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

金 太成^{*1,*2}, 酒井 貴広^{*1}, 星 雄大^{*1}, 二川 秀史^{*3}, 細井 厚志^{*4}, 川田 宏之^{*4,*5}

Development of carbon nanotube/copper composite yarn by electrodeposition and evaluation of ampacity

Taesung KIM^{*1,*2}, Takahiro SAKAI^{*1}, Yuta HOSHI^{*1}, Hidefumi NIKAWA^{*3},
Atsushi HOSOI^{*4} and Hiroyuki KAWADA^{*4,*5}

^{*1}Department of Applied Mechanics, Waseda University
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

^{*2}Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science

^{*3}Honda R&D Co., Ltd. Automobile R&D Center
1-4-1 Chuo, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan

^{*4}Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Waseda University
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

^{*5}Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University
2-8-26 Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0051, Japan

Received: 11 July 2017; Revised: 4 October 2017; Accepted: 5 December 2017

Abstract

Carbon nanotube yarn, which is an aggregate form of carbon nanotubes (CNTs), is expected to be practically used as a lightweight wiring material. In recent years, CNT/metal composite yarn has been fabricated for making the CNT yarn highly conductive. While improving conductivity in the CNT/metal composite yarns, current capacity, which determines durable current value of the wiring material, has not reached practical value. In this study, composite material of untwisted CNT yarn and copper was fabricated by plating treatment for the purpose of creating a lightweight wiring with larger ampacity than metal wiring. In addition, CNT/copper composite yarns having different composite structures were fabricated and the relationships between the composite structure and electric characteristics were evaluated. One of the composite yarns had a two-layer structure in which copper was deposited on the surface of the CNT yarn, and the other had a structure in which copper precipitated to the inside of the CNT yarn. As a result of the plating treatment using a copper sulfate bath, current capacity of the composite yarn reached 6.87×10^8 A/m² at the copper volume fraction of 28.9%, and the specific current capacity was 1.29 times larger than copper wire. From evaluation of the fracture mechanism, it was revealed that combustion of the CNTs and melting of the metal part were suppressed by combining the CNT yarn with copper, and it led to the large ampacity. In addition, it was possible to electroplate inside of the yarn by adding a dipping step to the plating process. In the case of the composite yarn plated the inside, an increase in resistance under large current was suppressed and further improvement of the current capacity was achieved.

Keywords : Carbon nanotube, Electro deposition, Current capacity, Composite yarn, Conductivity

No.17-00313 [DOI:10.1299/transjsme.17-00313], J-STAGE Advance Publication date : 14 December, 2017

^{*1} 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科 機械科学専攻 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

^{*2} 正員, (独) 日本学術振興会特別研究員 DC2

^{*3} (株) 本田技術研究所 (〒351-0193 埼玉県和光市中央 1-4-1)

^{*4} 正員, 早稲田大学 理工学術院 基幹理工学部 機械科学・航空学科

^{*5} 正員, フェロー, 早稲田大学 各務記念材料技術研究所 (〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26)

E-mail of corresponding author: kawada@waseda.jp

1. 緒 言

電子デバイスの小型化・高性能化に伴い、電力供給を担う配線材料においては電流値の増大と細線化が求められている。銅や金に代表される既存の金属製配線材料では許容電流値の制限からこれらを達成することは困難であり、大電流容量を有する新規配線材料の開発が必要となる。カーボンナノチューブ (CNT)は炭素原子が強固な sp^2 結合で連なった一次元物質であり、金属材料の約 1000 倍の大電流容量を示すことから大電流容量配線の基材としての利用が期待されている (Collins et al., 2001, Wei et al., 2001, Yao et al., 2000)。CNT の成長限界は数 mm であり配線材料としての利用には長尺化が課題となっていたが、近年では CNT を紡績して糸にする技術が開発されている (Jiang et al., 2002, Dalton et al., 2003, Li et al., 2004)。CNT 糸は気相成長法によって基板上に垂直成長させた無数の CNT (CNT フォレスト) から連続的に紡績することが可能である。垂直成長 CNT はファンデルワールス力によって隣接する CNT 同士で連なり CNT 糸を形成する。CNT 糸の紡績方法の開発によって CNT の長尺化の問題が解消される一方で、CNT 糸は CNT 同士の接触点や各 CNT 端部のダングリングボンドの存在により抵抗率が高く、CNT 単体と比較して電気特性が著しく低いことが課題となる (Zhong et al., 2010, Liu et al., 2010)。CNT の長尺化と電気特性の両立は困難であるが、CNT 単体を数 m オーダーに成長させることが現状不可能であるのに対し、CNT 糸の電気特性を向上させる方法はいくつか存在し CNT 糸を基材として大電流容量 CNT 配線を創製できると考えられる。

