

銅複合カーボンナノチューブ (CNT/Cu) エナメル線技術の展望

戸田 泰行^{1*}, 八名 純三², 小西 義昭³, 井上 翼⁴, 手島 慎平⁵, 羽賀 裕一⁶, 中島 純一⁷

Technical View of Cu Compositing Carbon Nanotubes for Magnet Wires and Coils

Yasuyuki TODA^{1*}, Junzo YANA², Yoshiaki KONISHI³, Yoku INOUE⁴,
Shinpei TESHIMA⁵, Yuichi HAGA⁶, and Junichi NAKAJIMA⁷¹ 礎電線株式会社 (〒 342-0013 埼玉県吉川市吉屋 718)² 社団法人埼玉県産業振興公社 (〒 338-0001 埼玉県さいたま市中央区上落合 2-3-2 新都心ビジネス交流プラザ)³ KoPEL 小西技術士ラボ (〒 354-0041 埼玉県入間郡三芳町藤久保 374-22)⁴ 国立大学法人静岡大学 (〒 432-8011 静岡県浜松市中区城北 3-5-1)⁵ TPR 株式会社 (〒 990-0561 山形県寒河江市中央工業団地 1 番地)⁶ 株式会社真工社 (〒 335-0032 埼玉県戸田市美女木東 2-2-6)⁷ 川崎電線株式会社 (〒 409-3843 山梨県中央市西花輪 111)¹ ISHIZUE MAGNET WIRE WORKS LTD. (718 Yoshikawa-shi, Saitama 342-0013)² Saitama Industrial Promotion Public Corporation (Saitama New Urban Engagement Plaza, Kamiochiai 2-3-2, Cyuou-ku, Saitama-shi, Saitama 338-0001)³ Koishi Professional Engineers Laboratory (374-22, Fujikubo, Miyoshi-town, Iruma-District, Saitama 354-0041)⁴ Shizuoka University (3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8011)⁵ TPR Co., Ltd. (1-CENTRAL INDUSTRIAL PARK. SAGAE, Yamagata 990-0561)⁶ Shinkosya Co., Ltd. (2-2-6 Toda-shi Saitama 335-0032)⁷ Kawasaki Electric Wire Co., Ltd. (111 Nishi-hanawa, Chuo-shi, Yamanashi 409-3843)

1. はじめに

自動車の電気自動車への流れや IoT, 通信の進化などから, 益々電線の需要は拡大しつつある。この中で移動体や航空・宇宙分野をはじめとする多くの分野は軽量化, 大電流対応, 高温での抵抗対策, 表皮効果対策, 資源の枯渇対策他さまざまな理由から, 新たな素材による持続可能な対策が求められている。自動車の電気自動車への流れや IoT, 通信の進化などから, 益々電線の需要は拡大しつつあり, 持続可能な社会に向けて, 材料開発も環境や資源の偏りのない, 継続性を性能の他に目を向ける必要が出てきている。

近来, カーボンナノチューブ (以下, CNT という。) の種々の特長を利用して, 活発な研究, 開発や実用化が進められている。CNT の特長としては, 分子レベルの特性から, ①軽量化・高強度化・柔軟性・透明性などが, 単結晶の純粋さから, ②高い導電性, 電磁波吸収性, 半導電性などが, また炭素の結合構造から, 高い熱伝導性, 耐熱性などが挙げられる¹⁾。本稿では, 代表的な導電材料である銅に置き換わる, 環境に調和した材料 CNT の導電性に着目した。ここでは CNT を使った電線への取り組みを中心に, われわれが取り組んだ銅複合カーボンナノチューブ (以下, CNT/Cu という。) 線の技術を中心に概説する。CNT の導電性に関する最新の研究成果を取り上げ, 複合化による機能の向上, エナメル線代替, さらにコイルへの応用などの

新しい技術展望を概観する。

2. 環境調和の背景

人類が初めて利用した金属は銅であり, 銅電線は 1744 年ライプチヒ (ドイツ) に始まったと言われている²⁾。日本においては, 安政元年 (1854) 銅線の線引き記録があり, 明治 11 年 (1878) 頃より漆塗線, ゴム線や綿絹巻線が製造され始めている^{3),4)}。

銅の消費は, 電気電子工業の発展とともに大きく拡大し, 2018 年には世界で年間 2,379 万トンの銅が消費されている。長期的な需要は, 産業構造の変化に左右されるが, 資源的な制約の中, コスト, 品質や環境対応など, 利用する上で克服すべき課題も多い^{5)~7)}。

2019 年のアメリカ地質調査報告によると, 現行の銅鉱床の埋蔵量は 8 億 3,000 万トンと推定され, 新たな銅鉱床の開発にはインフラが整っていない奥地にシフトすることによるコスト増と, 良質の鉱床が少なくなり, 不純物の増加や, 環境対策など開発費やさまざまな問題が顕在化して, コスト増加傾向がみられる。そこに需要側の問題として自動車の電動化シフトが行なわれ, プラグインハイブリッド車 (PHEV) や二次電池式電気自動車 (BEV) の増加により自動車産業の需要を押し上げる事が予想される。自動車 1 台あたりの銅使用量でみると, 内燃機関 (CV) の乗用車では約 23 kg であったのが, PHEV では約 60 kg, BEV では約 83 kg と大きく増える。自動車の需要は低開発国の経済的な改善が進むに伴い, 世界の自動車生産量台数も増加するので, 銅の消費量も拡大し, ネットワーク社会を構築する

*: Corresponding author

E-mail: toda@ishizuedensen.com

電気・通信産業やデバイス産業への影響は大きいものとなると推測される。さらに銅は熱伝導や酸化による劣化が少ないため、食品機械や冷熱機器をはじめとするさまざまな用途に広く使われ、これら全ての産業分野で需要の増加が見込まれていて、2050年にはこのままの7%台の増加率が続く⁸⁾とほぼ埋蔵量に近づくとする見方もある。

このことから、持続可能な社会を構築するためにも、これまで利用してきた銅の使用量を減らしつつ、地球に豊富にある元素・原料で、どうすれば性能や機能を改善できるかといった技術の開発が求められている。今回概説する、炭素原子からなるCNTと銅の複合線を作る取り組みは、銅が併用されているものの、主要材料であるCNTが銅代替材料のひとつとして将来的に重要になると思われる。その鍵となるCNTから線(ワイヤー・紡績糸・糸・ヤーン)を作る技術は、国内外で多くの研究が進められている^{9)~11)}。

