

超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト(超超PJ)  
最終成果報告会

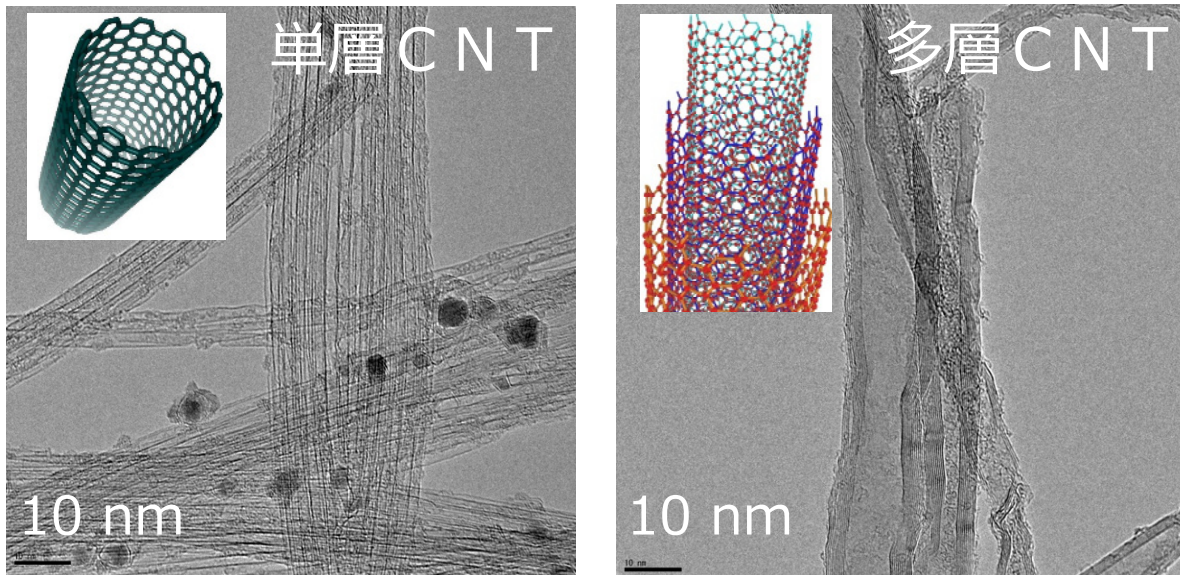
# 「CNT線材の開発」

2022年1月19日(水)

古河電気工業株式会社  
會澤 英樹

# テーマの背景

**CNT** 炭素原子（カーボン）のみから構成される百万分の1ミリ程度（ナノ）の極微小の口径をもつチューブ状構造体（チューブ）



## <優れた特性>※

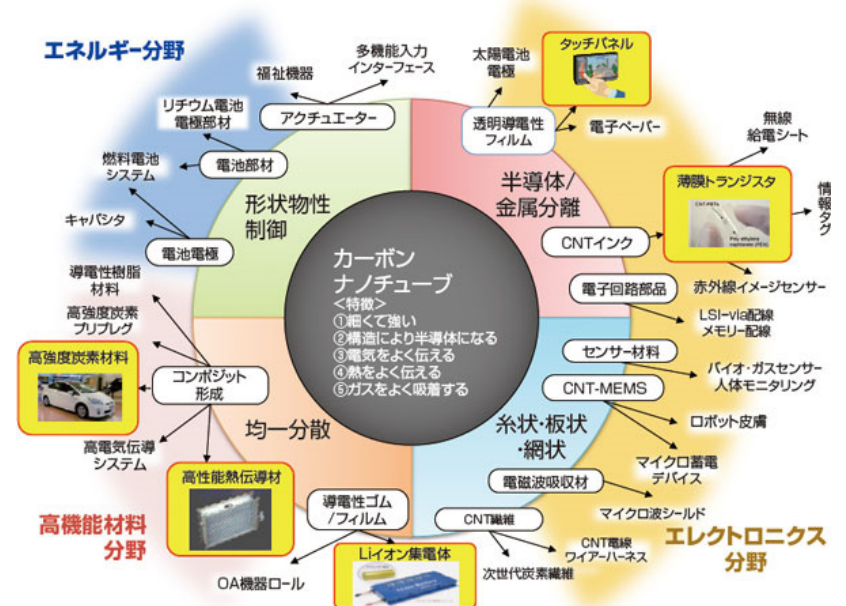
- アルミの半分の密度
- 銅の10倍の熱伝導度
- 鋼の20倍の機械的強度
- シロンの10倍の電子移動度

※ 無欠陥カーボンナノチューブの特性

## CNTの用途の例



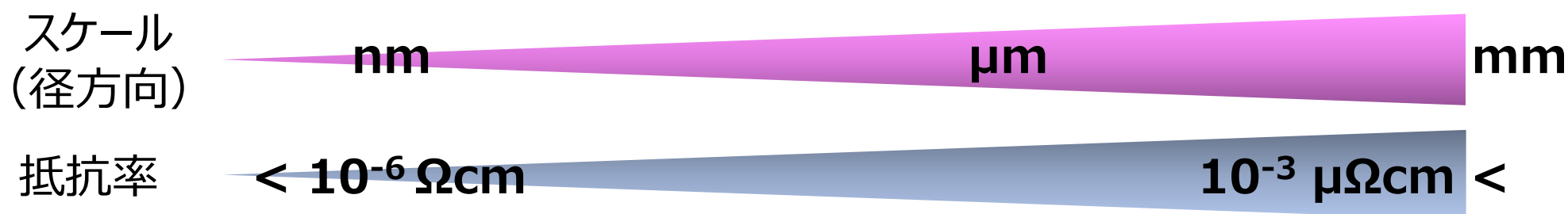
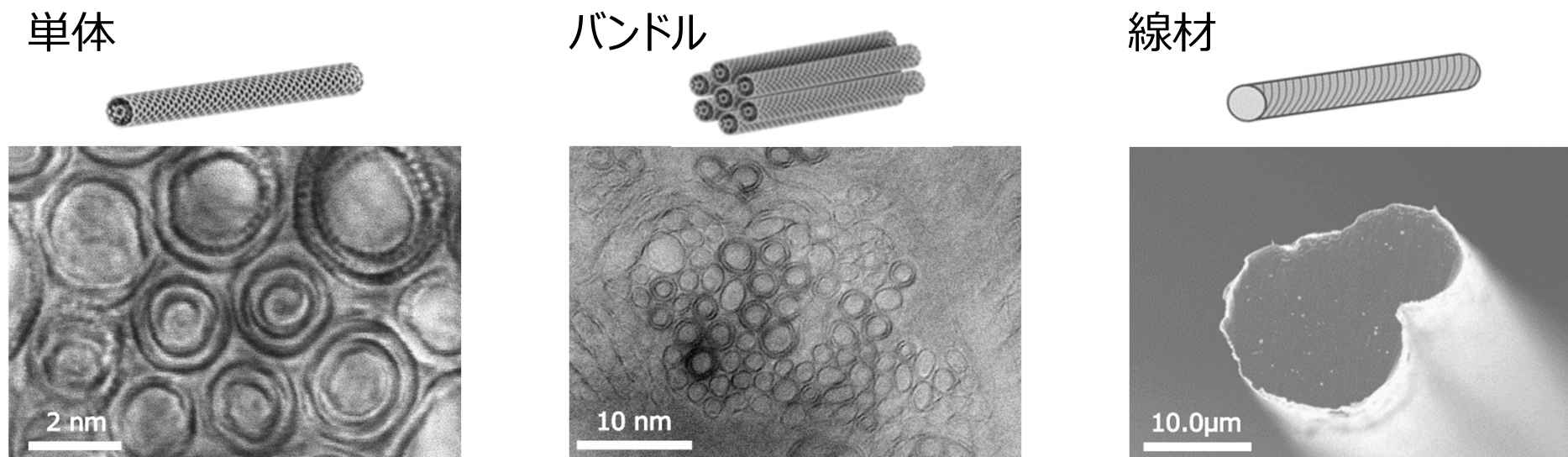
軽くて強く、高熱伝導、低電気抵抗な  
高機能電線の実現に期待