CNT 糸などの CNT 集合体の電気特性の向上方法の一つとして、導電性の付与を目的に金属や金属酸化物との複合化が行われている (Zhan et al., 2003, Ganguli et al., 2013, Zhang et al., 2014, Zhang et al., 2012, Jiang et al., 2015)。粉末冶金やスパッタ、無電解めっきなどの複数の複合化方法がある中で、水溶媒を利用した電気めっきは CNT 集合体の形態を損なうことなく安価かつ短時間に複合化を行え、装置の拡大により工業化も可能であることから最も注目される複合化方法である。また、めっき金属の種類も金、銀、銅、パラジウム等と多岐にわたり、導電材料の適用用途に沿った金属の選択が可能である (Randeniya et al., 2010)。実際に CNT 糸へ電気めっき処理を施すことでめっき金属の導電性を付与し、金属配線に匹敵する導電性を有する軽量複合糸も開発されている (Xu et al., 2011)。金属との複合化によって CNT 糸の高導電化が進められる一方で、配線材料の許容電流値を決定する電流容量については十分な評価が行われておらず、CNT 糸において金属配線を超える電流容量は達成されていない。

CNT/金属導電体の電流容量はその複合形態に依存することが示唆されている。スーパージョイント法によって作製した単層 CNT のシートは構造体内部まで均一にめっき処理をすることで、電流容量が飛躍的に増大することが報告されている (Subramaniam et al., 2014a)。一方、めっき処理で作製した CNT/金属複合糸の形態は一般的に外周部に金属層、内部に CNT 糸がある二層構造となる。CNT が疎水性であり、めっき処理が CNT 糸表面にて優先的に進行するため、金属と CNT 糸の均一な複合化は困難である。CNT 糸に対して CNT 糸内部に至る複合化を試みた研究はあるが (Hannula et al., 2016)、CNT 含有率が高く電流容量の大きい CNT/金属複合糸の開発は未踏の域にある。CNT 糸内部に至る金属との複合化によって大電流容量 CNT 配線を創製することができれば、細径配線による通電が可能となり送電ケーブルや軽量ワイヤーハーネス、高出力小型モータといった様々な分野での実用化が期待される。

本研究では、金属配線を凌駕する電流容量を有する軽量配線材料の創製を目的として、乾式紡績法で作製した無燃 CNT 糸を基材としてめっき処理によって銅との複合化を行った。めっき処理条件を変化させて CNT 体積含有率 20~80% の CNT/銅複合糸を作製した。また、CNT 糸外周に銅が析出した二層構造の複合糸および銅が CNT 糸内部まで析出した複合糸を創製し、複合形態と電気特性の関係を評価した。さらに、CNT 糸および CNT/銅複合糸の通電破壊メカニズムを評価することで、複合化による電流容量の向上要因を明らかにした。

2. 無燃カーボンナノチューブ糸

本研究ではカーボンナノチューブと銅の複合配線材料の基材として、乾式紡績法で作製した無燃 CNT 糸を用いた (Sugano et al., 2014)。CNT 糸の紡績元となる垂直配向 CNT アレイは常圧化学気相成長法によって合成した。電子ビーム蒸着によりシリコン基板上に鉄膜を堆積させ触媒とした。ヘリウムガスを充填した石英管内に炭素源であるアセチレンガスを流し、石英管を加熱することで基板上に多層 CNT を成長させた。本研究で用いた多層 CNT は直径約 12 nm、長さ約 453 μm 、層数約 7~8 層であった。無燃 CNT 糸の紡績工程の概略図を図 1 に示す。

シリコン基板上に垂直成長した CNT はファンデルワールス力によって凝集してシート状に引き出すことが可能である。通常 CNT 糸は引き出した CNT シートに撚りを加えることで糸状に成形するが、本研究では CNT シートをセラミックス製ダイスに通し、引抜成型によって撚り角のない無撚 CNT 糸を連続的に紡績した。図 2 に紡績した CNT 糸の側面および断面の FE-SEM 観察結果を示す。無撚 CNT 糸では CNT 糸を構成する各 CNT 束が CNT 糸長手方向に配向しており、CNT 単体の一次元的な電気特性を活用できる構造になっている。また、CNT 糸内部は無数の CNT 束とその間に存在する空隙によって形成される。無撚 CNT 糸は乾式紡績の際に CNT シートの引き出し幅、セラミックス製ダイスの内径を変化させることにより密度状態を制御することが可能である。本研究では密度の異なる四種類の CNT 糸を作製した。各試験に用いた無撚 CNT 糸の基礎物性値を表 1 に示す。CNT 糸の直径はレーザースキャンマイクロメータで測定した。線密度は CNT 糸の重量をマイクロ天秤で測定し、CNT 糸長さで除することで算出した。見かけ密度は線密度を CNT 糸の断面積で除することで算出し、その際断面積は CNT 糸の直径から算出した。

Fig. 1 Schematic diagram of spinning method of untwisted CNT yarns.