3. CNT技術の潮流

3.1 自由電子をもたないカーボンナノチューブの導電性^{12),13)}

3.1.1 はじめに

正の電流は負の電子の動きと同時に反対方向に流れる。そして、自由に動ける電子を持たない有機物や酸化物には電気が流れず絶縁物と呼ばれる。例えば炭素原子の共有結合だけから出来ていて自由電子を持たないダイヤモンドは絶縁物である。しかし、同じように炭素原子の共有結合だけから出来ているCNTは電気を通す事が出来る。自由電子を持たなくとも電流は流れることが出来る。

このことについて考えてみたい。ドミノ倒しの駒は倒れてもその場から動かないが、ドミノ全体の連続的な倒れの動きは最後まで伝わる。このように電子も同様な動きをすれば自由電子でなくとも隣の電子に電気を伝え、端から端まで電流を伝えることが出来る。

ところで、電子と電流が同時に逆方向に動くならば、図1のように電子が出発点から動き始めた時に電流は電子の到達点から出発点に向かって何もないところから突然に流れ始めるのであろうか？ 最小単位の大きさである原子や電子は、連続に存在するのではなく飛び飛びに存在する。

3.1.2 六員環の電子の偏り

CNTは6つの炭素原子が正六角形を形成している六員環を敷き詰めた平面を円筒状に丸めた構造の集合である。各々の炭素原子は4つの結合の手(SP混成軌道)で他の炭素原子と繋がっているが、そのうち3つはSP²混成軌道で平面上に六角形を形成し、残りの1つSP軌道は平面に垂直方向に伸びている。有機化学の簡略な表現では2重結合を含んだ六角形で表すが、2重結合の位置は固定されずに飛び飛びに入れ替わり、共鳴と呼ばれる。1重結合の状態から連続的に変化するのではなく断続的に入れ替わる。

立体的な表現では結合の手である電子の軌道を図2のように表わす。この時に電子は位置が判る点や球ではなく電子雲のような分布で表される。この時に6員環平面に垂直な分布の電子雲を、平面上で歳差運動をしている独楽で表してみる。歳差運動の方向はCW(時計回り)方向とCCW(反時計回り)方向が取れるが、隣合わせの電子雲は阻害し合わないよう逆回転となる。また共鳴をしているので全方位の連続的な回転ではなく、炭素原子のある3つの方向への飛び飛びの回転である。

3.1.3 六員環の3回対称構造

SP軌道である6員環の2重結合の配置により3種類の状態が出来る。ここで図3の2重結合の位置でみて、電子雲のCW回転、CCW回転の動きが、6員環の内側から外側へ向かう状態を“状態H”、外側から内側へ向かう状態を“状態L”、6員環の外側を回る状態を“状態O”とする。図3の状態の変化は、“状態H”、“状態O”、“状態L”の順で飛び飛びに入れ替わることになる。そしてCW回転、CCW回転の動きが全て逆になれば、状態の変化は“状態L”、“状態O”、“状態H”の順に入れ替わることになる。

3.1.4 回対称の位置と状態

6員環平面の全体では、図4の縦に列のようにある位置に注目すると、その位置での状態は全て“状態H”、“状態O”、“状態L”、再び“状態H”の順で変化する。また横の列のある状態に注目すると、“状態O”は直前の“状態H”のあった位置を追うように位置変化をし、“状態H”は直前の“状態L”のあった位置を追うように位置変化をする。