# テーマの課題と目標

## 【課題】

- CNT線材の導電率は、CNT単体 ( $> 10^6$  S/cm) と比較して大きく低下
- 線材化によって導電率が大きく低下するメカニズムについて十分な理解ができていない



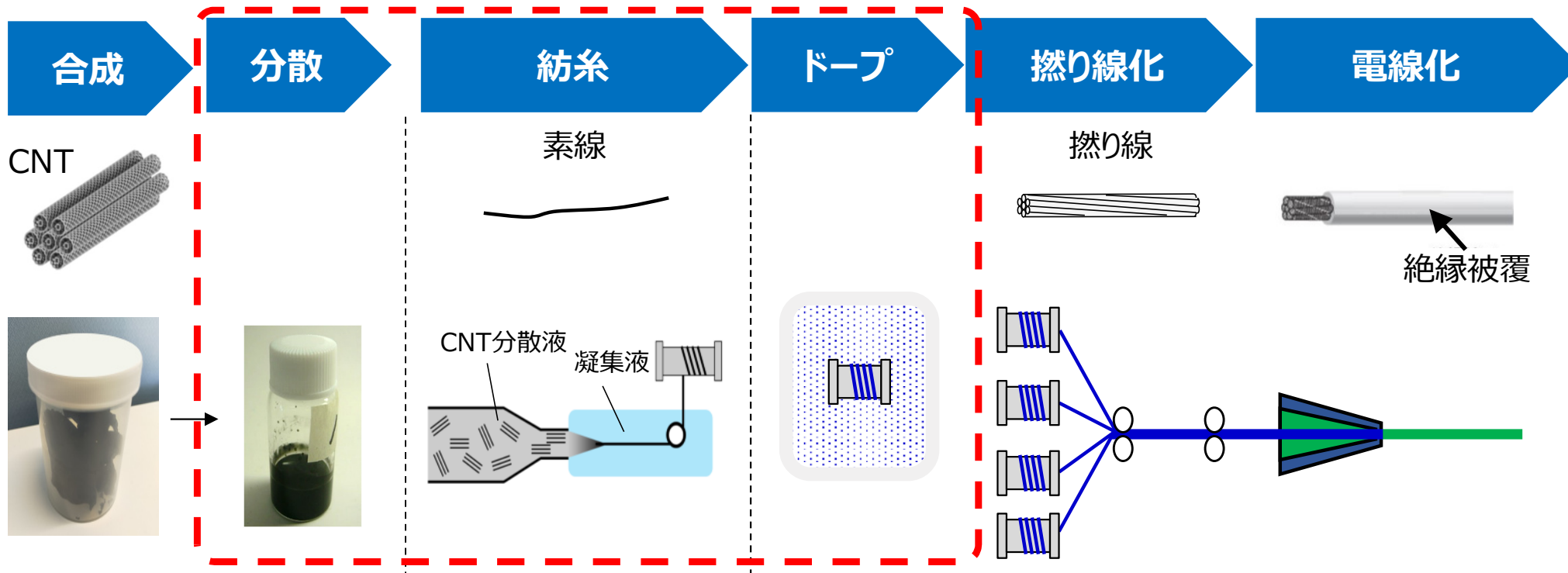
## 【目標】

- CNTの構造パラメータの導電性への影響を明らかにし、**高導電CNT線材**を開発

# 超超PJにおける開発の方向性

## CNT電線の想定プロセス

超超PJ

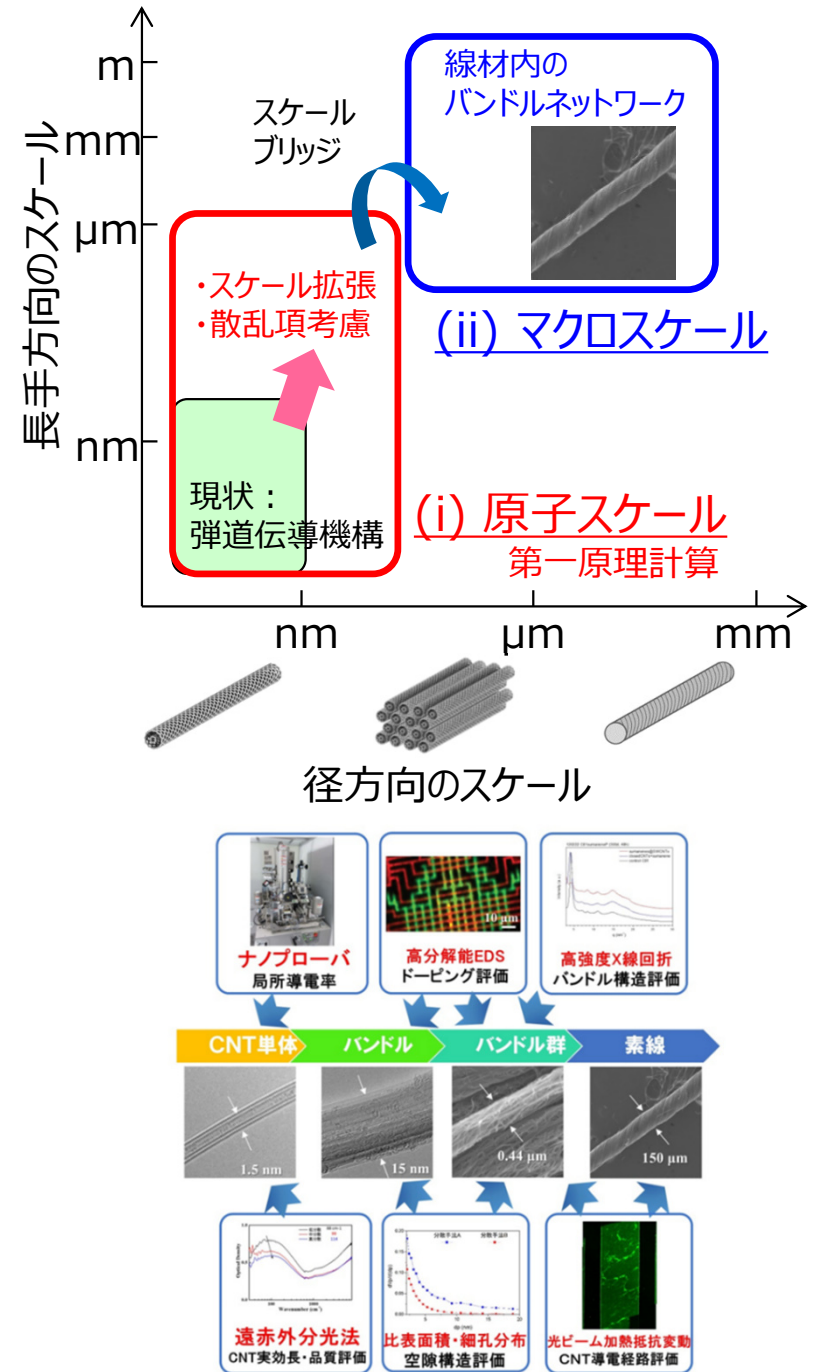
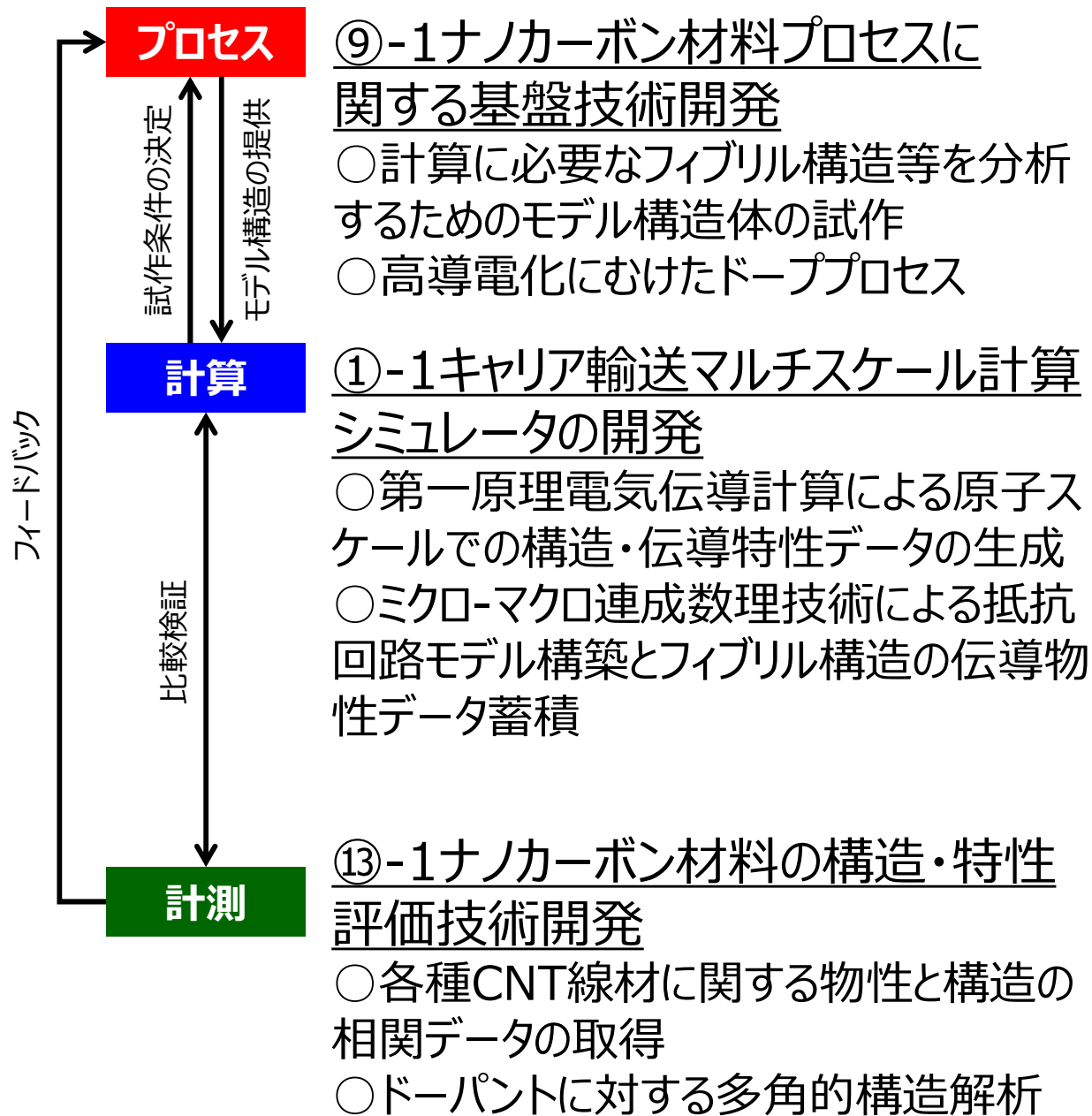