Fig. 2 SEM images of (a) Surface and (b), (c) Cross section of untwisted CNT yarns.

Table 1 Physical properties of fabricated untwisted CNT yarns.

Sample	CNT (a)	CNT (b)	CNT (c)	CNT (d)
Diameter d_f μm	101.2 (1.84)	36.0 (0.73)	29.8 (0.47)	29.5 (1.75)
Linear density T_{tex}	0.76 (0.09)	0.56 (0.11)	0.53 (0.06)	0.68 (0.07)
Apparent density g/cm^3	0.10 (0.01)	0.56 (0.13)	0.76 (0.10)	0.99 (0.12)

* Values in parentheses are standard deviation.

3. 試験方法

3・1 CNT 糸への電気めっき処理

無撚 CNT 糸と銅を複合化するため、水溶媒の硫酸銅めっき浴を用いて CNT 糸に電気めっき処理を行った。電気めっき処理による CNT 糸と銅の複合化は脱脂、活性、金属析出、洗浄の順に行った。脱脂、活性は CNT 糸と金属粒子の電着性を改善する目的で行い、脱脂工程では紡績した CNT 糸を 5 wt.%、40°C の水酸化ナトリウム水

溶液に 5 分間浸漬させ、活性工程では 10 vol.%, 常温の塩酸に 1 分間浸漬させた。その後、アノードに含リン銅板を、カソードにはステンレス線に巻き付けた CNT 糸を設置し、電流を印加して CNT 糸にめっき処理を行った。めっき処理条件は電流密度 5.0 A/dm^2 とし、析出時間を変化させることで金属析出量を制御した。図 3 に用いためっき装置の概略図を示す。析出工程の後、CNT 糸をめっき浴から取り出し純水で洗浄した。また、CNT 糸に析出しためっき被膜表面を円滑にし、CNT 糸と金属層の付き廻りを向上させる目的で CNT/銅複合糸に高温熱処理を施した。真空ガス置換炉を用いて炉内を N_2/H_2 3% 混合ガスで満たし、ゲージ圧 0.025 MPa とした。その後、昇温して 1000°C 、1 時間の熱処理を行った。

Fig. 3 Device of electroplating used in this study.

3・2 CNT 糸内部へのめっきの形成

CNT/銅複合糸の複合形態と電流容量の関係を評価するため、CNT 糸内部のめっきを目的として電気めっき処理方法の改良を行った。3.1 節に示した CNT 糸への電気めっき法では、主に CNT 糸の外周部に銅が析出し、内側が CNT で構成された二層構造となる。本研究ではめっき金属が CNT 糸外周のみではなく内部にも析出した CNT/銅複合糸の作製を試みた。内部めっき複合糸の主な作製手順は 3.1 節の通常のめっき処理と同様であるが、析出工程の前に浸漬工程を導入して析出条件を変更した。CNT シートなどの他の CNT 集合体と比較して CNT 糸は高密度であるため、めっき金属核が糸内部まで達しにくく CNT 糸表面が優先的にめっきされる。そこで、CNT 糸内部への析出金属核の供給を目的として析出工程の前に水溶媒硫酸銅めっき浴へ 48 時間、CNT 糸を浸漬させた。また、CNT 糸外周部への金属層の析出を極力抑えるため、めっき処理時の電流密度は 3.1 節の通常のめっき処理の電流密度の約 90 分の 1 にあたる 0.056 A/dm^2 とした。析出時間を 5 時間として、低電流密度で長時間電流を印加することにより CNT 糸内部へのめっき処理を行った。

3・3 導電率・電流容量評価方法

電気特性評価方法には、微小材料での接触抵抗の影響を考慮して四端子法を用いた。測定装置概略図を図 4 に示す。CNT 糸は測定台上の銅製釘頭部に銀ペーストを用いて固定し、銅製釘胴部をクリップして電気特性を取得した。供試体が発熱しない範囲で電流を 1 mA から 10 mA まで印加し、抵抗値を測定した。電流印加長さは 10 mm、測定長さは 5 mm、測定環境は常圧の大気環境とした。導体抵抗および、導電率の逆数である体積抵抗率は式 (1)、式 (2) を用いて算出した。また、測定環境温度に対する体積抵抗率の変化を測定する為、環境温度を 30°C 、 60°C 、 90°C 、 120°C に変化させた。

$$R_C = \frac{R}{L} \quad (1)$$

$$\rho = R_C \cdot A \quad (2)$$

ただし, R_c : 導体抵抗 [Ω/m], R : 抵抗 [Ω], L : 測定長さ [m], ρ : 体積抵抗率 [$\Omega\cdot\text{m}$], A : 断面積 [m^2]とする.

