

カーボンナノチューブ技術

飯島 澄男・湯田坂 雅子・二瓶 史行

要 旨

ナノ材料の代表であるカーボンナノチューブ(CNT)は、1991年にNECにおいて発見されました。その特異な形状と強靱性、高電気伝導性、高熱伝導性などの特徴を持つことから、その一形態であるカーボンナノホーン(CNH)とともに、トランジスタ、燃料電池などのエレクトロニクス領域や環境・バイオなど幅広い応用が期待されています。ここでは、CNT、CNHの特徴と魅力を紹介し、その応用分野について紹介します。

キーワード

●カーボンナノチューブ ●カーボンナノホーン ●トランジスタ ●燃料電池 ●ドラッグデリバリーシステム

1. はじめに

ナノ材料の代表であるカーボンナノチューブ (CNT)、その一形態であるカーボンナノホーン (CNH) は、特異な形状と特徴を持ち、幅広い分野での応用が期待されています。

本稿では、これらの特徴と魅力を説明し、応用分野について紹介します。

2. カーボンナノチューブの特徴

カーボンナノチューブ(CNT)は、炭素でできた、直径がナノメートルサイズの円筒状物質です。六角形の網目を持つ金網がありますが、その網目の頂点に炭素原子が位置した結晶構造を持つグラファイトシートを丸めて継ぎ目なく繋げた構造を持っています。鉛筆の芯にも使われるありふれた材料ですが、その珍しい構造のため従来にない特性を持っています。CNTは何層のグラファイトが丸まっているかによって、単層CNT、二層CNT、多層CNTと区別しています。1991年に多層CNT¹⁾、1993年に単層CNT²⁾が発見されました。最も注目されている材料は図1(a)に示されるような単層CNTで、その直径は「ナノ」チューブの名前にふさわしく、0.4~2ナノメートル程度です。長さはマイクロメートル程度のものが一般的ですが、最近ではセンチメートル程度の長さを持った単層CNTもできています。通常CNTの先端はグラファイトシートの蓋で閉じられています。ただしその蓋は六角形の結晶構造(六員環構造)のところどころに五角形の構造(五員環構造)が合わせて6つ入っています。サッカーボールの模様は20個の六角形と12個の五角形からなりますが、この個数だけ五角形が入ること

で球形になります。CNTの蓋は半球に相当しますから、五角形が6個入ります。

3. カーボンナノホーンの特徴

カーボンナノホーン(CNH)はホーン状・コーン状に丸めたグラファイトシートからなるナノカーボン物質です。この場合、ホーンの先端には5個の五員環構造が存在します。図1(b)、(c)

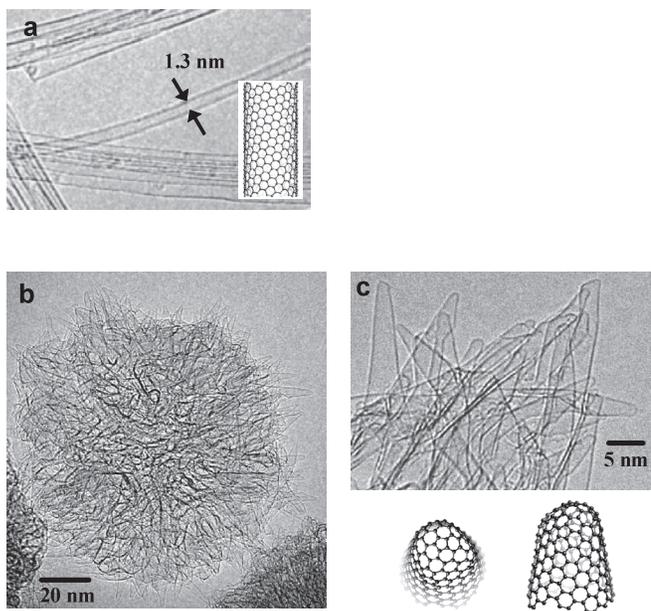


図1 CNT(a)とCNH(b)、(c)の透過電子顕微鏡像。それぞれの挿入図はCNTとCNHのCG像

の透過電子顕微鏡像のように、通常は数百個のホーン構造がその先端を外に向けて球状に集合しており、イガ栗やウニに似た形態をとります。その集合体の直径は80~100ナノメートルです。ホーン構造は若干の五員環や七員環が入るため形状が歪になっていますが、集合体の中心部分では互いに結合しているため安定に存在します。