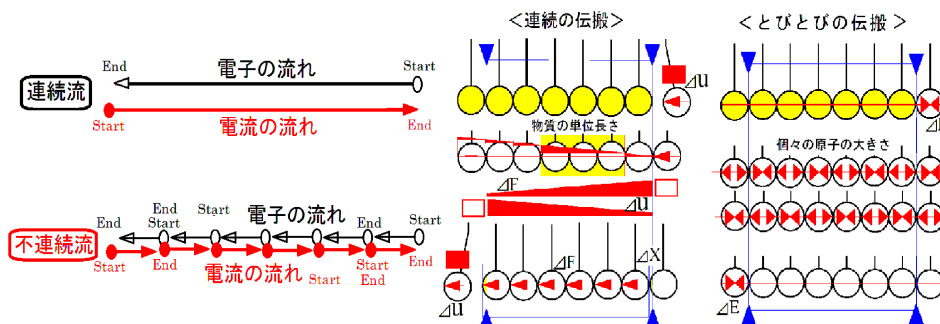


図1. 連続的な流れと不連続な流れ

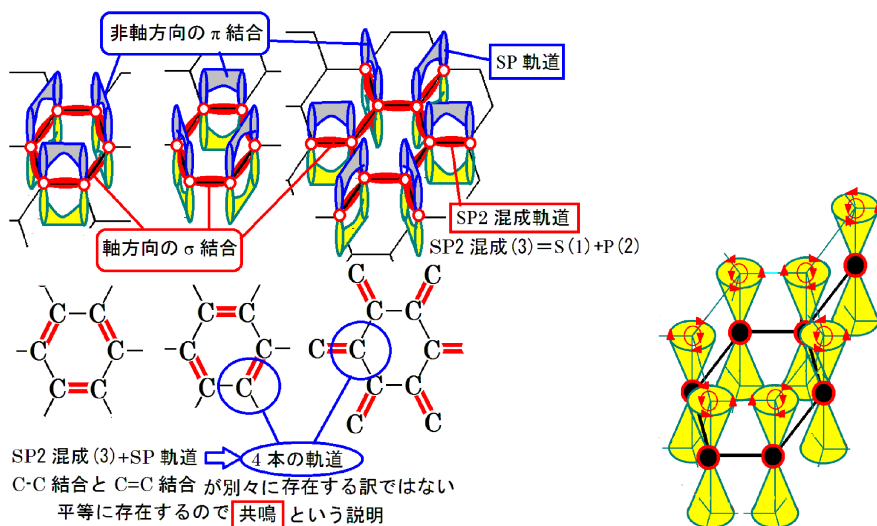


図 2. SP 混成軌道と歳差運動

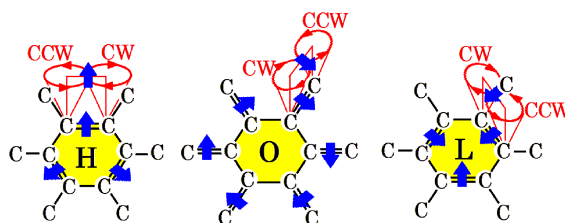


図 3. 対称形と CNT の 3 回対称

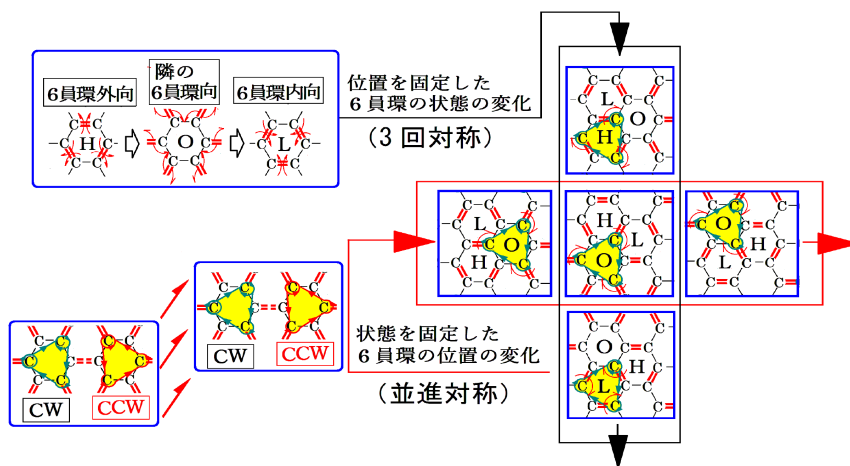


図 4. 3 回対称と並進対称

つまり，“位置 O”，“位置 H”，“位置 L”，再び“位置 O”の順で移動する。そしてある時刻の“位置”が決まれば“状態（運動量）”の関係は決まっています、両者を勝手に選ぶことは出来ないという量子論的制約がある。ある状態での電子の“位置の動き”にしたがって、電流はそのまま逆方向に流れるので，“位置の動き”を見れば、または“状態の配置”を見れば、電流の流れが判ることになる。

3.1.5 員環の配列方向による電子の流れ

基準が CW 回転か CCW 回転かで“状態 H”・“状態 L”・“状態 O”の位置の順序は決まる。

そして方向は、対称な 120 度異なる 3 つの方向の直線の何れかになるか、または丸まるかなる。この時に、筒状の 6 員環平面の両端に電位差があれば、電子の状態の順序は電位差の方向に優先して並ぶ。

さらに、6 員環の向い合う頂点を結ぶ対角線の方向と 6

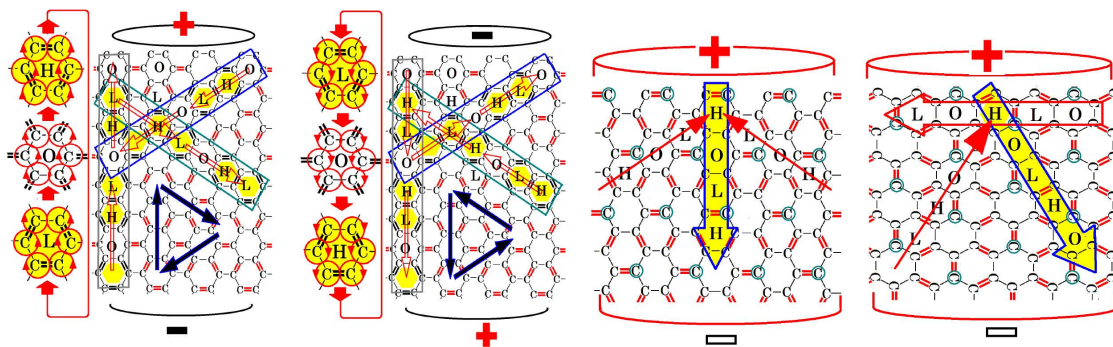


図5. 並進対称の方向

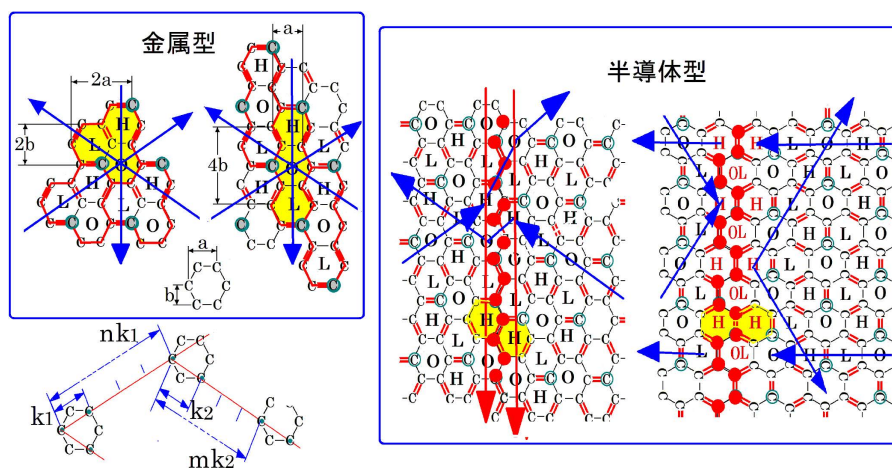


図6. 金属型と半導体型

員環円筒の軸方向が平行の場合（ジグザグ型）と垂直な場合（アームチェア型）では図5のように3つの配列直線の全体の方向が異なる。アームチェア型の配列では、電子の移動方向は円筒軸方向および円筒軸と120度をなす方向があり、電流は軸方向流に流れるが、ジグザグ型の配列では、電子の移動方向は筒の円周方向および円周と120度をなす方向があり、円筒軸の方向にはない。電子の移動方向は円筒軸に斜めの螺旋方向になる。

3.1.6 金属型と半導体型

円周方向に並ぶ六員環の数が3の倍数以外になる場合などでは、単位となる3状態の組み合わせは隣同士になるので、歪みが生じる（図6の半導体型）。

3.1.7 CNTの電気抵抗

金属においては自由電子による連続的な流れが電流の流れをつくるため、物質の温度が増加すれば自由電子の運動が活発になると粒子の通路の障害物となる流れは妨げられ電気抵抗も増加する。しかし、とびとびの状態に変化するCNTの電子雲は連続した道が無いため、図7のように基本的に温度上昇影響を受けないため、電気抵抗の上昇は無い。