各供試体の許容電流値である電流量の測定は Wang らの電流量測定方法を参考にした (Wang et al., 2014). 印加する電流密度を $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ から $1.6 \text{ A}/\text{m}^2$ の範囲では $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ 刻みで上昇させ, それ以降は $0.05 \text{ A}/\text{m}^2$ 刻みで上昇させて供試体が破断した時の電流密度を電流量と定義した. 直流電源装置を用いて電流を印加し, 電流印加距離を 10 mm として四端子法によって測定を行った.

Fig. 4 Schematic diagram of Four-terminal method used in this study.

4. 結果と考察

4・1 無燃 CNT 系の電気特性

異なる見かけ密度を有する無燃 CNT 系の抵抗率の温度依存性を図 5 に, CNT 系の見かけ密度に対する導電率の変化を図 6 に示す. 図 5 より, 測定環境温度の上昇に伴って CNT 系の体積抵抗率の低下が確認できる. 無燃 CNT 系を構成する多層 CNT には半導体型 CNT と金属型 CNT が混在している. 半導体型 CNT の抵抗率は負の温度依存性を, 金属型 CNT の抵抗率は正の温度依存性を示す (Mtsuko et al., 2015). 供試体として用いた無燃 CNT 系の抵抗率は半導体型 CNT と同様に負の温度依存性を示すため, CNT 系としてのマクロな電気特性には半導体型 CNT の特性が支配的である. また, 図 6 より CNT 系の見かけ密度の増大に伴い導電率が向上することが確認できる. 図 2 に示すように, CNT 系は無数の CNT とその間に存在する空隙によって構成される. 高密度 CNT 系の導電性の高さは CNT 間距離の縮小や空隙の減少によるものである. 一方, MWCNT 単体の導電率は $10^6 \text{ S}/\text{m}$ と報告されていることから (Ebbesen et al., 1996), マクロスケールに拡張した CNT 系は, CNT 単体の特性よりも 2 桁程度低い導電性を示すことになる.

Fig. 5 Temperature dependence of resistivity of CNT yarns. The resistivity decreased with a rise in temperature and the CNT yarns showed semiconducting behavior.

Fig. 6 Relationship between conductivity and apparent density of CNT yarns at 30°C . The CNT yarn with higher density had superior conductivity.

図 7 に見かけ密度 $0.99 \text{ g}/\text{cm}^3$ の CNT 系の電流量測定結果を示す. CNT 系はその半導体的性質のため, 電流印加後には電流密度の上昇に伴い体積抵抗率は減少傾向を示した. その後電流密度をさらに上昇させると, CNT 系の体積抵抗率が急激に上昇し破断に至った. 電流量測定後の CNT 系の破断面を図 9 に示す. 電流印加によ

って生じた CNT 糸の破断面は先端が尖った形状をしていた。また、CNT 糸の重量は試験前と比較して減少していたことから、ジュール熱の発生に伴う燃焼によって CNT 糸が破断に至ったと考えられる。本研究で用いた CNT は大気環境下において約 600°C で燃焼することから、図 7 において体積抵抗率が増加に転じる付近で CNT 糸が燃焼する温度まで発熱したと考えられる。図 8 に CNT 糸の見かけ密度と電流容量の関係を示す。見かけ密度の増加に伴って電流容量は線形的に増加した。見かけ密度 0.99 g/cm^3 の CNT 糸の電流容量は $7.88 \times 10^7\text{ A/m}^2$ であり、比較用に取得した銅線 ($\phi 40\text{ }\mu\text{m}$) の電流容量 $90.2 \times 10^7\text{ A/m}^2$ の 8.74% の値であった。以上のように、CNT 糸の導電率や電流容量は金属配線と比較して著しく小さく、CNT 糸単体では軽量性を加味しても金属配線の電気特性を上回ることはできない。

Fig. 7 Resistivity change of a CNT yarn in current capacity measurement. The resistivity decreased with a rise in current density by semiconducting behavior of the CNT yarn. After that, resistivity increased by combustion of the CNTs.

Fig. 8 Relationship between current capacity and apparent density of CNT yarns at 30°C . The CNT yarn with higher density had larger current capacity.

