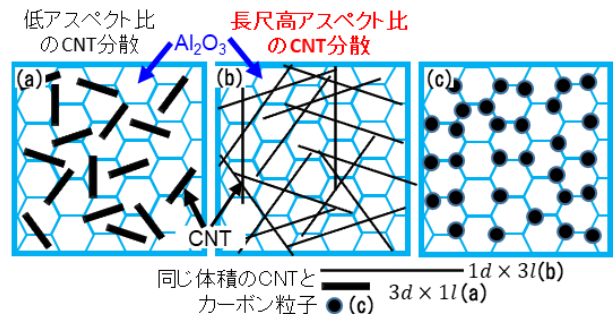


図1 CNTのアスペクト比 (直径  $d$  × 長さ  $l$ ) が連続的に均一な分散に与える影響

本研究では，長尺SWCNTを均一に分散するためにイオン性の界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)，非イオン性界面活性剤であるポリビニルピロリドン (PVP) を界面活性剤として加え，より少量のCNTを連続的かつ均一に分散できる作製条件を検討す

るために、極少量の 0.1~0.4vol%の長尺 SWCNT を含む Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および AlN 複合材料の作製を行った。比較のために、一次元形状ではない等軸状のカーボン粒子も添加して導電相の添加量および形状がレーザー加工性に与える影響を調べた。また、導電相が連続相となったときには導電性も発現するため、放電加工性との違いについても調査した。

## 2. 実験方法

### 2・1 分散剤の効果

本研究ではセラミックス粉末と CNT の混合において、アルコール中で超音波分散を行う。しかしながら、直径 3~5nm 長さ 100~600 $\mu$ m アスペクト比 100000 の長尺 SWCNT (SG101, ゼオンナノテクのジー(株))のアルコール中分散における分散剤の効果については報告されていない。まず、セラミックス粉末として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(TM-DAR, 大明化学, 平均粒径 0.12 $\mu$ m)をモデルセラミックス粉末として用い、分散剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(Sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS)(東京化成工業株式会社) ポリビニルピロリドン K25(polyvinylpyrrolidone, PVP)(和光純薬工業株式会社)を添加し、アルコール中で長尺 SWCNT の超音波分散を行った。分散剤の評価としては、作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体の電気抵抗率と相対密度から長尺 SWCNT の分散剤を決定した。

### 2・2 AlN-長尺 SWCNT 混合粉末の作製

マトリックスとして AlN 粉末(高純度窒化アルミニウム粉末 E グレード, 株式会社トクヤマ, 粒径 1 $\mu$ m), 導電相として長尺 SWCNT 粉末を用いた。長尺 SWCNT の添加量が AlN に対して 0~0.4vol%となるように調整し粉末作製を行った。計量した AlN と SWCNT をエタノール中に分散させ、AlN 中に SWCNT を均一に分散させるためにホモジナイザーを用いて、超音波分散処理を行った。分散したスラリーからエバポレーターを用い、温浴層に超音波を照射しながら溶媒を除去した。得られた乾燥混合粉末を、さらに 45 $^{\circ}$ C で 24 時間乾燥を行った。得られた混合粉末に存在する大きな凝集体を乳鉢により手で破碎し、焼結用の複合粉末とした。

### 2・3 AlN/長尺 SWCNT 焼結体の作製

得られた粉末は、N<sub>2</sub> 雰囲気中で 30MPa の一軸加圧下、1700 $^{\circ}$ C で 1 時間ホットプレス焼結 (HP) を行った。昇温は、室温から 1000 $^{\circ}$ C までを真空で行い、1000 $^{\circ}$ C で窒素ガスの導入と一軸加圧を印加し、焼結温度まで 10 $^{\circ}$ C/分で昇温した。また、AlN 焼結体に関しては、熱伝導率や焼結性の向上を期待して、液相焼結を促進する Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YT3CP, 日本イットリウム株式会社, 粒径 0.5~2 $\mu$ m)を超音波混合時に 1, 2, 5wt%添加し、同様に焼結体が作製された。

### 2・4 焼結体の特性評価

電気抵抗率測定:カーボンの連続相が焼結体中に構築されているかどうかの判断は、電気抵抗率の評価によって行った。本研究では、10<sup>3</sup> $\Omega$ cm より高抵抗のサンプルは、ガード電極付きの直流二端子法により定電流測定計 (A65217,