3.2 CNTの合成とその物性¹²⁾

CNTは炭素原子のSP²結合からなるグラフェンを丸めた

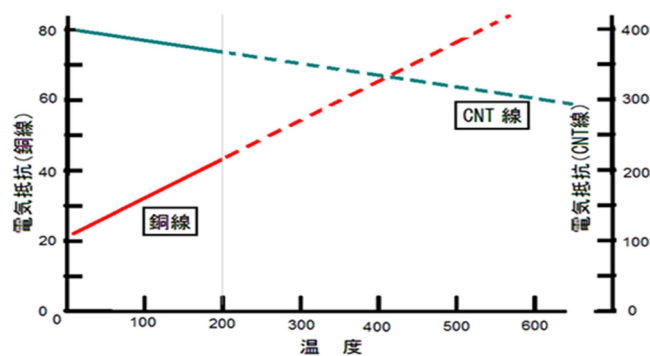


図7. 温度変化による電気抵抗の変化

中空構造で、そのグラフェンが1層からなる単層カーボンナノチューブ (SWCNT) と多層カーボンナノチューブ (MWCNT) があり、その他コーンカップを積層したようなヘリンボーン型チューブやウニのようなカーボンナノホーン、CNTにフラーレンがついたようなものもあるが、ここではSWCNTとMWCNTに代表される炭素原子による一次元構造のCNTについてその作り方と物性に関して概説する。

CNTは1952年に旧ソ連のRadushkevichとLukyanovichがJournal of Physical Chemistry of Russiaに直径50 nmの中

空グラファイト構造の繊維状物質の記載¹⁴⁾が出ていたが、注目されることなく長年が過ぎていた物質である。作り方は大別してアーク放電法^{15)~18)}、レーザー励起法¹⁹⁾、CVD法^{20),21)}、HiPCo法^{†22)}が知られている。この中で、CVD法が多く企業で採用されている。CVD法と呼ばれるものには炭素源と触媒前駆体を縦型炉の中で噴霧して、気相中で反応させる気相流動法や、横型炉の中で、炉内に置かれた基板上に触媒を置いて、キャリアーガスと共に炭素源を送って、基板上に成長させる基板法に大別できる。前者は基板の事を考えずに合成温度を上げられるため、結晶性が高いCNTができやすく、後者は基板上の触媒のマイグレーションなどを考慮するため、合成温度が前者より低くなるため、欠陥ができやすいが、長いCNTができる利点もある。細い直径のCNTになるのか、太い多層になるのかは触媒粒子の直径に依存し、現在ではかなり作り分ける事ができるようになってきている。

ここではCNT/Cu複合線にするため、CNT線の導電率からみれば気相流動法のSWCNTが最も抵抗が低くできるが、これは前述の結晶性が高いため、Cu⁺イオンが付着できるところが無く複合化が難しく、基板成長MWCNTを採用しCNT/Cu複合化を図った。

このように多層CNTを活用するものと異なり、CNTの半導体を利用することもできる。SWCNTは合成時に触媒の直径をnmサイズで制御することはまだできていないので、合成時にはSWCNTはそのカイラリティ[†]で金属型と半導体型が混在して合成される。そのため、半導体を利用するには合成後の半金分離技術が求められる。半導体型と金属型のSWCNTの分離法としてはゲルカラム法^{†23)}と密度勾配超遠心法^{†30)}、片浦などのm-SWCNTとs-SWCNTのゲル吸着を利用した分離法³¹⁾が挙げられ、特にゲル吸着特性を利用した分離法はe-DIPS法[†]による直径の細いSWCNTを効率的に、しかも高純度で分離できることで、SWCNTの半導体利用の研究や工業的な道を開いている。

3.3 CNT系の製造

CNTは軽量で高強度、高電導の物性を持つことから、CNTのみで構成されるCNT系は、次世代の線材として期待されている。図8にCNT系の製造概要を、図9に試作したCNT系のSEM像を示す。CNT系は、基板成長MWCNTを水平方向から連続的に引き出し、引出方向を軸に回転させ撚りをかけることで製造できる。撚り角や糸密度は、引出速度と回転速度を変更することで制御可能で、用途に合わせて作り分けができる²⁶⁾。CNT系は国内でも複数社で生産されており、各社で特徴がある。

表1に試作したCNT系の代表物性値を示す。アルミニウムよりも軽量で高強度であるが電気伝導率は低いため、電解めっきによるCNTとCuの複合化を行い、電気伝導率向上を狙うことが行われている。



図8. CNT系製造の概要

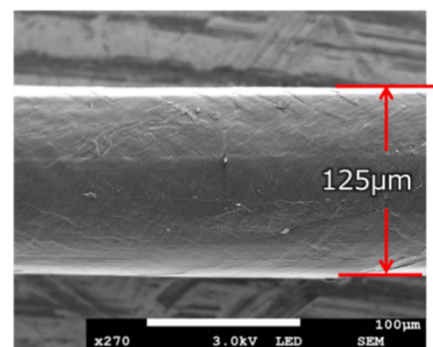


図9. 試作したCNT系のSEM像

表1. CNT系の代表物性

項目	代表値
電気伝導率	~10 ⁵ S/m
引張破断強度	~1.5 GPa
糸密度	~1.2 g/cm ³

3.4 銅めっきCNT

3.4.1 銅めっき

多層CNTを基板上に高密度に垂直配向合成したCNTフォレストでは、CNTの一部を水平方向に引き出すとCNTが連結した網目状のCNT連結帯が引き出される。このような現象を乾式紡績現象といい、連結帯をCNTウェブという。CNTウェブに撚りを加えるとCNT糸が得られる。CNT糸については、作製方法から諸特性評価、応用技術など幅広く研究開発が進められている。電気伝導特性に着目すると、電気伝導率は概ね10³ S/cmであり、配線材料として活用するには抵抗が大きく、通電するとむしろ発熱してヒーターとして動作する。そこで、銅をめっきして導電性を高める取り組みが研究されてきている^{27)~34)}。銅を被覆したCNT糸の電気伝導率と最大電流容量を合わせて報告している論文のデータを図10に示す。

CNTへの銅めっきでは、硫酸銅めっきが主流である。CNT糸を負極として硫酸銅浴内で通電すると銅が析出する。CNT糸などの集合体ではCNT間距離が数nm程度と近接しているため、電解めっきでは糸の表面付近に集中的に銅が析出しやすいという特徴がある^{28),30),34)}。その場合は、電流は主に外周部の銅を流れるため、見かけの電気伝導率

は銅のそれより低下し、CNTと複合化したことによる相乗効果は表れにくい。そのため、糸内部まで銅をより均質に析出させるため、周期的に逆方向電流を流すパルスめっき(PPR)法³²⁾や、あらかじめCNT集合体内部に銅イオンを含ませておく方法^{27),33)}なども研究されている。なお、銅とCNTが均質に複合化されると、銅部を流れる電流密度が高くなっても銅粒界などで生じるエレクトロマイグレーションの効果が抑制され、結果的に最大電流容量が銅より高くなるという報告が産業技術総合研究所より2013年になされている²⁷⁾。