Fig. 9 SEM images of failure morphology of untwisted CNT yarn after current capacity measurement.

4・2 CNT/銅複合糸の電気特性

図 10 に 3.1 節の方法で作製した代表的な CNT/銅複合糸の断面観察結果を示す。めっき時間はそれぞれ 2 分、6 分、10 分であり、図中に銅の体積割合を併記する。

Fig. 10 SEM images of cross sections of CNT/Cu composite yarns. The CNT/Cu composite yarns had layer structure of CNT yarn and copper, and the copper volume fraction increased with the plating time.

めっき処理によって銅は主に CNT 系の外周部のみに析出し、作製された CNT 銅複合糸は二層構造となっていた。また、めっき時間の増加に伴って金属層の厚さおよび体積含有率が増加する結果となった。

図 11 にめっき時間を 1～10 分の範囲で変化させた CNT/銅複合糸の銅体積含有率と導電率、電流容量の関係を示す。比導電率、比電流容量は測定した導電率、電流容量を複合糸の見かけ密度で除することで算出した。比較として銅線と CNT 系の導電率、電流容量の値を併記する。図 11 (a)の導電率の理論値は CNT 系と銅との間に接触抵抗が存在せず、両者が並列抵抗を形成していると仮定し、式 (3)を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\rho_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{CNT}} + \rho_{\text{CNT}} \cdot V_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}} \cdot \rho_{\text{CNT}}} \quad (3)$$

ただし、 V_{CNT} : CNT の体積含有率 [%], V_{Cu} : 銅の体積含有率 [%]であり、それぞれ複合糸断面の SEM 画像から算出した。 ρ : 複合糸の体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{m}$], ρ_{CNT} : CNT 系の体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{m}$], ρ_{Cu} : 銅の体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{m}$], σ : 複合糸の導電率 [S/m]であり、 ρ_{CNT} , ρ_{Cu} はそれぞれ CNT および銅線を用いて取得した実験値を用いた。

Fig. 11 Changes in conductivity ((a), (b)) and current capacity ((c), (d)) of CNT/Cu composite yarns according to copper volume fraction. Theoretical conductivity in (a) was calculated assuming CNT yarn and copper was connected parallel. Conductivity of the CNT/Cu composite yarn was equivalent to copper wire at the copper volume fraction of 68.9%. Current capacity of the CNT/Cu composite yarn reached $6.87 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ at the copper volume fraction of 28.9%, and the specific current capacity was 1.29 times higher than copper wire.

図 11 (a)より CNT/銅複合糸の導電率は銅含有率の増加と共に上昇した。また、銅含有率約 30%から 70%の複合糸の導電率は理論値と一致しており、それ以外の銅含有率では理論値と比較して低い導電率を示した。銅含有率の低い複合糸においては金属量の不足によって一様な金属層を形成できないこと、また銅含有率の高い複合糸に

においては導電に寄与しない粗大な銅粒子の存在が確認されており、それぞれが導電率の低下に繋がっていると考えられる。今回作製した二層構造の CNT/銅複合糸の内、最も良い特性を示した供試体は銅含有率が 68.9 %の複合糸で導電率 5.50×10^7 S/m であり、銅線と同程度の比導電率を示した。

図 11 において複合糸の電流容量に着目すると、銅含有率の低い複合糸では電流容量は著しく小さい値を示し、銅含有率が約 30%以上の複合糸において銅含有率の増加に伴い電流容量値は線形的に増加した。銅含有率 20%付近の複合糸では金属量の不足によって一様な金属層を形成できず、CNT 糸単体の電流容量が支配的となる。その結果、銅含有率約 30%を境にそれ未満の銅含有率では電流容量が大幅に小さくなったと考えられる。一方、銅含有率が 28.9%の複合糸において電流容量は 6.87×10^8 A/m²に達し、比電流容量は銅線の値を 1.29 倍上回った。以上のように、CNT 糸を銅と複合化することで電気特性を向上させることが可能であり、CNT/銅複合糸の比電流容量については構成基材である CNT 糸と銅線の両者を上回る結果を示した。電流容量は通電破壊に対する耐性と理解されるため、電流容量取得試験後の複合糸の破断面観察を行い複合化による大電流容量化の要因を考察した。