KEITHLEY)を用い測定を行い、抵抗の低いサンプルにおいては、低抵抗抵抗率計(ロレスタ GPMCP-T610 型, 株式会社三菱化学アナリテック)で測定を行った。

密度測定:相対密度は、焼結体の表面を 0.5mm 以上加工した後、トルエンを用いたアルキメデス法により、かさ密度を測定し、理論密度で割ることにより求めた。理論密度の計算には、混合した原料の組成から理論密度を決定し、熱処理による反応は考慮しないこととした。計算に用いた原料の密度は、AlN:3.26 g/cm<sup>3</sup>, 長尺 SWCNT:2.00 g/cm<sup>3</sup>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5.031g/cm<sup>3</sup>, CeO<sub>2</sub>:7.215 g/cm<sup>3</sup>, MgO:3.34 g/cm<sup>3</sup>, CaO:3.65g/cm<sup>3</sup>とした。

熱伝導率測定:熱伝導率は以下の計算式により求めた。

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho$$

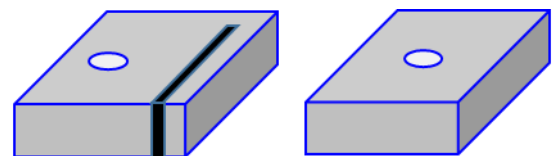
$\lambda$ :熱伝導率 (W/mK),  $\alpha$ :熱拡散率 (m<sup>2</sup>/s),  $C_p$ :比熱 (J/g $\cdot$ K),  $\rho$ :材料の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

作製した AlN/長尺 SWCNT 焼結体を 10mm 角 $\times$ 厚さ 1mm に加工し、熱拡散率  $\alpha$  を Xe フラッシュアナライザー (LFA447 Nanoflash, Netzsch)によって測定した。また、比熱  $C_p$  は示差走査熱量測定装置 (DSC200F3, Netzsch)を用い-50 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ Cまで比熱測定を行い、25 $^{\circ}$ Cにおける比熱を 0.7J/g $\cdot$ Kであることを決定した。

微細組織観察:AlN 焼結対中の長尺 SWCNT の分散状態を SEM (S-5000, 日立ハイテクノロジーズ)により確認を行った。抵抗の高いサンプルは、オスミウムによる導電コートを行った。

レーザー加工:約 10mm 角 $\times$ 厚さ約 1.5mm の AlN 焼結体をファイバーレーザーと CO<sub>2</sub> レーザーにより加工した。ファイバーレーザー加工は、加工装置 (YLS-600/6000-QCW-AC, IPG フォトニクス)を使用し、レーザー出力 1.8kW, パルス幅 0.3msec/繰り返し周波数 25Hz, 送り速度 35mm/min, アシストガス酸素の条件で、レーザースポット径  $\phi$ 0.1mm を用い、 $\phi$ 1mm の穴あけ加工と直線の切断加工を行った (図 2(a))。CO<sub>2</sub> レーザー加工は、加工装置 (ML-3020D, 三菱電機)を使用し、CO<sub>2</sub> レーザー波長 10.6 $\mu$ m, レーザー平均出力 60W/ピーク出力 3kW, デューティー2%/繰り返し周波数 60Hz, 送り速度 30mm/min, アシストガス酸素の条件で、レーザーのスポット径  $\phi$ 0.14mm を用い、 $\phi$ 1mm の穴あけ加工を行った (図 2(b))。

放電加工:10mm 角 $\times$ 厚さ 1.5mm に加工した焼結体を放電加工機 (ソディック社製)を使用し、加工電圧 220V (コンデンサ容量約 50pF)で  $\phi$ 1mm の細穴放電加工を行った。