一方で、国内では企業においても乾式紡績によるCNT糸の開発が進展しており、村田機械、日立造船、TPR、杉田電線、浜松カーボクスなどから提供されている。なお、その銅被覆ワイヤーも村田機械から販売されており、軽量高導電性ワイヤーとして多様な新規製品展開が期待される。

3.4.2 銅複合めっき

CNTに銅を複合化する目的は電気抵抗値を下げることである。CNTは優れた電気特性を持つ一方、糸にした際に非常に微細な欠陥が形成される関係で電流効率が悪く、そのまま使用するには電気抵抗値が高かった。その欠陥を補う方法として、銅複合塗料を塗布するなど、さまざまなことが検討され、めっき処理、具体的には電気硫酸銅めっきが主流となっている。電気硫酸銅めっきは、装飾部品で求められるようなレベリング製の高いめっきや、精密部品で求められるような膜厚のばらつきが少ないめっき、微細箇所をめっきなど、薬品の組成を調整することで任意の目的めっきを施すことが可能となる³⁵⁾。

導体であるCNT糸に対してダイレクトに電気銅めっきを施すことで複合化を試みられている。めっき対象となるCNT糸は30 μm ~150 μm 、単層、多層など、いくつかのメーカーにて検証が行われている。めっきでは、図11に示すように、当初は非光沢であったが、最近は光沢外観を呈したものが多く³⁶⁾。

各社とも、製品化を念頭に入れており、開発のプロセスもそれらを意識した進め方で開発が進められている。めっきの検証は、いくつかの大学、メーカーなどで行われている。めっき溶液の組成などの化学的検証は、図12に示すようなピーカー試験での検証が行われている。一方、メーカーでは自動車部品用などの装飾めっきの生産実績が豊富な会社など、めっきの要素技術を持った会社で、製造面の検証が行われている。ラボレベルの結果を製造現場に転用する際に生じるギャップが、早い段階で埋められている。

めっき溶液は、製造現場で用いられる際、一から薬品を混ぜて建浴するのは現実的ではなく、めっき薬品メーカーが販売している決まった組成の薬品が使われる。そこでメーカー販売のめっき溶液の中から、ピーカー試験の検証結果にて好条件であったものと近い薬品を選定し、市販薬品でも同様の結果を得られるかという検証が進められている。す

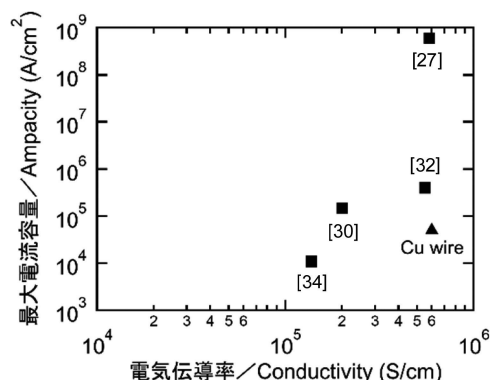


図10. 銅めっきCNT線材料の電気伝導率と最大電流容量の研究報告

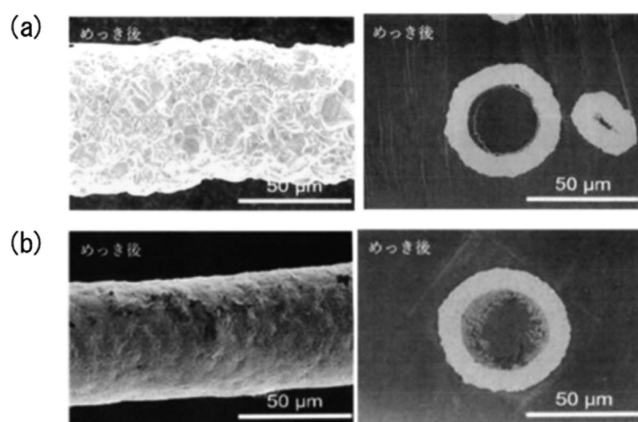


図11. (a)非光沢めっき、(b)光沢めっきの表面と断面のSEM像

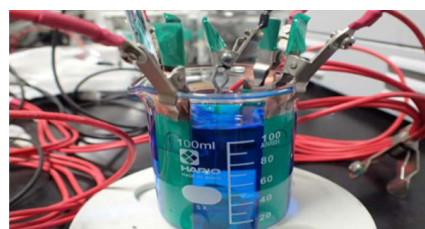


図12. ビーカー試験の様子

なわち、ピーカーレベルでの検証を行い、次に糸状のものをめっき処理するのに適当な装置を作成し、それを用いて条件などを詰められている。装置は、めっき処理と糸の巻き取りを同時に行える装置が独自に設計されている。

これまでの報告では、銅が複合化されたCNT糸は、従来の銅線に置き換えることができるレベルの導電性が得られている^{37),38)}。この場合には、銅がCNT糸の中まで入り込んでいることが、図13で示されたマッピング写真で確認される。

糸の長さは、数m~1,000m程度の安定した品質の製品を作ることができつつある。さらに導電性を上げるべく、

素材であるCNTの評価・加工の要素技術の検討も含めて^{39),40)}、製造条件や製造設備の見直しも行われている。

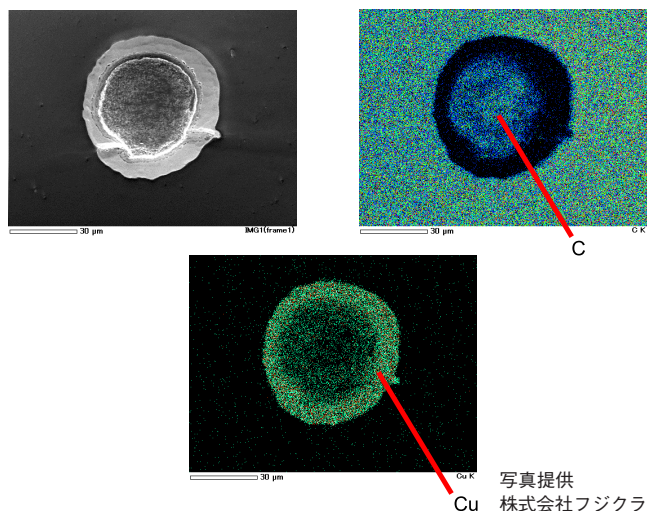


図 13. 銅とCNTのマッピング

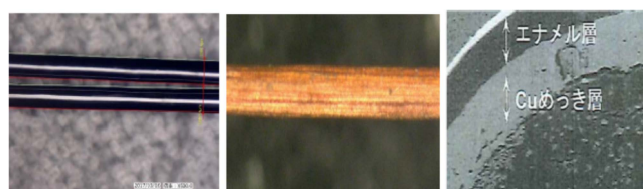


図 14. CNT/Cu エナメル線の構造

表 2. 各種エナメル線

No.	耐熱(°C)	絶縁品種	記号	はんだ可能
1	130	ポリウレタン	UEW	○
2	155	ポリエステル	PEW	○
3			SFPEW	
4	180	ポリエステルイミド	EIW	○
5			SFEIW	
6	200	ポリアミドイミド	PAW	
7	220		AIW	
8	240	ポリイミド	PIW	