図 9 に示すように CNT 糸単体の場合、通電破壊後に破断面の先端は細く尖った形状となっており、ジュール熱の発生に伴う燃焼によって破断を生じたと考えられる。図 12 に CNT/銅複合糸の代表的な通電破壊様相を示す。CNT/銅複合糸の破断面箇所では通電前に複合糸外周部に存在した金属層は存在せず、大きく膨張した CNT 糸が観察された(図 12 (a))。また、破断面からおよそ 200 μ m の位置には溶融した銅が確認された。複合糸の通電破壊をさらに詳細に評価するため、通電破断直前の複合糸の観察を行った。図 12 (c)に示すように通電破断を生じる直前に複合糸外周部の金属層が溶融しており、CNT 糸が大きく膨張している様子が観察された。印加する電流密度が高まるに従って複合糸は赤熱を生じる様子が確認されており、外周部の金属層は複合糸の通電発熱によって軟化および剥離を生じたと考えられる。また、外周部の金属が無くなり膨張した状態の CNT 糸 (図 12 (d))は電流を通さないことから、複合糸は外周部の金属層の剥離直後に瞬時に破断に至ると考えられる。したがって、CNT/銅複合糸の通電破壊および電流容量を支配する因子は、外周部の金属層で生じる溶融軟化や、通常の金属配線の通電破断要因となるエレクトロマイグレーションである。CNT 糸や銅線に対して CNT/銅複合糸の比電流容量が高くなったのは CNT 糸自体の軽量性に加えて、外周部の金属層が大気曝露を防止して CNT 糸の燃焼を抑制し、CNT の放熱性や半導体的性質によって金属部の温度上昇および溶融軟化を抑制できたためであると考えられる。図 13 に CNT/銅複合糸および銅線の測定環境温度に対する体積抵抗率の変化を示す。表 2 には各供試体の測定環境温度 120°C における体積抵抗率の温度係数を記載する。CNT/銅複合糸の導電率の温度依存性は銅線より小さく、抵抗率の温度係数は銅線の 0.64 倍の値を示した。常温環境下において CNT/銅複合糸の導電率は銅線を上回ることではないが、導電率の温度係数が測定温度によって変化しないとすると CNT/銅複合糸の導電率は測定環境温度 386°C で銅線の導電率を凌駕する。すなわち、导体内部が高温状態となる電流容量測定時において CNT/銅複合糸は通電加熱による金属部の溶融を生じにくく、その結果銅線を超える比電流容量を示したと考えられる。

Fig. 12 SEM images of failure morphology of CNT/Cu composite yarns in current capacity measurement. CNT/Cu composite yarns were fractured after the copper layer was melted by Joule heat.

Fig. 13 Comparison of temperature dependence of conductivity between CNT/Cu composite yarn and copper wire.

Table 2 Comparison of temperature coefficient of conductivity between CNT/Cu composite yarn and copper wire.

Sample	CNT/Cu yarn	Cu wire
Temperature coefficient at 120°C α $\times 10^{-3}$	-2.62	-3.55

4・3 内部めっき CNT/銅複合糸の創製と電気特性

図 14 に 3.2 節の浸漬工程を含めた複合化方法によって作製した CNT/銅複合糸の横断面、側面および縦断面の FE-SEM 画像を示す。

Fig. 14 SEM images of (a), (b), (c) Cross section, (d) Surface and (e), (f) Longitudinal section of CNT/Cu composite yarns plated the inside. The composite yarns in which copper was precipitated to inside of CNT yarn were fabricated by adding a dipping step to the plating process.

図 14 (a), (b)より, 浸漬工程を導入した複合糸の内部には多量の金属層が析出していることが確認できる. CNT 糸の中心部には金属層の析出は確認されなかったが, 通常めっき処理に浸漬工程を加えることで CNT 糸に予め析出金属の核を供給し CNT 糸内部にも金属を析出させることが可能となった. 図 14 (e), (f)より, 内部の金属層は CNT 糸外周部に存在する金属層とは異なり, 多数の CNT 束を巻き込み複合糸の長手方向に対して部分的に連続した形態となっていた.

CNT/銅複合糸において CNT 糸内部に析出した金属が電流容量に与える影響を評価するため, 内部めっき複合糸を用いて電流容量の取得を行った. 表 3 に得られた電気特性および基礎物性値を示す. 比較として導電率の等しい二層構造 CNT/銅複合糸の電流容量を表 3 に示す. 内部めっき複合糸の電流容量は二層構造の複合糸の 1.04 倍高い値を示し, めっき金属を CNT 糸内部に析出させることで電流容量が高まることが明らかとなった. また, 図 15 に電流容量測定時の体積抵抗率の変化を示す. 内部めっき複合糸は二層構造の複合糸と比較して, 電流密度の増加に伴う体積抵抗率の上昇が緩やかであることが確認できる. すなわち, 内部めっき複合糸では通電発熱による温度上昇が緩やかとなっている. 前節の結果から複合糸の電流容量は金属部の熔融軟化に支配される. CNT 糸の内部をめっきすることで供試体の温度上昇や金属部の熔融軟化が抑制されている様子を直接観察することはできなかったが, 図 15 に示すように内部めっき CNT/銅複合糸の方が同一電流密度において抵抗率が低くなることから, 発生するジュール熱は小さいと言える. その結果内部めっき複合糸においてはジュール熱による金属部の熔融軟化が抑制され, 電流容量の向上に繋がったと考えられる.