導電性に影響すると想定される主な因子

単体	バンドル	線材	ドープ線材
径 層数 有効長 金属/半導体	径 形状 CNT間 距離	配向度 バンドル間距離 空隙率	ドープ位置 ドープ量

各階層構造の導電阻害因子を明らかにし、低抵抗CNT線材のモデルを構築する

# 超超PJにおける開発の取り組み



項目	成果
計測	<ul style="list-style-type: none"><li>市販CNT線材について、FIR測定によるCNTの有効長評価やその他多角的な構造解析を実施し、有効長が長く密度が大きいほど、導電性が高い傾向を把握</li><li>ドーピングCNT線材の抵抗評価と構造評価、および様々なサンプルの抵抗の温度依存性評価から、導電機構を推定し、導電性向上の指針を提示</li></ul>
プロセス	<ul style="list-style-type: none"><li>モデル構造体を作製し、計測データを抵抗回路モジュールに提供</li><li>CNT線材に対するドーピングプロセスを開発し、気相法によるヨウ素ドーピングで20%程度の導電性向上を確認</li></ul>
計算	<ul style="list-style-type: none"><li>第一原理キャリア輸送シミュレータ（拡張CONQUEST）を用い、ミクロスケールの構造パラメータが導電性に与える影響を機械学習を活用して評価し、CNT-CNT接触部ではCNT交差角とCNT間最短ボンド長が重要な因子と判明</li><li>マクロスケールの抵抗計算シミュレータを構築し、素線レベルの構造パラメータについて導電阻害要因を解析し、線材の抵抗は、バンドルの配向度、バンドル長の依存性が大きいことを把握</li></ul>

学会発表：5件

論文発表：2件

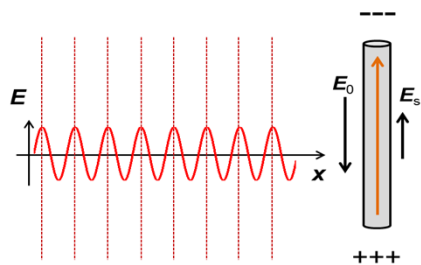
# 開発項目トピックス 市販CNT線材の評価

様々な市販CNT線材の構造評価を実施

市販CNT線材	構造評価		断面TEM	
	FIR※			
	FIRピーク (cm <sup>-1</sup> )	有効長 (nm)	CNT径 (nm)	層数
Taiyo Nissan	305	130	11.6	8.5
Hamamatsu	123	270	44.8	50.4
Nanocomp	80	580	5.3	1.9
Meijo EC-Y type I	20	2500	1.8	1.4
Meijo EC-Y type II	22	2200	1.7	1.4
DexMat	28	1700	1.7	1.4

※FIRによる有効長(Effective length)の計測

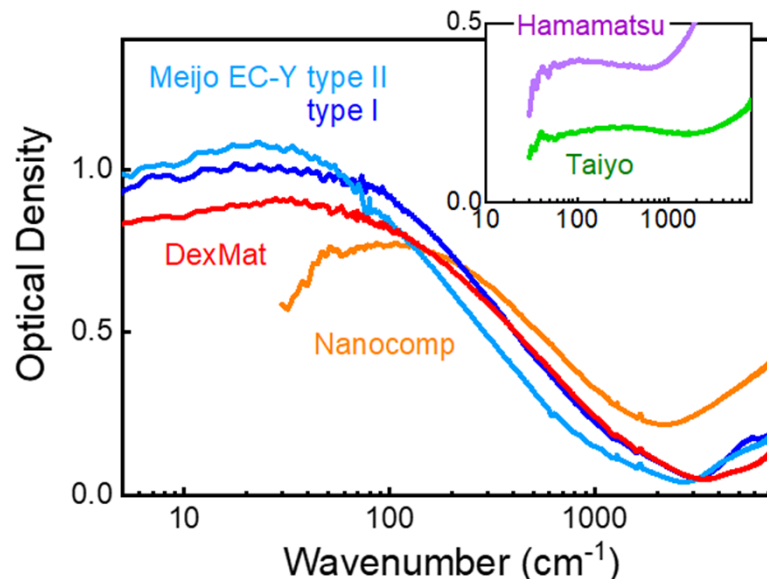
ACS Nano, 8, 9897 (2014);  
Appl. Phys. Exp., 8, 055101 (2015).