4. カーボンナノチューブとカーボンナノホーンの合成

CNTとCNHの合成方法について説明します。CNTは黒鉛や炭素を含む化合物を原料とし、鉄やニッケルなどの遷移金属を触媒として合成します。黒鉛から合成する方法としてアーク放電法とレーザーアブレーション法があります。アーク放電法は、ヘリウムなどの不活性ガス中で触媒を含む黒鉛棒を電極にしてアーク放電を起こすとCNTができます。レーザーアブレーション法はYAGレーザーパルスを黒鉛棒に照射して蒸発させCNTを合成する方法です。炭素棒および雰囲気ガスは電気炉で摂氏1,000度以上に加熱しておきます。CNTの直径は触媒の種類や比率、電気炉温度を変えて制御します。炭素化合物から合成する方法として化学気相成長(CVD)法があります。炭化水素やアルコールを触媒を使って比較的低温(摂氏800度以下)で熱分解し合成します。この方法は近年急速に発展しています。

CNHの合成にもレーザー蒸発法を用いますが、CNTの合成では必要な金属触媒を黒鉛棒に添加する必要はありません。また、レーザー(通常はCO₂レーザーを用います)を照射する際も黒鉛棒や雰囲気ガスを加熱する必要はありません。そのため、高純度なCNHを大量に合成しやすく、コストも低く抑えられます。

5. カーボンナノチューブの応用

CNTやCNHは、それぞれ特色ある性質を持っており、その性質を活かした応用製品の研究開発が盛んに行われています(図2)。CNTは、その直径やグラファイトシートの巻きつき方によって半導体的な性質を持ったり金属的な性質を持ったりします。このようなことが起こるのは、CNTの直径がナノメートルと非常に小さいためです。グラファイトは元来半金属という電気伝導性の良い材料ですが、これが微細な円筒になると、円周方向に運動する電子が量子力学的な効果によって制限を受けます。この制限によりCNT全体の2/3が半導体になります。もともと電気特性の良いグラファイトが半導体の性質を獲得することに加え、円筒の軸方向に運動している電子も不純物

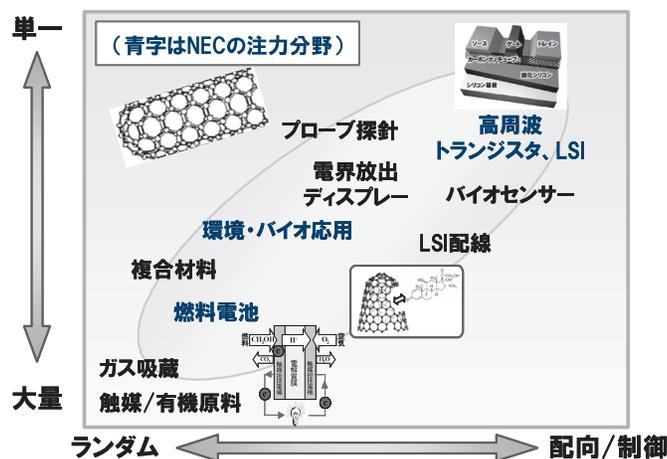


図2 カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンの応用分野

などによる散乱を受けにくくなるため、トランジスタ材料としては好ましい特性になります。

トランジスタ材料としての特長はまだあります。トランジスタはソース、ドレイン、ゲートの3つの電極を持ち、ソースとドレインの間にある半導体チャネルの電子密度をゲート電極に加える電圧で制御し、スイッチとして動作させます(図3)。ゲート電極による制御性を高めるためには、半導体チャネルとゲート電極の間にある絶縁膜に、誘電率が高い材料を使ったり、半導体チャネルの回りを取り囲むようにゲート電極を作り込んだりすると良いことが知られています。シリコンなど一般の半導体は表面が不安定なため使える絶縁膜が限られてしまっていますが、CNTの表面は安定であるため多様な絶縁膜が使えます。また、CNTは、それを取り囲むようにゲート電極を形成しやすい構造になっています。

NECでは、CNTのトランジスタ材料としての可能性を調べるために、CNT1本をチャネルとするトランジスタを作製し、その特性を調べました³⁾(図4)。シリコン基板上に触媒を微細加工技術により形成し、CVD法により単層CNTを基板上で合成しました。またゲート絶縁膜として酸化チタンを用いました。この材料はシリコンに対しては相性が悪いため使われていませんでした。

トランジスタでは、インプットした電圧によって、どれだけアウトプットとしての電流を制御できるかが重要です。この特性は単位インプット電圧当たりのアウトプット電流変化量で表し、相互コンダクタンスと呼びます。CNTトランジスタの相互コンダクタンスを調べたところ、先端シリコンの10倍にも達す