Table 3 Comparison of current capacity of CNT/Cu composite yarns with different structures.

Sample	CNT/Cu yarn (Plated the inside)	CNT/Cu yarn (Layer structure)
Number of samples	5	2
Fiber diameter d_f μm	55.7 (3.06)	55.4 (1.94)
Conductivity 10^7 S/m	3.19 (0.19)	3.12 (0.08)
Current capacity 10^8 A/m ²	7.62 (0.19)	7.36 (0.08)

* Values in parentheses are standard deviation.

Fig. 15 Comparison of resistivity change of CNT/Cu composite yarns with different structures. In the case of the composite yarn plated the inside, an increase in the resistance under a large current was suppressed.

5. 結 言

本研究では, 金属配線材料を凌駕する電流容量を有する軽量配線材料の創製を目的として, めっき処理によって無燃 CNT 糸と銅を複合化した. また, 金属が CNT 糸外周部に析出した複合糸と内部にも金属が析出した複合

糸の二種類を作製し、複合形態と電気特性の関係を評価した。硫酸銅浴を用いためっき処理の結果、CNT/銅複合糸の電流容量は銅含有量 28.9%において 6.87×10^8 A/m² となり、比電流容量は銅線の 1.29 倍に達した。CNT/銅複合糸の電流容量は CNT 単体の電流容量には至らなかったが、金属と CNT 糸の複合化によって CNT 配線の電流容量が増大する結果となった。電流容量測定後の CNT/銅複合糸の破断面観察の結果、複合糸の電流容量は外周部の金属層で生じる溶融軟化やエレクトロマイグレーションに支配され、複合化によって CNT 糸の燃焼および金属部の溶融軟化が抑制されることが明らかとなった。加えて、CNT 糸の半導体的性質によって複合糸の導電率の温度依存性は銅線と比較して小さく、約 400°C 以上の大気環境下で複合糸の導電率は銅線を凌駕することが示唆された。また、複合化のプロセスにめっき液への CNT 糸の浸漬工程を加え、低電流密度での電気めっき処理を行ったところ、CNT 糸の内部にも金属が析出した複合糸を作製することが可能となった。得られた複合糸は、CNT 糸の外周部のみにめっきを行った複合糸と比較して通電に伴う抵抗率の増大が緩やかであり、大電流容量を示した。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 15H03895 の助成によるものである。ここに記して謝意を表する。