(a)ファイバーレーザー加工 (b)CO<sub>2</sub>レーザー加工

図 2 レーザー加工図面

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 分散剤の効果

CNTは構成原子のほとんどが表面原子であるため、隣接するCNT間のファンデルワールス力による凝集が生じやすくなる。CNTの解凝集および均一分散させる方法として、界面活性剤を添加する方法があり、界面活性剤を分散剤として用いる場合、一般的にイオン性のSDBSやドデシル硫酸ナトリウム(SDS)や非イオン性のポリビニルピロリドン(PVP)が用いられることが多い。本研究においては、CNTを分散させるため、イオン性界面活性剤としては分子中にベンゼン環をもつSDBSを選択した。予備実験より、SDBSに関してはCNT重量の2倍量、PVPに関しては10倍量で良好な分散状態が得られることが確認されている(図3)。今回は、 $Al_2O_3$ 粉末に長尺SWCNTを0.15vol%を添加して、アルコール中で超音波ホモジナイザー混合した混合粉末をHP焼結し、得られた焼結体の電気抵抗率から用いる分散剤について検討した。表1に、分散剤無添加、CNTの2倍量のSDBS添加、10倍量のPVP添加のものの電気抵抗率と相対密度を表しています。当初の予想に反して、電気抵抗率の差があまり小さくなく、分散剤の効果が顕著に現れるということがなかった。この理由としては、本研究では分散溶媒としてアルコールを用いているため、水溶媒よりもカーボンとの親和性が高かったためと考えられる。しかしながら、相対的に見て分散剤を添加した方が低抵抗化できることが確認できたため、次に分散剤についての比較を考察した。SDBSとPVPの違いに関しては、電気抵抗率ではあまり差がなかったものの、相対密度に関して大きな差が出ていることがわかる。本材料を電子部品製造装置での応用を考えたときに、材料表面に存在する空孔は、パーティクルと言われる不純物の混入を招く最も大きな問題の原因になり得ることが分かっている。このPVPにおける相対密度低下の原因としては、PVPの多量な添加にあるのではないかと考えられる。SDBSに関してはわずか2倍量であったため、影響は出なかったが、10倍量の分散剤は焼結時に分化した残存炭化成分がガス化して気孔を形成していることが予想される。これらの結果を考慮して、以後の実験ではカーボン成分の2倍量のSDBSを分散剤として添加して実験を行った。

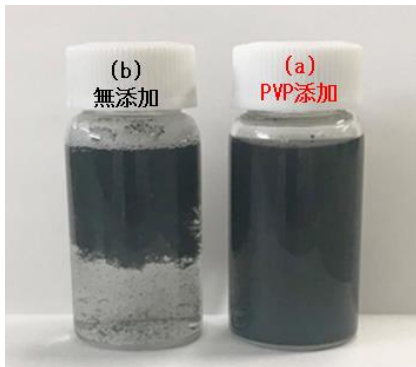


図3 界面活性剤添加によるCNT分散効果

表1.  $Al_2O_3/0.15vol\%$ 長尺SWCNT

分散剤	電気抵抗率: $\Omega\text{cm}$	相対密度: %
無添加	$3.6 \times 10^3$	100
SDBS	$1.6 \times 10^3$	99.6
PVP	$2.1 \times 10^3$	99.1

#### 3.2 AlN/CNT 複合材料におけるCNT形状の影響

レーザー加工において、CNTがセラミックス中で連続相になることが影響を与えるか調べることを本研究の目的の一つとしている。まず、CNTの異方性形状が連続相の形成に与える影響について調べた。使用したCNTは、従来用いられている多層CNT(従来のCNT、外径20~30nm/内径1~2nm、長さ0.5~2 $\mu\text{m}$ 、和光純薬工業)、およびより異方性の大きな長尺SWCNTである。それぞれのCNT添加量を変化させ、1700°CでHP焼結を行った試料の電気抵抗率を図4に示す。絶縁体であるAlN単相のみで作成した試料の電気抵抗率が $7.0 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ という高抵抗に対して、従来のCNTを添加したものでは2vol%添加から抵抗が下がりはじめ、3vol%で $2.6 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ となった。一方、長尺SWCNT添加のものは0.2vol%添加から抵抗が下がりはじめ、0.3vol%で $1.2 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ にまで電気抵抗率が低下した。一般的に、マトリックスと同程度の粒径で形状異方性のない導電性第二相を添加する場合、20~30vol%の添加で抵抗の低下が観察されることが報告されている<sup>3-5)</sup>。しかしながら、一次元構造を有する形状異方性が大きなCNTを添加することによって、粒子状導電相に比べ遙かに低添加量で電気抵抗率が低下することが確認された。特に、長尺SWCNTを添加した試料は、従来の多層CNTの10分の1に匹敵するわずか0.3vol%で電気抵抗率が低下している。これは長尺SWCNTがAlN焼結体中において、図1の(a)および(b)に示したように、従来のCNTよりも効率的に導電経路を形成した結果と考えられる。これより、レーザー加工に有利と考えられるカーボンの連続相の形成には、異方性の極度に大きな長尺SWCNTの添加が有効であると考えられる。