3.5 エナメル塗料の被覆

銅あるいはアルミの単線の上に各種のエナメル塗料が被覆されている⁴¹⁾。銅の比重は8.89、アルミの比重は2.71であり、CNTではさらにその半分近い。導電性のよいCNTを用いることによって、モータやコイルの用途では、軽量化の効果が期待される。電線の被覆には、mm単位の被覆にはゴムやプラスチックなどの樹脂材料が用いられるが、 μm 薄い被覆には図14に示すようなエナメル被覆塗装が一般的に用いられている。銅線に比べてCNT線は、柔らかく、均質な形状の保持も困難なので、適切な製造条件によって、エナメル被覆が実施される。線の絶縁は、表2のように、耐熱性の違いによって分類される。用途に応じて、線径、被覆の材質・被覆の厚さなどが選定される⁴²⁾。エナメル線の諸特性より、実現性と実用性を考慮して、CNT/Cuエナメル線が設計される⁴³⁾。

4. 応用技術の展開

エナメル線が使用される代表的な電気部品の一つにスピーカがある。スピーカは図15に示すような構成になっており、電気信号を受けてそれを物理的な振動に変え音楽や音声にする音響機器だが、電気信号を受け取るための部品はボイスコイルと呼ばれるエナメル線のコイルである。

従来、ボイスコイルには銅を導体としたエナメル線が主に使用されてきたが、高音領域の音質を向上させるために、より振動しやすい軽量の導体が求められている。また、十分な音量を出力しつつ小型化するためには音圧感度を向上させなければならないが、このためには軽量で十分な電流を通じることができる導体が必要となる⁴⁴⁾。

軽量化のため、銅線に代わり銅クラッドアルミニウム線を用いたボイスコイルがあるが、強度が低く断線しやすいため十分な普及に至っていない⁴⁵⁾。また、銅線、銅クラッドアルミニウム線とも許容電流が小さいため、所定量以上の大電流が流れた場合に発熱により断線しやすいという問題があり、いくつかの改善の取組みが行われている⁴⁶⁾。

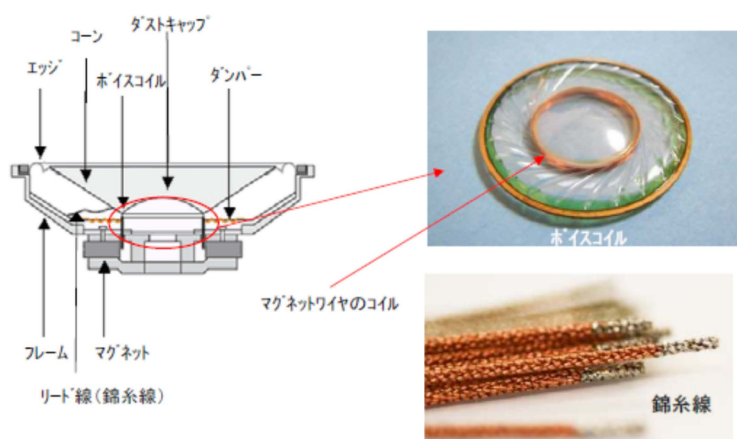


図 15. スピーカーコイルの構造

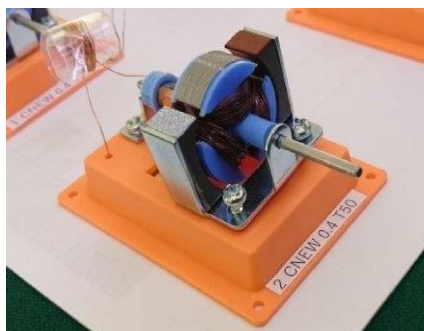


図 16. モーターコイル



図 17. ワイヤリング

これらの課題の解決手段として、CNT/Cu エナメル線を用いたボイスコイルが考えられる。CNT の密度はアルミニウムと比較しても約 1/2 と軽量で耐熱性が高く、原理的には、銅以上の導電性を示す可能性がある^{47),48)}。また、CNT 線は繊維としての柔軟性を持つことで振動による断線が起こり難い。銅と同等以上の導電率をもつ長尺の CNT/Cu エナメル線の生産性が高まることで、より小型で高性能なスピーカの完成を実現することが期待できる。

この他の用途にも特長を生かした、図 16 に示すようなモータなどへの展開や図 17 に示すような配線材料としての利用が期待され、内外で実用化研究が進められている^{49)~51)}。

5. まとめ

CNT は耐熱性、導電性、機械強度などの特長を持っており、銅に置き換わる有力な材料の一つとして、近年研究が進められている。CNT を線とした場合、CNT 単体とは違う挙動を示す。大きく低下する導電性を改善すべく、銅めっきが行われるようになり、その技術も向上しており、実用化を目指した開発が進められている。CNT の製法・挙動、線の特性、めっき処理、被覆、コイル化まで、川上から川下まで技術の流れを総括的にまとめた。

実用化を目指すに当たっては、表 3 に示すような CNT の特徴を利用した機能展開が期待される。さらにこれらの機能を生かした表 4 に示すような用途・市場展開が予想される。

表 3. 特長を生かして

区分	特徴/機能	分子レベルの細さ	単結晶の純粋さ	炭素の結合構造
機械	軽量	○		
	高強度	○	○	
	柔軟	○		○
電気	高い導電性		○	○
	電磁波吸収性			○
	半導体分野		○	○
熱	耐熱性		○	○
	高い熱伝導性		○	○
他	透明性	○		
	化学安定性		○	○

表 4. 予想される将来の市場

機能	市場		
	部品	商品	
導体	金属/半導体	ゼーバック素子	温度センサー
		FET	ガスセンサー
	軽量	配線	コード・金糸線
		導線	高速伝送ケーブル
		複合導線	宇宙エレベータ（通信）
		ボイスコイル	スピーカ
		アンテナ	スマホ
		モータ	高精度アクチュエータ・ミニカー・ラジコン
		ソレノイド	産業機器・学校教材
	耐熱	ソレノイド	耐熱アクチュエータ
モータ		高効率モータ・耐熱アクチュエータ	
発電機		耐熱アクチュエータ	
非接触充電		IH ヒーター	
高周波	非接触充電	スマートフォン	
絶縁	熱放散	モータ	超耐熱モータ
	遮蔽	導線	高周波同軸ケーブル