References

- Cakmak, E., Fang, X., Yildiz, O., Bradford, P.D. and Ghosh, T.K., Carbon nanotube sheet electrodes for anisotropic actuation of dielectric elastomers, *Carbon* Vol.89 (2015), pp.113–120.
- Collins, P. G., Hersam, M., Arnold, M., Martel, R. and Avouris, P. h., Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes, *Physical Review Letters* Vol.86 (2001), pp.3128–3131.
- Dalton, A. B., Collins, S., Muñoz, E., Razal, J. M., Ebron, V. H., Ferraris, J. P., Coleman, J. N., Kim, B. G. and Baughman, R. H., Super-tough carbon-nanotube fibers, *Nature* Vol.423 (2003), p.703.
- Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F. and Thio, T., Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* Vol.382-6586 (1996), pp.54-56.
- Ganguli, S., Reed, A., Jayasinghe, C., Sprengard, J., Roy, A. K., Voevodin, A. A. and Muratore, C., A simultaneous increase in the thermal and electrical transport in carbon nanotube yarns induced by inter-tube metallic welding, *Carbon* Vol.59 (2013), pp.479-486.
- Gorkina, A. L., Tsapenko, A. P., Gilshteyn, E. P., Koltsova, T. S., Larionova, T. V., Talyzin, A., Anisimov, A. S., Anoshkin, I. V., Kauppinen, E. I., Tolochko, O. V. and Nashibulin, A. G., Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films, *Carbon* Vol.100 (2016), pp.501-507.
- Hannula, P. M., Peltonen, A., Aromaa, J., Janas, D., Lundstrom, M., Wilson, B. P., Koziol, K. and Forsen, O., Carbon nanotube-copper composites by electrodeposition on carbon nanotube fibers, *Carbon* Vol.107 (2016), pp.281-287.
- Jiang, K., Li, Q. and Fan, S., Spinning continuous carbon nanotube yarns, *Nature* Vol.419 (2002), p.801.
- Jiang, Y., Ling, X., Jiao, Z., Li, L., Ma, Q., Wu, M., Chu, Y. and Zhao, B., Flexible of multiwalled carbon nanotubes/manganese dioxide nanoflake textiles for highperformance electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* Vol.153 (2015) pp.246-253.
- Kong, W., Sun, L., Wu, Y., Jiang, K., Li, Q., Wang, J. and Fan, S., Binder-free polymer encapsulated sulfur-carbon nanotube composite cathodes for high performance lithium batteries, *Carbon* Vol.96 (2016), pp.1053-1059.
- Li, Y. L., Kinloch, I. A. and Windle, A. H., Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis, *Science* Vol.304 (2004) pp.276–278.
- Liu, K., Sun, Y. H., Lin, X. Y., Zhou, R. F., Wang, J. P., Fan, S. S. and Jiang, K. L., Scratch-resistant, highly conductive, and high-strength carbon nanotube-based composite yarns, *ACS Nano* Vol.4 (2010), pp.5827–5834.
- Mtsuko, D., Koshio, A., Yudasaka, M., Iijima, S. and Ahlskog, M., Measurements of the transport gap in semiconducting multiwalled carbon nanotubes with varying diameter and length, *Physical review B* Vol.91 (2015), pp.195426.
- Randeniya, L. K., Bendavid, A., Martin, P. J. and Tran, C. D., Composite yarns of multiwalled carbon nanotubes with metallic electrical conductivity, *Small* Vol.6, No.16 (2010), pp.1806-1811.
- Sakai, T., Kim, T., Nikawa, H., Hosoi, A. and Kawada, H., Development of Cu/untwisted CNT composite with high ampacity and conductivity, *Proceedings of the 2017 International Conference on Materials & Processing (ICM&P2017)* (2017), Paper No. ICM2017-4419.

- Subramaniam, C., Yamada, T., Kobashi, K., Sekiguchi, A., Futaba, D., Yumura, M. and Hata, K., One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube–copper composite, *Nature communications* Vol.4 (2014a), p.2202.
- Subramaniam, C., Yasuda, Y., Takeya, S., Ata, S., Nishizawa, A., Futaba, D. and Hata, K., Carbon nanotube-copper exhibiting metal-like thermal conductivity and silicon-like thermal expansion for efficient cooling of electronics, *Nanoscale* Vol.6, No.5 (2014b), pp.2669-2674.
- Sugano, K., Kurata, M. and Kawada, H., Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials, *Carbon* Vol.78 (2014) pp.356–365.
- Wang, X., Behabtu, N., Young, C. C., Tsentalovich, D. E., Pasquali, M. and Kono, J., High-ampacity power cables of tightly-packed and aligned carbon nanotubes, *Advanced Functional Materials* Vol.24 (2014), pp.3241-3249.
- Wei, B. Q., Vajtai, R. and Ajayan, P. M., Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* Vol.79 (2001), pp.1172–1174.
- Xu, G., Zhao, J., Li, S., Zhang, X., Yong, Z. and Li, Q., Continuous electrodeposition for lightweight, highly conducting and strong carbon nanotube-copper composite fibers, *Nanoscale* Vol.3 (2011), pp.4215-4219.
- Yao, Z., Kane, C. L. and Dekker, C., High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes, *Physical Review Letters* Vol.84 (2000), pp.2941–2944.
- Zhan, G. D., Kuntz, J. D., Wan, J. and Mukherjee, A. K., Single wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nature Materials* Vol.38, No.2 (2003) pp.38–42.
- Zhang, D., Miao, M., Niu, H. and Wei, Z., Core-spun carbon nanotube yarn supercapacitors for wearable electronic textiles, *ACSNANO* Vol.8, No.5 (2014), pp.4571-4579.
- Zhang, S., Ji, C., Bian, Z., Yu, P., Zhang, L., Liu, D., Shi, E., Shang, Y., Peng, H., Cheng, Q., Wang, D., Huang, C. and Cao, A., Porous, Platinum Nanoparticle-Adsorbed Carbon Nanotube Yarns for Efficient Fiber Solar Cells, *ACS NANO* Vol.6 (2012) pp.7191-7198.
- Zhong, X. H., Li, Y. L., Liu, Y. K., Qiao, X. H., Feng, Y., Liang, J., Jin, J., Zhu, L., Hou, F. and Li, J. Y., Continuous multilayered carbon nanotube yarns, *Advanced Materials* Vol.22 (2010), pp.692–696.