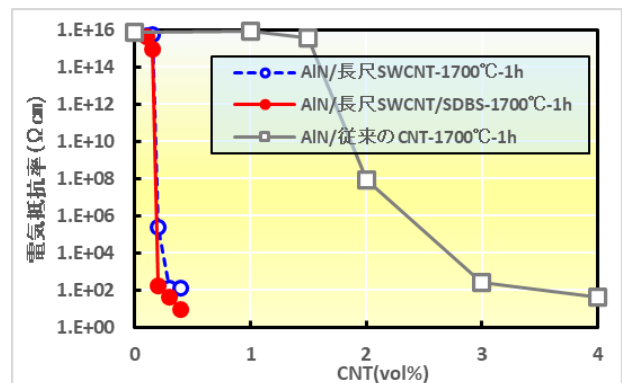


図4 AlN/CNT 焼結体の電気抵抗率に関するCNT形状の影響

### 3・3 AlN/長尺SWCNTにおけるSDBS分散剤の添加効果

図4にはAlNにおける分散剤SDBSの効果も示されている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様に決して大きいわけではないが、AlNマトリックスに関しても、長尺SWCNT添加量0.2vol%において、SDBS無添加では $2.3 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ であったが、添加することにより $1.7 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ まで低下した。この抵抗率の低下から考えると、AlNにおいても優れた分散効果が得られていることが期待される。図5には、長尺SWCNTを0.4vol%添加したAlN焼結体の破面のSEM観察をしめす。SDBSを添加してもしなくても、長尺SWCNTは凝集状態で分散していることがわかる。AlNの原料粒径が1 $\mu\text{m}$ で焼結後に焼く3~5 $\mu\text{m}$ まで大きくなっていることから、粒成長過程において、三重点などの多粒子界に移動したものが凝集していると考えられるので、混合時点ではこれらの写真よりは均一に分散していると予想される。SDBSを添加したものと、しなかったものの差としては、やはりSDBSを添加したものが、より均一に分散していることがわかる。さらに大きな差としてはSDBSを添加したものの破壊様式として、粒内破壊が多く見られたことにある。恐らく、SDBSを添加することにより、SWCNTの分散がより均一となったため、AlNの粒成長が抑制されたためと考えられる。粒径が大きい場合、粒界にかかる残留応力が大きくなり、粒界破壊を誘発しやすい。それゆえ、SDBS添加の焼結体で粒界破壊が多く見られたことも、やはりSDBSによる分散性の向上を支持していると言える。

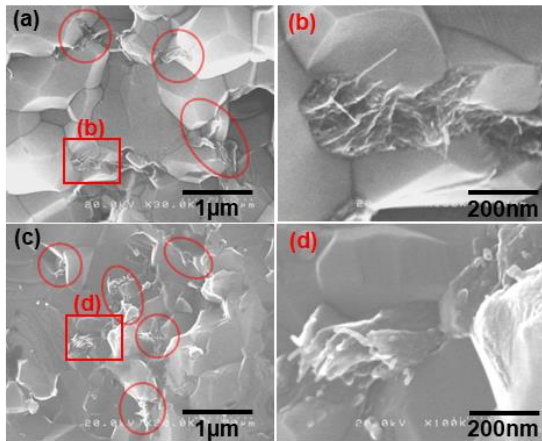


図5 AlN/0.4vol%長尺CNT焼結体の破面のSEM観察  
(a) (b)SDBS無添加, (c) (d)SDBS添加

### 3・4 AlN/長尺SWCNTにおけるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加効果

AlNは耐熱性と高熱伝導性を有しているため、電子部品の製造装置の中でも高温で使用できる部品として最も期待されている。AlNの熱伝導性の向上には、AlN粒子内に固溶する酸素を焼結助剤を用いて溶解再析出機構により取り除くことができる液相焼結で緻密化させることが望ましい。先に記したように、SDBSによりCNTの凝集が解消され分散性は改善したが、分散したCNTの影響でAlN粒子の粒成長が阻害され、後述するように密度、熱伝導率は

やや低下するという結果になった。

AlN粒子の粒成長を液相焼結により促進させ、密度、熱伝導率を改善するために、AlNの溶解再析出に優れた特性を持つ希土類酸化物であるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加する実験を行った。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、1400°C以降においてAlNの表面に存在するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応し、濡れ性の良いイットリウムアルミネート複合酸化物の液相を形成する。AlN粒子は、この液相中で溶解再析出を繰り返し、AlN粒内の固溶酸素を取り除くとともに、粒成長および緻密化を達成する。