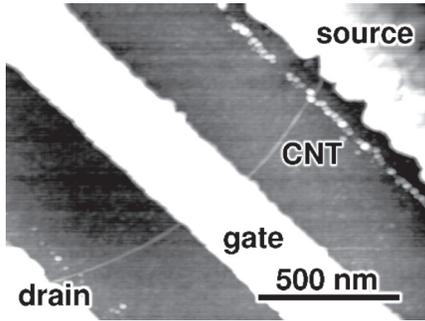


図3 CNTトランジスタの走査プローブ顕微鏡像

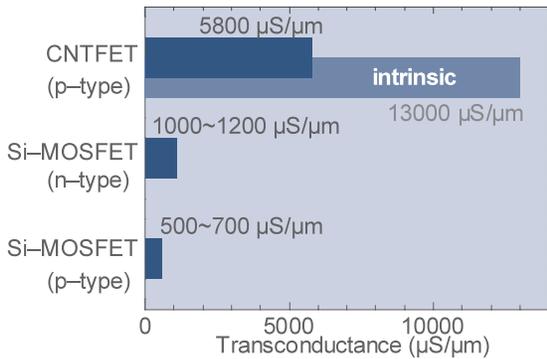


図4 CNTトランジスタとシリコンデバイス(n型およびp型)の相互コンダクタンス比較

ることが分かりました(図4)。CNTトランジスタは、将来のナノエレクトロニクスの有力候補として期待しています。

トランジスタ材料としてのCNTの別の展開をご紹介します。CNTは有機溶媒などに分散させることができます。これを多様な基板に塗布しても、トランジスタとして動作します。プラスチック基板上に形成したトランジスタは曲げても動作する報告があります。従来のシリコンエレクトロニクスでは実現できない応用製品をCNTが創り出す可能性を秘めています。

トランジスタはCNT応用のうちのほんの一部です。電界放出ディスプレイ、モードロックレーザー装置、帯電防止プラスチック、強化プラスチックなど、その一部はすでに製品化されています。今後の展開に目を離せない材料です。

6. カーボンナノホーン的应用

CNHのホーン構造は単層CNTと同様に一層のグラファイトシートで構成されています。ホーンの内部は中空です。また、

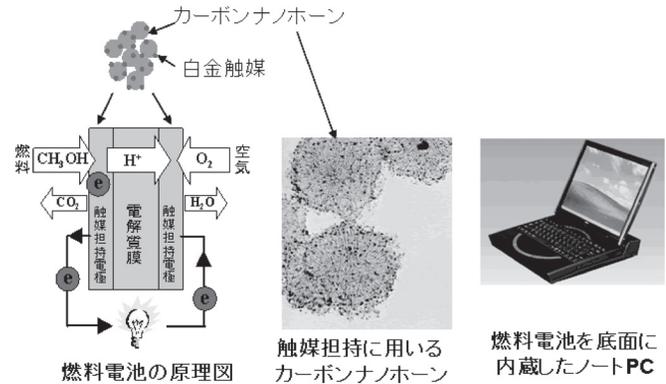


図5 カーボンナノホーンを用いた燃料電池

CNHを酸素中で加熱すると、五員環は七員環の位置に孔を開けることができます。孔のサイズや数は加熱温度や加熱時間で制御できます。この孔を通してCNHの内部空間に物質を貯蔵することができます。

NECは、CNHを燃料電池の触媒電極として用いることで、出力を高めることに成功しました(図5)。燃料電池は触媒反応により燃料となるメタノールから水素イオンと電子を分離することで発電します。触媒としてプラチナを用いますが、電極に付着した触媒にメタノールが触れる面積が大きいほど、水素を取り出せる量が増え、発電量を大きくすることができます。CNHを用いると、プラチナをナノレベルで細かく分離してCNHの外部や内部に付着させることができるため、燃料に触れる表面積を大きくできます。通常の炭素材料では表面が滑らかで滑りやすいため、プラチナを微細に付着させても1ヵ所に集まってしまう、メタノールがプラチナの周囲に効率よく浸透しにくくなります。しかし、CNHならば、プラチナは分離されたままになります。このようなプラスチック担持CNH電極を用いることによって、ダイレクトメタノール型で世界トップの出力密度100mW/cm²を達成しました。