$$\frac{2l}{v_\rho} \sim \frac{2\pi}{\omega} n \quad (n = 1, 3, 5, \dots)$$

$l$  : CNT Length  
 $\omega$  : Resonance Frequency

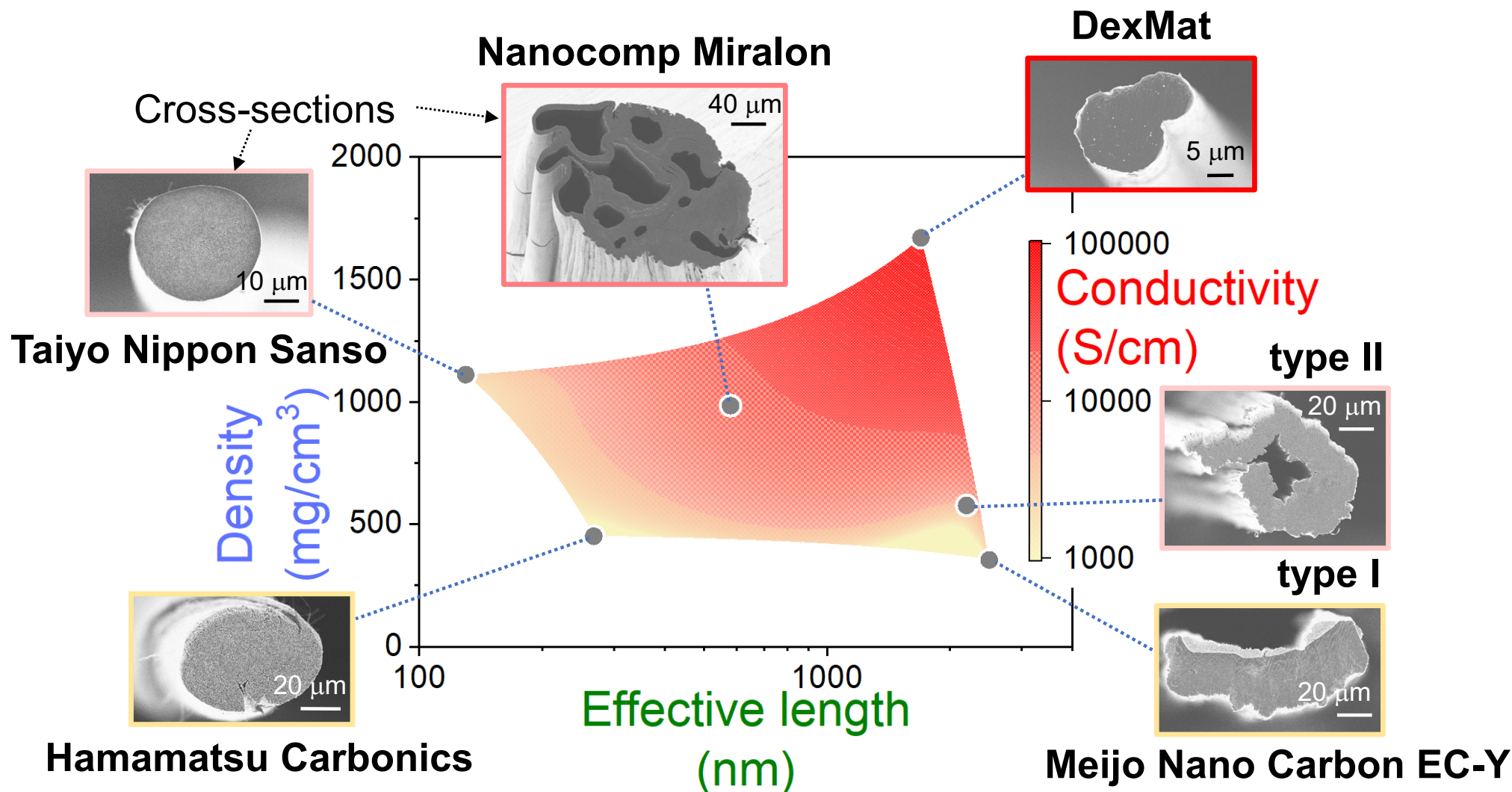
CNTのFIRピークはプラズモン共鳴が支配的



SEM観察に比べて  
高速にデータ取得が  
可能

# 開発項目トピックス 市販CNT線材の構造と導電性

市販CNT線材の有効長、密度等の解析を実施し、導電性との相関を把握

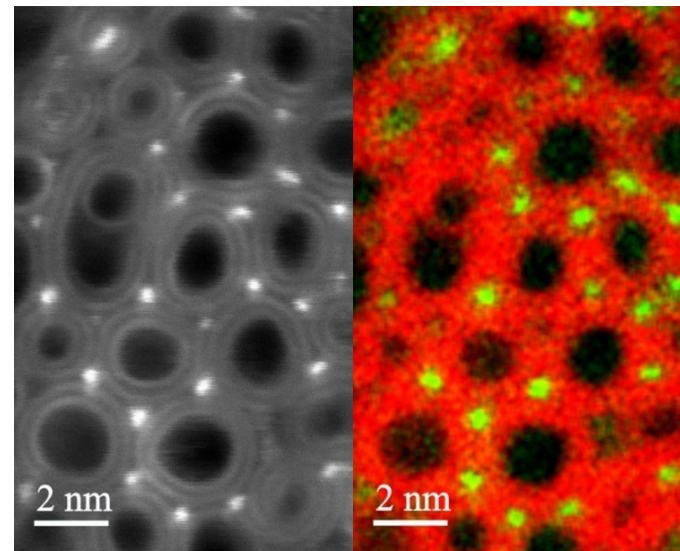
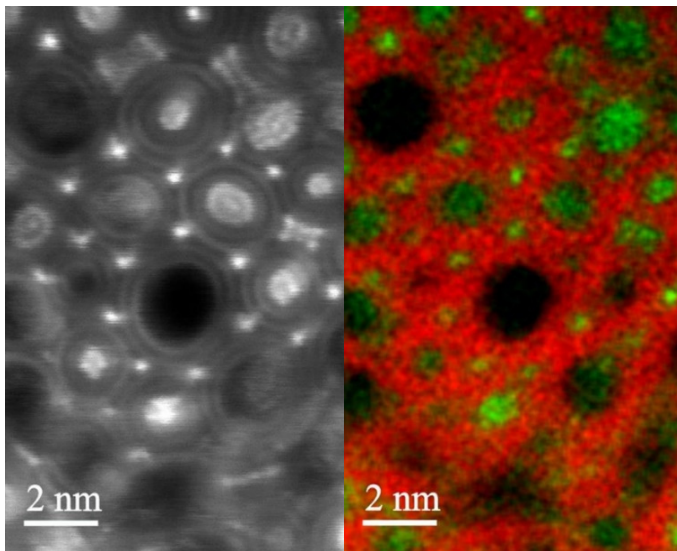
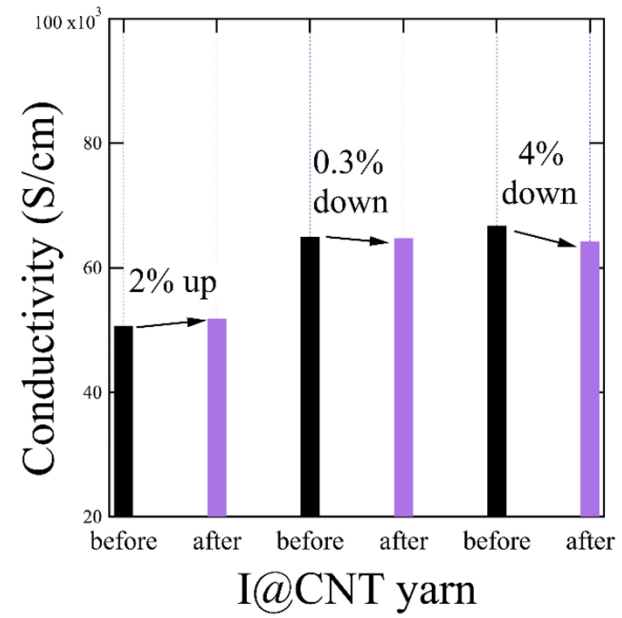
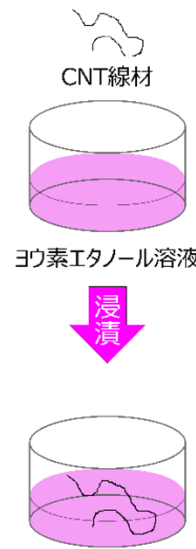
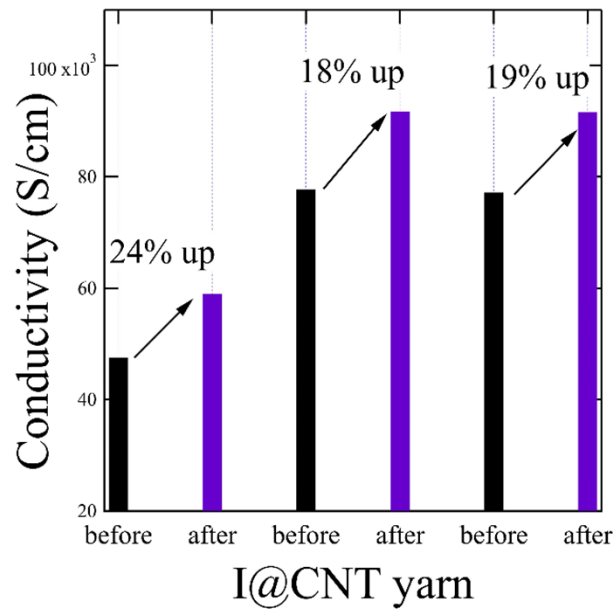