図6に、1700°Cで焼結したAlN/長尺SWCNT複合材料の電気抵抗率における長尺SWCNTとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量との関係を示す。焼結助剤Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をSDBSに加えて添加すると、1~2wt%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では電気抵抗率はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>無添加と比較して低下し、5wt%では上昇した。これは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では緻密化と粒成長により粒界が減少し、導電経路の形成に寄与したが、CNTは1500°C以上でY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して酸化するため、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量が増加し5wt%に達するとCNTと接触するY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量も増加し、酸化するCNTが増えたことで、導電相が減少したことが原因と考えられる。

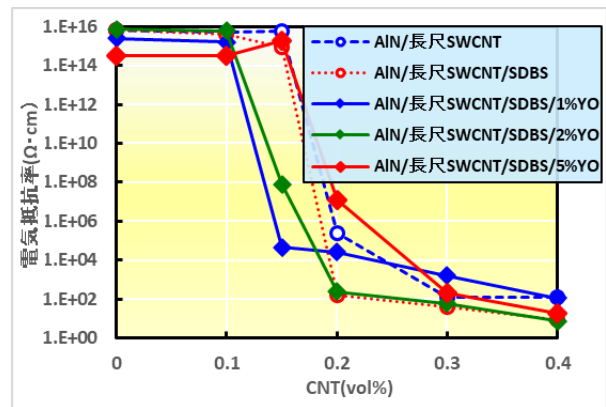


図6 1700°Cで焼結したAlN/長尺SWCNT複合材料の電気抵抗率におけるCNTとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の関係

図7および8に、図6と同様のサンプルの熱伝導率および相対密度における長尺SWCNTとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量との関係を示す。CNT添加量の増加に伴い、熱伝導率はやや低下する傾向がみられた。わずかな低下ではあるが、導電相の添加量が増加することで、相対密度が低下する傾向にあり、粒成長も阻害されることから、熱伝導率が減少したと推察できる。しかしながら、粒成長と固溶酸素の除去のためにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したものでは添加量に伴い熱伝導率は上昇する傾向がみられた。同条件にてAlN単相で焼結した試料の熱伝導率は88W/mKであり、AlN/0.1vol%長尺SWCNT/SDBS/1,2,5wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で焼結した試料の熱伝導率は、それぞれ96, 109, 110W/mKであることから、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は焼結助剤としての役割を十分に果たし、熱伝導向上に寄与したと言える。

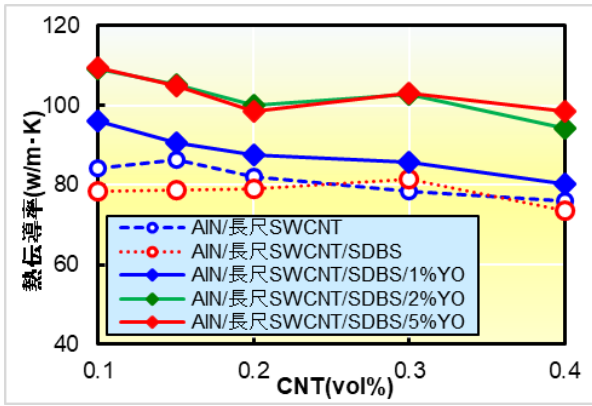


図7 1700°Cで焼結したAlN/長尺SWCNT複合材料の熱伝導率におけるCNTとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の関係

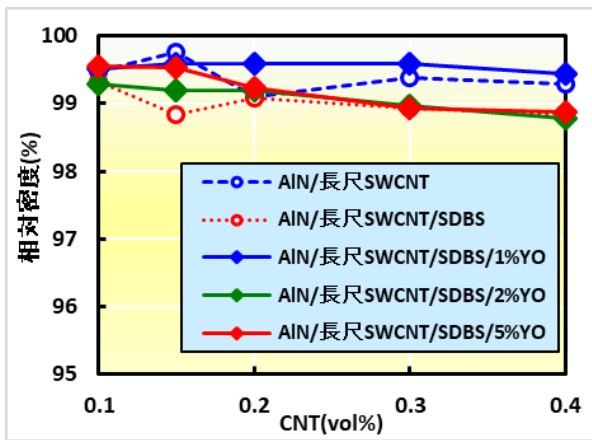


図8 1700°Cで焼結したAlN/長尺SWCNT複合材料の相対密度におけるCNTとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の関係