6. おわりに

カーボンナノチューブは 1991 年に日本で TEM（透過電子顕微鏡）を用いて発見され、1998 年には産業技術総合研究所 NEDO が実用化研究に着手した。埼玉県では、2014 年からナノカーボンに関連する企業の県内集積を目指して発足した先端産業センター埼玉を中心に、いくつかの研究会が運営され、開発、実用化活動を推進している⁵²⁾。本報は、およそこの研究会に参加しているメンバーで著述した。研究会はオープンイノベーション的に運営されており、ご指導をいただいた信州大学工学部新井進教授、また研究会参加者、執筆にご協力いただいた皆様に感謝します。

(2021.6.8- 受理)

文 献

- 1) 埼玉県産業振興公社：“埼玉県ナノカーボン人材育成プログラム（技術シーズ集）,” 2018 年 2 月, p. 85
- 2) 日本電線工業会：“電線の知識,” 2013 年 9 月, p. 65
- 3) 日本電線工業会：“電線関係の技術の歴史,” 1999 年 8 月, p. 11, 61
- 4) 桐山太志：“電線業の黎明,” 電線時報, No. 760, pp. 13-14, 2018 年 5 月

- 5) 平林 豊：“銅資源の長期展望” No. 263, 日本メタル経済研究所, 2020年3月, pp. i–iii
- 6) 諏訪政市：“自動車とメタル,” No. 213, 日本メタル経済研究所, 2015年4月, pp. 90–105
- 7) 渡辺美和：“アジア動向と非鉄金属市場 No. 57,” 日刊工業新聞, 2021年1月15日, 7面
- 8) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構：“銅ビジネスの変遷,” 2018年3月
- 9) 埼玉県産業振興公社：“埼玉県ナノカーボン人材育成プログラム (技術シーズ集),” 2018年2月, pp. 25–28, 61, 72
- 10) TPR ホームページ, <https://www.tpr.co.jp/products/frontier/index.html>
- 11) 林 靖彦：“低炭素社会を実現する高強度・高伝導・超軽量カーボンナノチューブ線材の開発,” at https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/14/1465/okayama09.pdf
- 12) 埼玉県産業振興公社：“埼玉県ナノカーボン人材育成プログラム (技術シーズ集),” 2018年2月, pp. 78–84
- 13) 斎藤弥八, 坂東俊治：“カーボンナノチューブの基礎,” コロナ社, 1998.11
- 14) M. Monthieux and V. Kuznetsov: “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?,” *Carbon* Vol. **44**, No. 9, pp. 1621–1623, 2006
- 15) R. Bacon: “Growth, structure, and properties of graphite whiskers,” *J. App. Phys.*, Vol. **31**, pp. 283–290, 1960
- 16) G. G. Tibbetts: “Why are carbon filaments tubular,” *J. Crystal Growth* Vol. **66**, pp. 612–638, 1984
- 17) S. Iijima and T. Ichihashi: “Shingle shell carbon nanotubes of 1 nm diameter,” *Nature*, Vol. **363**, No. 6430, pp. 603–605, 1993
- 18) 安藤義則, 他：“アーク放電法による単層カーボンナノチューブと精製 (小特集) 有機結晶の新展開,” 日本結晶成長学会誌, Vol. **32**, No. 5, pp. 377–383, 2005
- 19) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley: “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes,” *Science*, Vol. **273**, p. 483, 1996
- 20) A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama: “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. **32**, pp. 335–349, 1976
- 21) 遠藤守信, 他：“特許「気相成長プロセスによる炭素繊維合成法」1982-58966, 1983
- 22) N. Pavel: “Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide: a review of the hipco process,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. **4**, No. 4, pp. 307–316, 2004
- 23) 片浦弘道, 田中丈士, 劉 華平：“低コストでSWCNTの構造分離を実現,” aist.go.jp/aist-j/press_release/pr2011/pr20110511/pr20110511.html, 2011
- 24) P. Zhao, E. Eimarsen, J. Shiomi, and S. Maruyama: “Selective Isolation of Carbon Nanotubes by Density Gradient Ultracentrifugation,” <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp>
- 25) 片浦弘道, 田中丈士, 平野 篤, 斎藤 毅：“金属型, 半導体型 SWCNT を効率的・高純度分離,” aist.go.jp/aist-j/press-release/pr20131219/pr20131219.html, 2013
- 26) M. Miao: “Yarn production from carbon nanotube forests,” *Carbon Nanotube Fibres and Yarns*, 13-34, 2019
- 27) C. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata: “One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube–copper composite,” *Nature Communications*, Vol. **4**, 2202, 2013.
- 28) P.-M. Hannula, A. Peltonen, J. Aromaa, D. Janas, M. Lundström, B. P. Wilson, K. Koziol, and O. Forsén: “Carbon nanotube-copper composites by electrodeposition on carbon nanotube fibers,” *Carbon*, Vol. **107**, pp. 281–287, 2016.
- 29) A. P. Leggiero, K. J. Trettner, H. L. Ursino, D. J. McIntyre, M. Schauer, E. Zeira, C. D. Cress, and B. J. Landi: “High Conductivity Copper-Carbon Nanotube Hybrids via Site-Specific Chemical Vapor Deposition,” *ACS Applied Nano Materials*, Vol. **2**, pp. 118–126, 2019.
- 30) J. Zou, D. Liu, J. Zhao, L. Hou, T. Liu, X. Zhang, Y. Zhao, Y. T. Zhu, and Q. Li: “Ni Nanobuffer Layer Provides Light-Weight CNT/Cu Fibers with Superior Robustness, Conductivity, and Ampacity,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. **10**, pp. 8197–8204, 2018.
- 31) S. Arai, I. Murakami, M. Shimizu, and A. Oshigane: “Fabrication of CNT/Cu Composite Yarn via Single-Step Electrodeposition,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **167**, 102509, 2020.
- 32) M. B. Bazbouz, A. Aziz, D. Copic, M. de Volder, and M. E. Welland: “Fabrication of High Specific Electrical Conductivity and High Ampacity Carbon Nanotube/Copper Composite Wires,” *Advanced Electronic Materials*, Vol. **7**, 2021.
- 33) R. Sundaram, T. Yamada, K. Hata, and A. Sekiguchi: “Electrical performance of lightweight CNT-Cu composite wires impacted by surface and internal Cu spatial distribution,” *Scientific Reports*, Vol. **7**, pp. 9267–9278, 2017.
- 34) B. Han, E. Guo, X. Xue, Z. Zhao, L. Luo, H. Qu, T. Niu, Y. Xu, and H. Hou: “Fabrication and densification of high performance carbon nanotube/copper composite fibers,” *Carbon*, Vol. **123**, pp. 593–604, 2017.
- 35) 斎藤 圃, 山下嗣人, 本間英夫：“新めっき技術,” 資料, 関東学院大学出版, 2012年1月1日
- 36) 埼玉県産業振興公社：“埼玉県ナノカーボン人材育成プログラム (技術シーズ集),” 2018年2月, p. 53, 61, 72
- 37) 戸田泰行, 八名純三：“Cu 含侵 CNT 耐熱エナメル線の開発,” 材料学会材料シンポジウム予稿, No. 528, 2020年10月13日
- 38) S. Arai, K. Kirihara, M. Shimizu, M. Ueda, A. Katada, and M.