NECは、科学技術振興機構、癌研究会癌研究所と協力して、CNHの中に抗癌剤「シスプラチン」を内包させることに成功しました。この結果は、癌細胞をターゲットにしたドラッグデリバリーシステム(DDS)における抗癌剤キャリアとしてCNHが利用できる可能性を示しています。DDSとは、目標とする患部のみに薬剤を送り込む投薬技術です。ピンポイントで投薬することができるため、薬剤の投与量を最低限に抑え、利用効果を高め副作用の軽減も期待できる技術として注目されています。

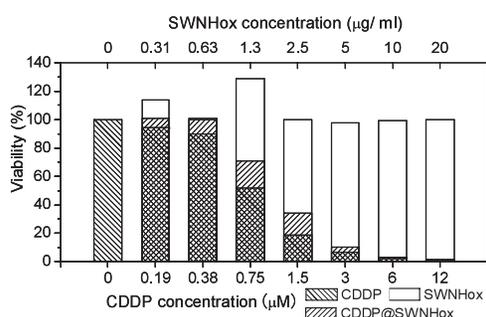
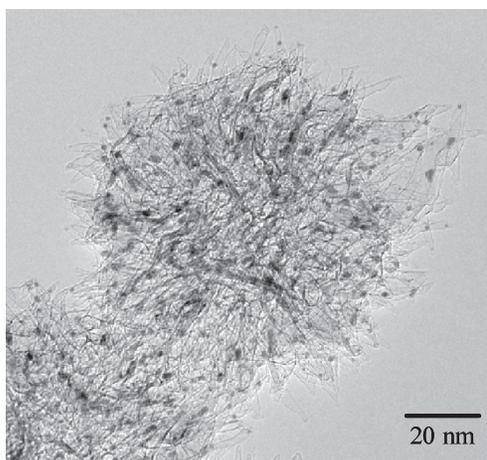


図6 (a)シスプラチン(CDDP)のクラスター(黒色点)が開孔したCNH(この図ではSWNHoxと表記)に内包されていることを示す透過電子顕微鏡写真。(b)ヒト肺ガン由来細胞株(H460)にCDDP、CDDP内包SWNHox、無内包SWNHoxを投与した(in vitro)ときの細胞生存率が濃度依存性。CDDP内包SWNHoxにより癌細胞が生存率濃度増加に伴い減少する

シスプラチンは、CNHにあけた孔を通して内包させます。内包量は、質量比でCNHの10%程度にまで達します。透過電子顕微鏡観察の結果、図6(a)に示すとおり、内包されたシスプラチンは当初の分子構造を維持しつつ2ナノメートル程度のクラスターを形成していることが分かりました。また、癌細胞を培養している容器にシスプラチンを内包したCNHを入れると、CNTから徐々に放出されるシスプラチンにより癌細胞が死滅するのを確認しました⁴⁾。図6(b)に示すように、シスプラチン内包CNHの濃度に依存して癌細胞が死滅していきます。

これまでの動物実験や細胞実験では、CNHは生体への短期毒性はなく、周囲にある細胞や組織に影響を及ぼさない安全なキャリアであることが分かっています。また、抗癌剤を内包したCNHは血液とともに輸送されますが、癌細胞の血管は未発達で100ナノメートル程度のサイズの物質が血管外に出やすいという特徴があり、同程度のサイズを持つCNHは癌に特異的に蓄積する可能性があります。NECはCNHがドラッグキャリアとして重要な役割を果たせる可能性が高いと考えており、研究を進めています。

7. おわりに

カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンはその構造の特異性から従来にない特長を持っています。本稿ではこれらの材料の特徴と魅力を説明し、トランジスタ、燃料電池、ドラッグデリバリーシステムなどへの応用について紹介しました。カーボンナノチューブから発展した新しい材料の探索は現在でも活発に行われ、応用に結びつけられていくと考えられます。NECは社会との調和を保ちながら、人類の発展に貢献する研究開発を進めていきたいと考えています。

なお、本研究の一部は、NEDO「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」、科学技術振興機構 国際共同事業および基礎的發展推進事業「飯島プロジェクト」により行われました。

参考文献

- 1) S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- 2) S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363, 603-605(1993).
- 3) F. Nihey, H. Hongo, M. Yudasaka, Y. Ochiai, and S. Iijima, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L1288 (2003).
- 4) K. Ajima, M. Yudasaka, T. Murakami, A. Maigne, K. Shiba, and S. Iijima, Mol. Pharm. mp0500566 (2005).

執筆者プロフィール

飯島 澄男
知的資産R&Dユニット
特別主席研究員

湯田坂 雅子
基礎・環境研究所
主任研究員

二瓶 史行
基礎・環境研究所
主任研究員