有効長が長く高密度なほど、導電性が高い傾向がある



# 開発項目トピックス ドープ技術開発

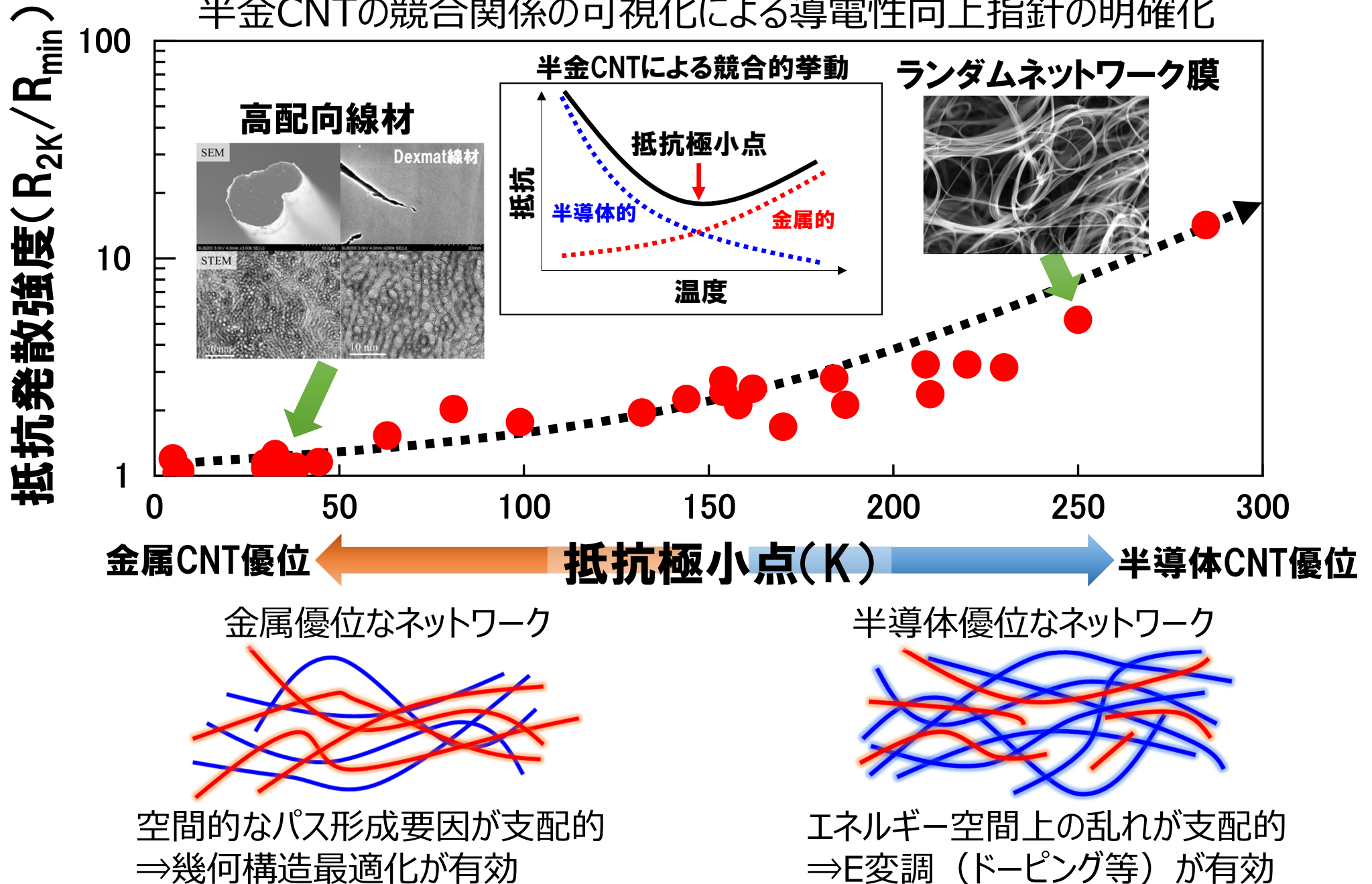
気相法と液相法のドーププロセスを構築し、導電性向上効果とドーパント位置を把握



■ : Carbon  
■ : Iodine

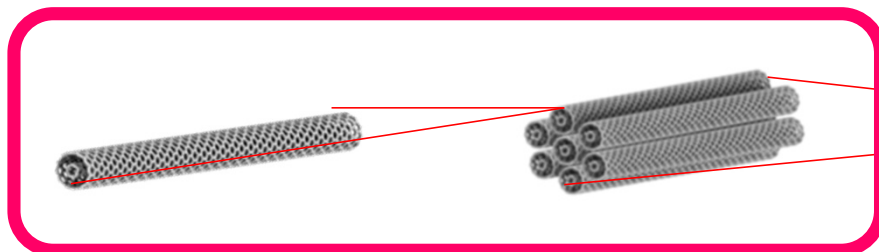
導電性が向上した気相法ではCNT間空隙がヨウ素で埋まる構造を確認

半金CNTの競合関係の可視化による導電性向上指針の明確化

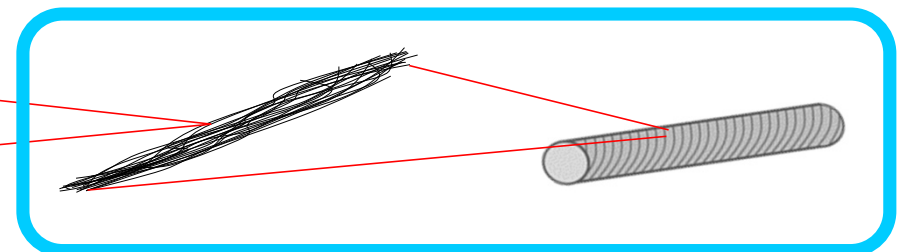


線材の各階層における導電阻害要因を理論的に解明する

→ CNTから素線までのマルチスケールのキャリア輸送をスケール別に検討



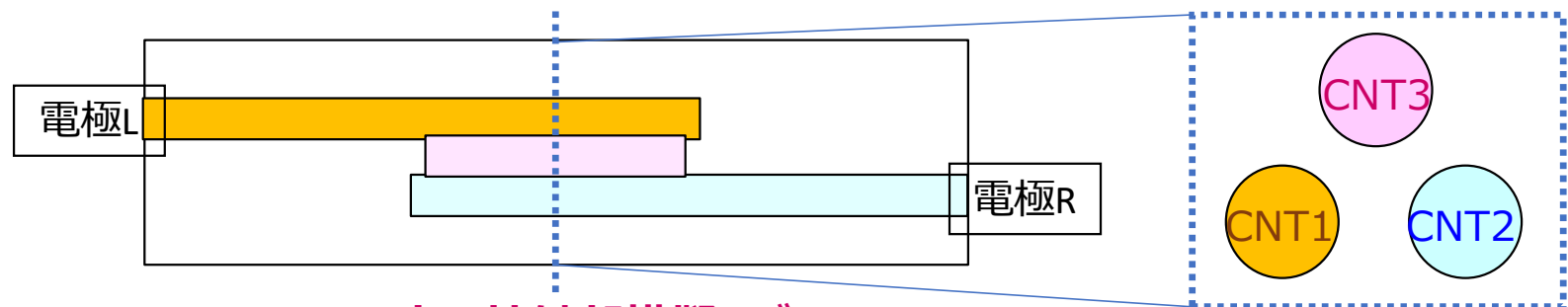
原子スケールのシミュレーションで解析



マクロスケールの抵抗回路計算で解析

## (i)原子スケール

- ・第一原理キャリア輸送シミュレータ（拡張CONQUEST）を用い、CNT-CNT接触部分の構造パラメータが導電性に与える影響を評価



CNT3本の接触部模擬モデル

## (ii)マクロスケール

- ・抵抗回路生成を行うマクロスケールの抵抗計算シミュレータを構築
- ・素線レベルの構造パラメータが導電性に与える影響を評価

※生成したミクロスケールのデータはDPFに格納するとともに、導電阻害要因の解析に活用

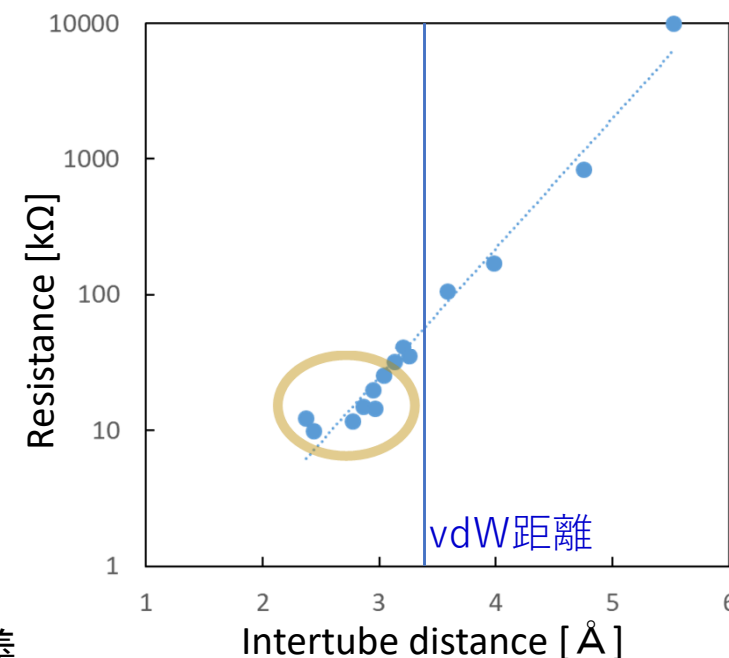
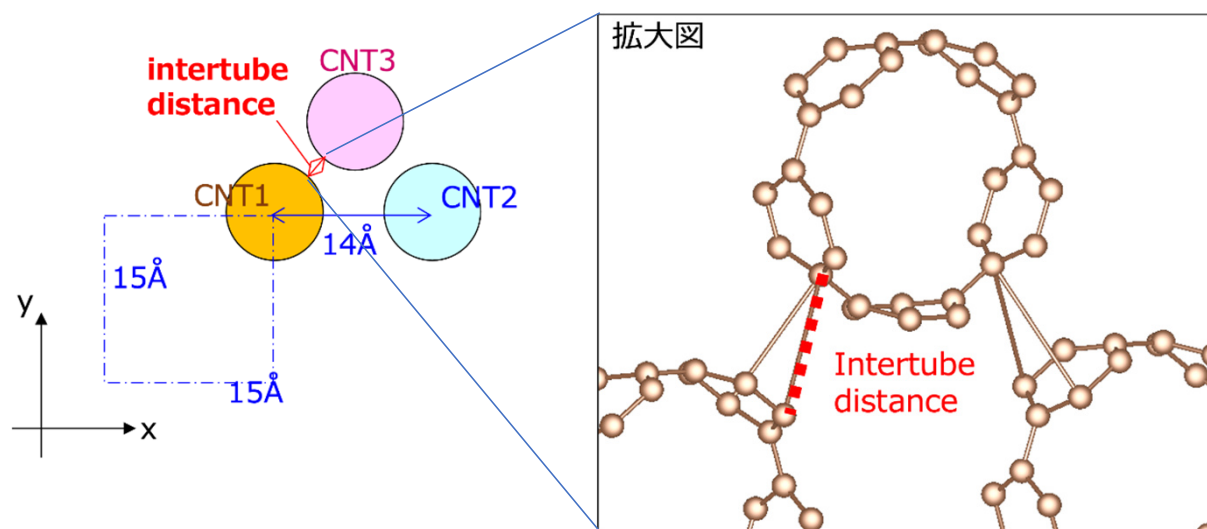
## (i)原子スケール

CNTバンドルの最小単位部分ユニット構造の特徴量

- ◆ CNT間距離(ID)
- ◆ 六員環の相対位置
- ◆ 接触面積
- ◆ 交差角
- ◆ CNTの断面積
- ◆ CNTの変形 (アスペクト比)
- ◆ 異なるカイリティ組み合わせ