Uejima: "Fabrication of Copper/Single-Walled Carbon Nanotube Composites by Electrodeposition Using Free-Standing Nanotube Films," J. Electrochem. Soc., Vol. **164**, D926, 2017

- 39) 金 太成, 酒井貴広, 星 雄大, 二川秀史, 細井厚史, 川田宏之: "電気めっき処理によるカーボンナノチューブ/銅複合配線の創製および許容電流評価," JSME, 17-00313, 2017
- 40) 埼玉県産業振興公社: "埼玉県ナノカーボン人材育成プログラム (分析評価シリーズ集)," 2020年12月
- 41) 藤倉電線: "電線要覧, 巻線・自動車用電線・応用製品編," 1990年3月, pp. 24-25
- 42) 礎電線: "マグネットワイヤ製品カタログ," pp. 7-14, 2021年4月
- 43) 電気学会エナメル線特性調査専門委員会: "エナメル線特性調査," 電気学会技術報告II-196, 1985年10月
- 44) 石垣敏宏: "セラミックボイスコイルの開発," PIONEER R&D, Vol. **13**, No. 2, 1993
- 45) 山崎雄三: "ボイスコイル材料," 日本音響学会誌, Vol. **47**, No. 2, 1991
- 46) 小岩雄偉, 菅原光晴, 福原雅昭: "モバイル機器スピーカー用銅被覆アルミ線 DCCA," 2020年1月・SEIテクニカルレビュー・第196号特集
- 47) D. Resasco: "単層カーボンナノチューブ (SWNT) の構造と特性, 応用," at <https://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/nano-materials/comocat-carbon-nanotubes.html>
- 48) 中嶋直敏, 藤ヶ谷剛彦: "新しいナノ材料としてのカーボンナノチューブ-最近の展開 (バイオからエネルギーまで)" at <https://www.dojindo.co.jp/letterj/146/review/02.html>
- 49) "耐熱エナメル CNT 線開発 (センサー実用化推進)," 日刊産業新聞, 2020年2月5日, 1面
- 50) "CNT 耐熱エナメル線を日本で初開発 (コイルサンプル出荷)," 電線新聞, 2020年6月8日, 1面
- 51) DEXMAT ホームページ, <https://dexmat.com/>
- 52) 藤坂浩司: "先端産業創造プロジェクト第4回ナノカーボン," おぎんレポート No. 219, 2018年3月号, pp. 12-14

†用語解説

HiPCo 法: アメリカライス大学の Smalley 教授 (フラーレンでノーベル賞を受賞) などが開発した CNT 合成法で, CO を炭素源, Fe を触媒とする高压下の CNT 合成法です。

カイラリティ: CNT は炭素原子の 6 員環構造のグラフェンを丸めたもので, グラフェンの炭素原子結合部を端から番号を (n, m) つけ, そのどこと結束して丸めるかで CNT の性質は変わります。六角形の中の中心を結ぶ角度はこの結束の仕方によって変わります。この角度をカイラルベクトルと言い, CNT の構造はこのカイラルベクトルで変化します。今 CNT の 6 員環構造の整数の組み合わせ (n, m) をカイラルインデックスまたはカイラリティと呼び, 単層 CNT はこのカイラリティで電子構造が金属または半導体に変化します。

ゲルカラム法: SWCNT は半導体型と金属型が混在しています。これを分離する方法として, 産総研の片浦などはアガロースゲルが金属型と半導体型の付着性の違いから, カラムを通過させる抵抗の違いから半金分離を行いました。この方法をゲルカラム法と呼んでいます。

密度勾配超遠心法: SWCNT の半金分離の方法のひとつで, 界面活性剤の選択で半導体型と金属型の付着性が違うことから, 超遠心分離で質量差で密度勾配ができて, 半導体リッチの部分と金属型リッチの部分に分離できるので, この方法を密度勾配超遠心法と呼んでいます。

e-DiPS 法: CNT 合成法の一つで, 縦型炉の上部から炭素源としての炭化水素ガスと触媒となる有機金属化合物を溶媒と共に噴霧して, 炉内の気相中で合成する SWCNT 合成法です。



戸田泰行 (とだ やすゆき)
 礎電線株式会社 執行役員技術部長, 論語指導士,
 元株式会社フジクラで電線・コイル・モータ設計
 所属学会: エレクトロニクス実装学会・AxC-PF
 会・日本銅学会・日本ポリイミド芳香族系高分子
 研究会・ファイラー研究会・日本鉄道車両機械技術
 協会, NBCI ナノカーボン WG



八名純三 (やな じゅんぞう)
 社団法人埼玉県産業振興公社コーディネータ, 元
 信州大学・産業総合技術研究所, 元日機装株式会
 社でCNT 合成



小西義昭 (こにし よしあき)
 社団法人埼玉県産業振興公社コーディネータ,
 KoPEL 小西技術士ラボ, 工学博士, 技術士 (機械
 部門), 日本機械学会フェロー, 日本人口臓器学
 会特別会員, ライフサポート学会功労会員, 日本
 レオロジー学会 A 級会員, 元日機装株式会社で
 CNT 複合材料研究



井上 翼 (いのうえ よく)
 静岡大学工学部電子物質科学科教授, 浜松カーボ
 ニクス株式会社代表取締役社長, 所属学会: 応用
 物理学会, FNTG 学会, 炭素材料学会, 機械学
 会, 複合材料学会

手島慎平 (てしま しんぺい)
 TPR 株式会社
 先行開発部 主査



羽賀裕一 (はが ゆういち)
 株式会社真工社
 企画開発チーム
 二級めっき技能士



中島純一 (なかじま じゅんいち)
 川崎電線株式会社
 開発部 次長
 日本電線工業会