### 3.4 レーザー加工および放電加工

上記のサンプルのうち、高熱伝導と連続した長尺SWCNT分散性を示す低抵抗が得られたAlN/0.3,0.4,0.5vol%長尺SWCNT/SDBS/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびカーボンを添加していないAlN/0vol%長尺SWCNT/SDBS/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、さらに0.4vol%カーボン粒子(#2600, 三菱化学㈱, 粒径13nm)を添加したAlN/0.4vol%カーボン粒子/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についてレーザー加工を行った。カーボン粒子添加サンプルに関しては、連続的なカーボンの分散が必要か調べるためである。つまり低抵抗の長尺SWCNT添加のサンプルのみが加工できた場合は、AlNのレーザー加工には連続したカーボン相が有効ということになる。また、長尺SWCNTおよびカーボン粒子添加で加工ができた場合、カーボン添加は有効であるが連続相は必要で無いということになる。そして、全て加工できた場合は、本レーザー加工条件において特にカーボンの添加は必要ないということになる。

図9に、CNT無添加、粒子状カーボン添加、0.4vol%長尺SWCNT添加のファイバーレーザー加工結果を示す。穴あけ加工は10秒で行ったが、加工性は本試験で用いた5つのサンプルに関して重要な差は検出できなかった。5つのサ

ンプルのうちCNT無添加のものが灰色で、カーボンを添加した残りの4つのサンプルは黒色であった。また、長尺SWCNTを添加した3つのサンプルは電気抵抗率10<sup>2</sup>Ωcm以下でカーボンの連続相が焼結体中に形成されていることが予想される。しかしながら、本加工条件においては色やカーボンの連続性に関しては効果が得られなかった。加工表面のダメージに関して、CNT無添加のものに比べCNT複合材料で大きいようにも見られるが、無添加の灰色焼結体よりも黒色の4つのCNT複合材料で、より白色に見えるクラックが写りやすかったためと思われる。目視では大きな違いは見られなかった。

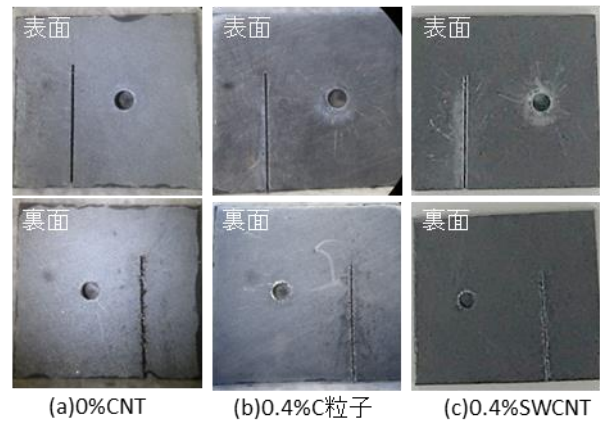


図9 ファイバーレーザーによる加工(a) AlN/0vol%長尺SWCNT/SDBS/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) AlN/0.4vol%カーボン粒子/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) AlN/0.4vol%長尺SWCNT/SDBS/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

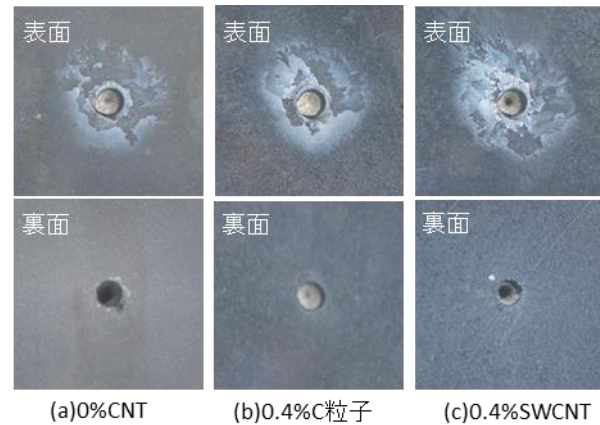


図10 CO<sub>2</sub>レーザーによる加工(a) AlN/0vol%長尺SWCNT/SDBS/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) AlN/0.4vol%カーボン粒子/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) AlN/0.4vol%長尺SWCNT/SDBS/5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