構造因子組み合わせを網羅的に扱うことは膨大な計算時間が必要  
→ 機械学習 (回帰モデル) 適用に向けてデータを計算・蓄積

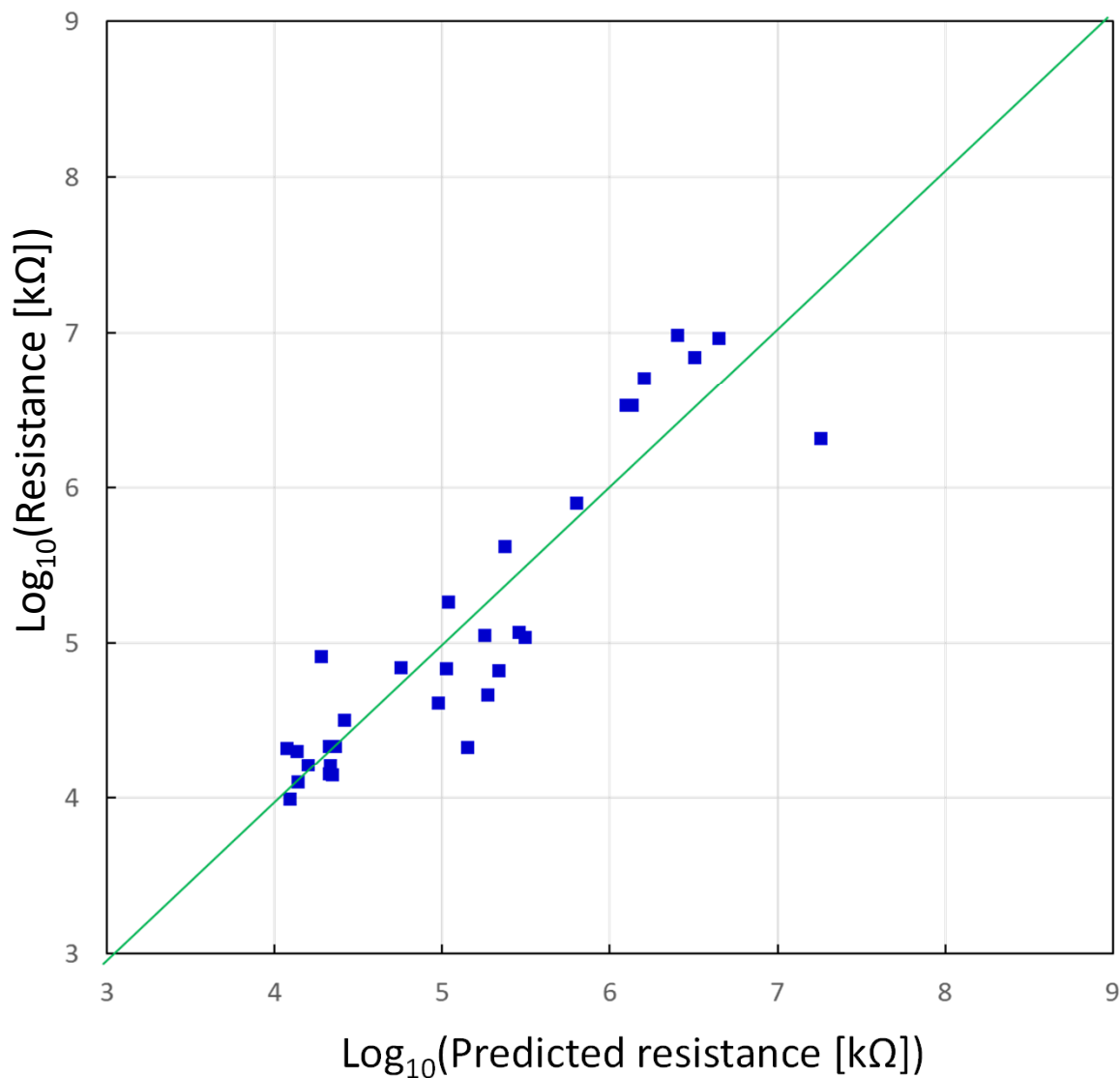
### ◆ 例：CNT間距離(ID) ... SWNT(5,5)を使用



CNT間距離(ID)は、異なるCNT間で生じる最短ボンド長として定義

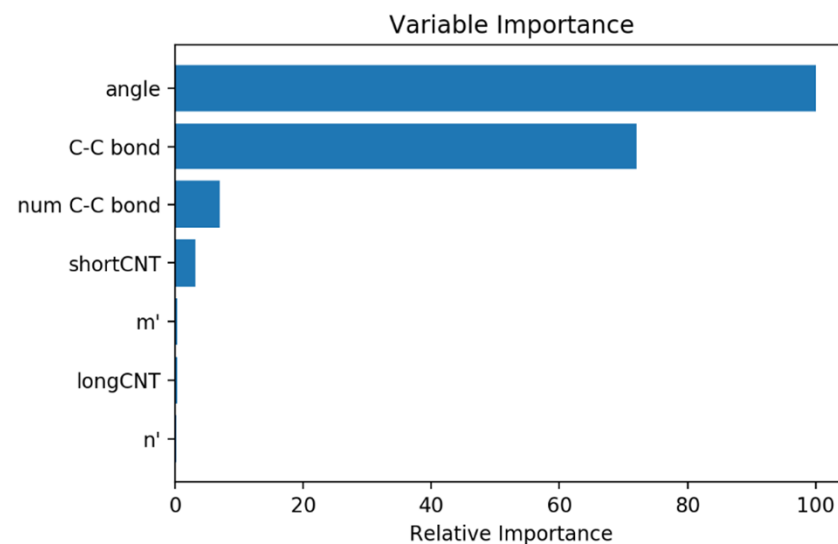
## (i)原子スケール

CNT-CNT接触部モデル計算の結果を用いて機械学習を実施した



CNT間最短ボンド長・そのボンド本数・長CNTユニット長・短CNTユニット長・カイリティ・CNT交差角の7変数を説明変数としてモデル抵抗の回帰分析を実施

重要因子解析により、CNT交差角とCNT間最短ボンド長が抵抗に重要であると判明



## (ii)マクロスケール

## 抵抗回路モジュールの概要

### バンドルネットワークの構造因子

- バンドル配向性
- バンドル径・長
- 線材密度(空隙率)

回路作成

線材の抵抗計算

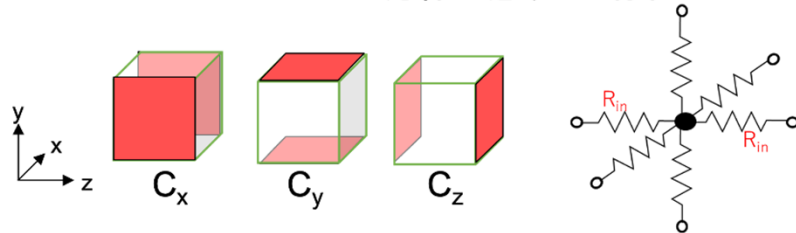
### 入力物性値

- バンドルの抵抗値
- バンドル (CNT) 接触抵抗値

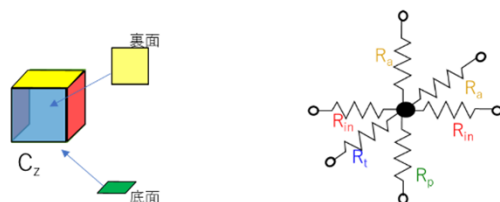
線材抵抗率算出

- バンドルの向いている方向を決定する

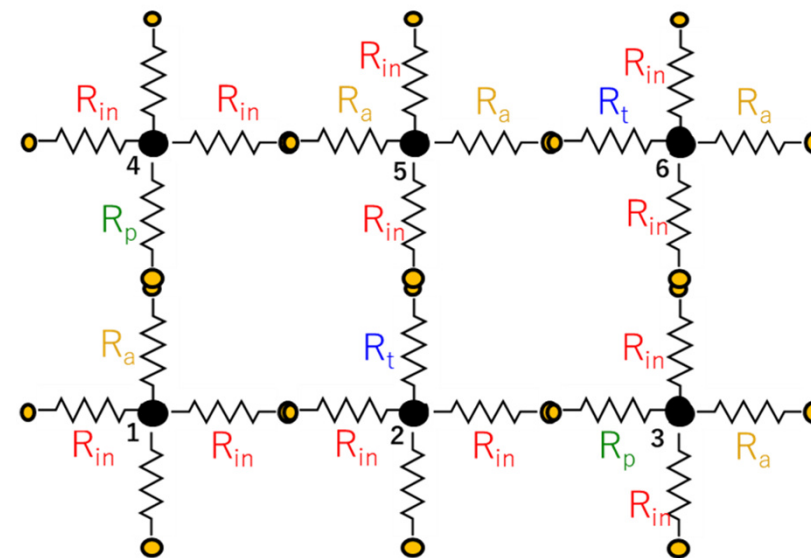
バンドルは1つの立方体に必ず1つ存在



- 残りの面に接触抵抗や終端抵抗を割り当てる



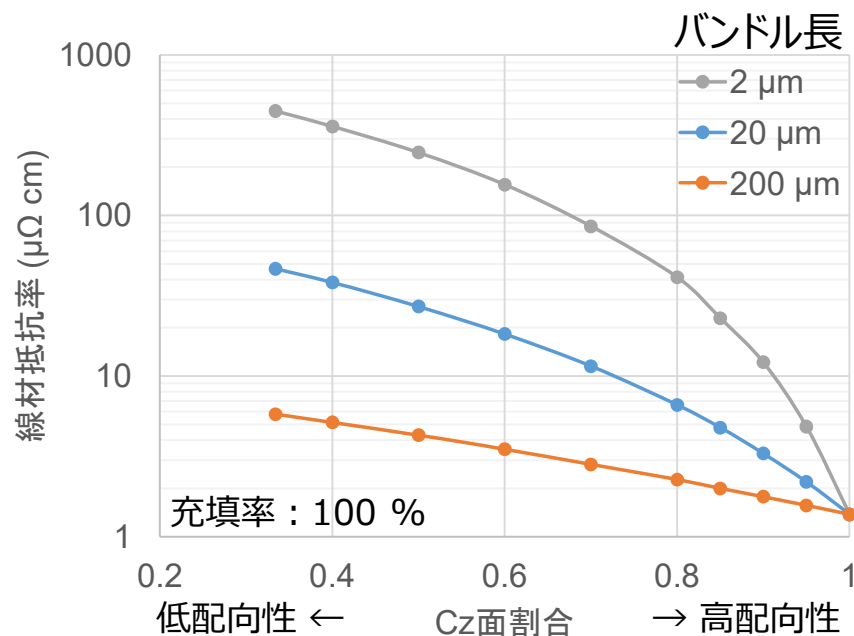
### 生成された3D回路



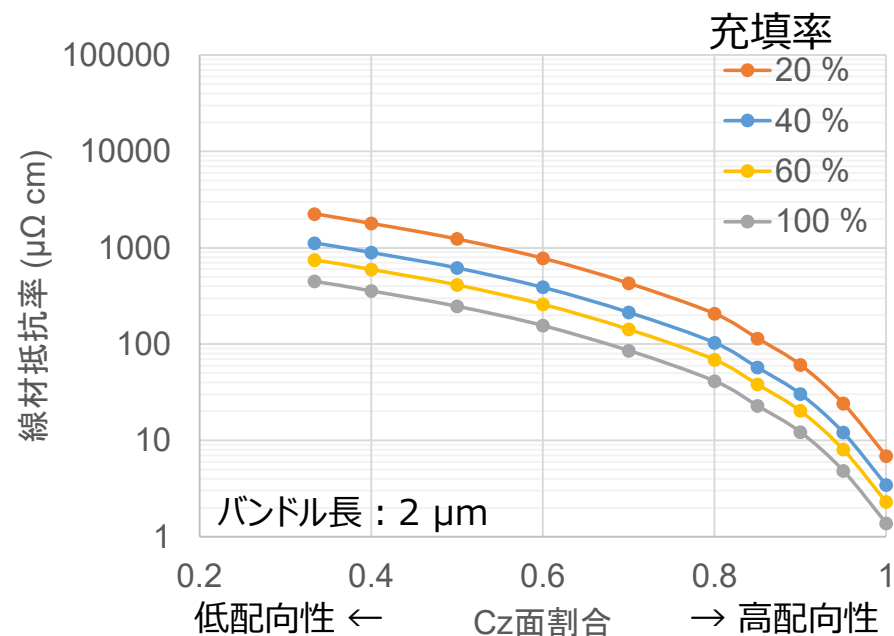
## (ii)マクロスケール

### 計算結果：線材抵抗率の構造パラメータ依存性

配向度・バンドル長依存性



配向度・充填率(密度)依存性

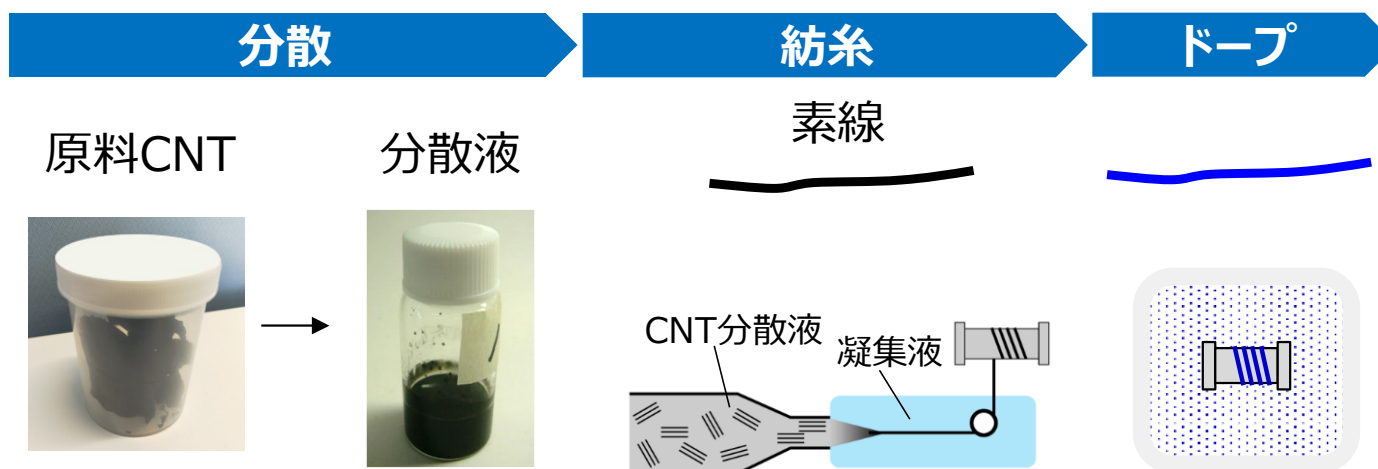


配向度・バンドル長の依存性大

# 開発期間短縮に関して

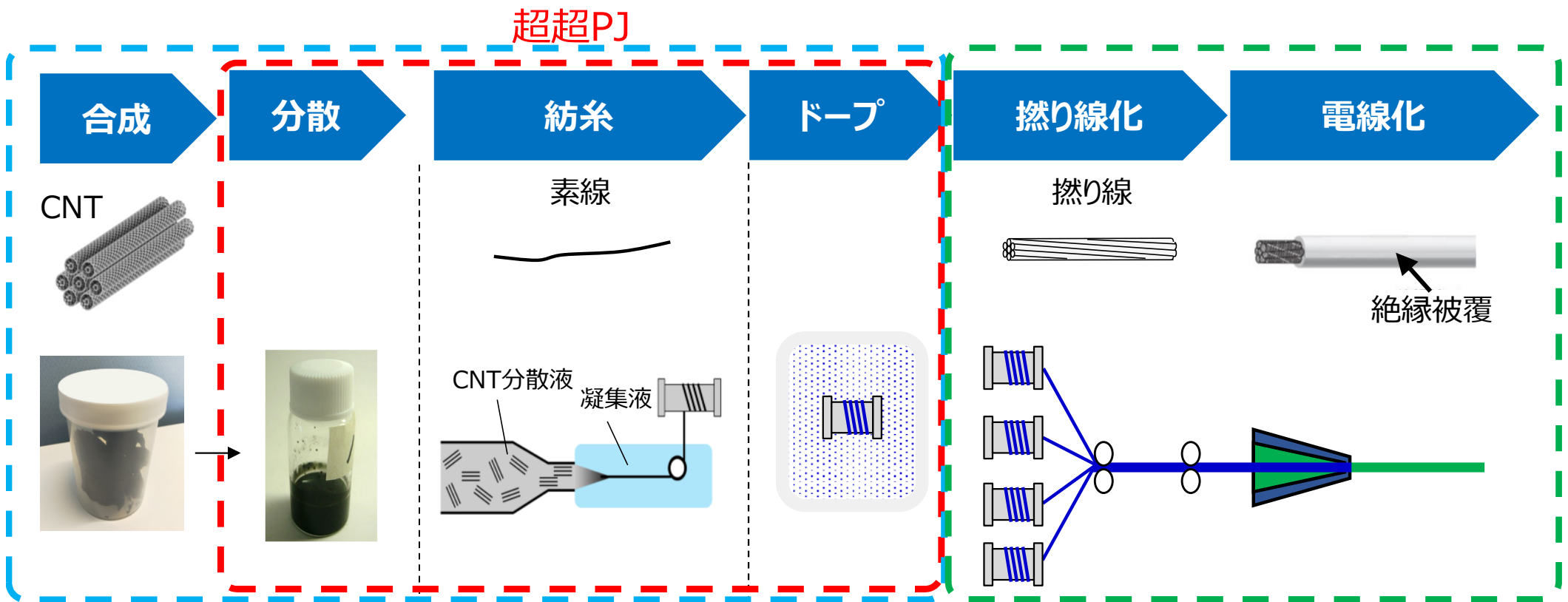