図10にも、同様にCO<sub>2</sub>レーザーを用い、10秒で穴あけ加工を行った結果を示す。CO<sub>2</sub>レーザーでは黒色ほど有利になるとは思われたが、実際こちらに関しても、サンプルの違いによって大きな差が得られなかった。サンプルの差ではないが、ファイバーレーザーと大きく異なる点としては、サンプルのレーザー入射表面のダメージが、CO<sub>2</sub>レーザー

加工で大きいことがわかる。恐らく、CO<sub>2</sub>レーザーにおいては、サンプルの表面温度が広い範囲で上がっており、酸化層がより大きく形成されたためと考えられる。また、長尺SWCNTの添加によって若干ダメージ層が広いように感じられるかもしれないが、熱伝導率の低下が影響している可能性があると考えられる。

以上の結果より、レーザー加工を試した全てのサンプルにおいて大きな差がなく、厚さ1.5mmを約10で加工が可能であった。色およびカーボン層の連続性（電気抵抗率）に関して加工できることを重視して試験したため、出力が高すぎた可能性もある。出力を下げて試験することによって、これらの因子の影響を調べることは可能かもしれない。

また、本複合材料では長尺SWCNTをわずか0.4vol%添加することによって、 $7 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ の電気抵抗率を示し、実際、放電加工可能な $10^0 \Omega \text{cm}$ 台の低抵抗を達成している。絶縁体のセラミックスであっても微量の導電相で抵抗を下げて放電加工が可能になることが報告されている<sup>6,7)</sup>。図11には放電加工の結果を示している。0.4vol%添加のものでは放電が確認され芯出しまでできたが、貫通孔の形成は不可能であった。しかしながら、0.5vol%以上添加することにより、貫通孔を作製することができた。ただし、加工時間が厚さ1.5mmのものでも、長尺SWCNT0.5vol%添加で54分、0.6vol%添加で34分を要し、レーザー加工よりもはるかに長い加工時間を要した。

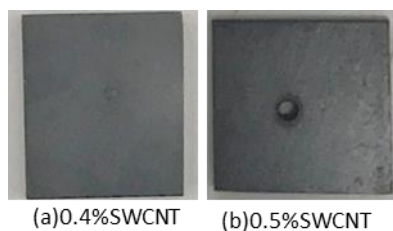


図 11 放電加工 (a) AlN/0.4vol%長尺 SWCNT/ SDBS/ 5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) AlN/0.5vol%長尺 SWCNT/ SDBS/ 5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4. 結 言

高硬度と高熱伝導性を有するAlNセラミックスの加工コストを低下させるために、レーザー加工を導入することは有効である。本研究では、AlNのレーザー加工を可能に

するために、カーボン連続相を導入し、その効果について調べた。カーボン相として長尺SWCNTを添加することにより、従来のCNTの10分の1であるわずか0.2vol%で、100W/mKの高熱伝導を維持した状態で、 $10^2 \Omega \text{cm}$ 台の低抵抗を達成した。これより、長尺SWCNTを用いることにより、AlN中にわずか0.2vol%でカーボンの連続相を形成できることがわかった。

これらのサンプルにファイバーレーザーとCO<sub>2</sub>レーザーの2種類のレーザー加工を行ったところ、全てのサンプルにおいて同程度の加工が可能であり、レーザー吸収能力に優れたカーボン材料の導入に関して、色や連続性の影響を見ることはできなかった。より出力の低い加工条件を適応することにより、効果を調べることが可能になるかもしれない。

#### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の2019年度一般研究開発助成(AF-2019214-B2)を受けて実施されたものであり、厚く謝意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、加工の試験をしていただいた東成エレクトロビーム(株)および伊藤精工(株)に深く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) T. Kusunose, Y. Kim, T. Sekino, T. Matsumoto, N. Tanaka, T. Nakayama, K. Niihara: J. Matr. Res., **20** (2005) 183-190.
- 2) T. Kusunose, T. Sekino, Y. Ando, K. Niihara: J. Mater. Res., **23** (2008) 236-244.
- 3) Kusy, R.: J. Appl. Phys, **48** (1977) 5301-5305.
- 4) T. Kusunose, A. Fujita, T. Sekino: Scrp. Mater., **159** (2019) 24-27.
- 5) T. Kusunose, T. Sekino: Ceram. Inter., **42** (2016) 13183-13189.
- 6) T. Kusunose, T. Sekino, K. Niihara: Acta Mater., **55** (2007) 6170-6175.
- 7) T. Kusunose, D. Tominaga, T. Sekino: J. Asia. Ceram Soc., **10** (2022) *in print*.