	CNT分散	構造評価	紡糸	ドーピング	合計
従来型開発 Tt	CNT種類 分散条件	SEM、ラマン等	紡糸条件	ドーパント種類 ドーピング方法	/
	1.2年	5.7年	6.8年	16.3年	
プロジェクト型開発 Tp	CNT構造の絞り込み 分散条件の絞り込み	計測高速化 (FIR)	分散後構造の絞り込み 紡糸条件の絞り込み	ドーピング方法の絞り込み	/
計算 プロセス 計測	0.25年	0.25年	0.75年	0.24年	

$Tp/Tt = 1/20.1$





# 今後の展開



導電性に影響すると想定される主な因子

単体	バンドル	線材	ドーピング線材
nm		μm	
径 層数 有効長 金属/半導体	径 形状 CNT間 距離	配向度 バンドル間距離 空隙率	ドーピング位置 ドーピング量

本プロジェクトで得られた知見を、  
高導電CNT線材プロセスに適用

## 〈産総研〉

中村 恒夫、Marius BUERKLE、岡崎 俊也、  
森本 崇宏、小橋 和文

## 〈古河電気工業株式会社〉

藤村 幸司、三浦 大暉

大谷 紀子、山崎 悟志、山下 智、田中 彰（ADMAT研究員）

以上