夢の新素材、 カーボンナノチューブの実用化研究が加速

北原逸美 (Nature Digest エディター)

飯島澄男博士によるカーボンナノチューブの発見から16年。本号の竹内薫氏の記事 (p.21) にもあるように、その特性の多様さは多くの研究者の興味を引きつけ、世界中で基礎および応用研究が精力的に行われてきた。現在のところ、まだ商品化はされていないが、ここ数年で量産化への見通しがある程度立ったことから、実用化への進展が速まりそうだ。

月本佳代美

21世紀の新素材として脚光を浴びているカーボンナノチューブ (以下、ナノチューブ)。ナノチューブは、炭素原子が正六角形の網目状に並んだグラファイトシートがチューブ状になった構造をしている。その直径はナノメートル (nm、10億分の1m) の単位であり、自然界で最も細いチューブといえる。細くて軽くて非常に強い、柔軟性に富む、さらには電気や熱をよく通す、吸着能力が大きいなどの多彩な性質をもったすぐれモノだ。こうした特長を生かして、宇宙船の複合材料や電子部品、次世代ディスプレイ、燃料電池などへの応用が期待されてきた。

日本人が発見した炭素の第5の形

ナノチューブの発見は1991年だが、話の発端は1985年まで遡る。その年に英国のH・クロトー博士らによって、サッカーボー

ル型の炭素分子、フラレン (C₆₀) が発見されたのだ¹。それまで知られていた純粋な炭素の形 (同素体) は、ダイヤモンド、黒鉛 (グラファイト)、無定形炭素 (木炭・コークス・活性炭など) の3種類だけでほかにはないと考えられてきた。それに第4の形が加わったのだから、世界中が驚いたのも無理はない。Nature誌に発表されたこの成果について、現編集長のフィリップ・キャンベルは当時を振り返り「個人的に好きな論文だった」と述べている (本号p.10参照)。フラレンの発見は、のちにナノテクノロジーとよばれる新分野の出発点となる。この功績により、クロトー博士らは1996年にノーベル化学賞を受賞している。

そして、フラレンの発見から6年後、当時NECの研究員だった飯島澄男博士がアーク放電法によるフラレンの生成過程

を調べていたとき、炭素電極の陰極側堆積物の中からナノチューブを発見した²。フラレンに続く炭素第5の形の発見であった。この発見が、その後のナノテクノロジーを牽引することになる。

ナノチューブはフラレンとは異なり、その形は1種類ではない。まずは、1枚のグラファイトシートからなる単層ナノチューブと、2枚以上がバームクーヘンのように重なった多層ナノチューブとに分けられる。一般に単層のチューブは直径が0.5~5nmと極めて細いのにに対し、多層は10~100nmと太くなる。さらに、一見同じように見えるナノチューブでも原子配列の違い (カイラリティ) によって3種類に分けられ、興味深いことにそれぞれの電気的特性が異なっている。アームチェア型はバンドギャップがなく金属的な性質を示すのに対し、らせん

型はバンドギャップがあって半導体としてふるまう。ジグザク型はその中間で、チューブの太さによって金属と半導体のどちらかの性質をもつ（図1）。チューブの長さは一般的には数 μm だが、最近では2mm台の長いものまで作製が可能になっている。このように、ひと口にナノチューブといっても、長さ、太さ、カイラリティの状態、層の数によって、多種多様なナノチューブが存在し、性質も異なるというわけだ。

発見者の飯島博士は現在、名城大学大学院理工学研究科教授、産業技術総合研究所ナノカーボン研究センター長、NEC 特別首席研究員と3つの肩書きをもち、いくつもの国家プロジェクトのリーダーを務めている。まさに日本のナノチューブ研究推進の要として活躍中だ。その飯島博士に、ナノチューブがなかなか商品化されない理由を尋ねてみたところ、「量産化と構造制御の問題が大きい」との答えが返ってきた。「商品化するためには、テストに必要な少なくともキログラム単位の量のナノチューブを安く供給できることが必要ですが、量産することがむずかしいために高価で、市販品は1グラム5万～30万円もしているのが現状です」と飯島博士。また、合成の際に使用する金属触媒の微粒子が残りやすいという不純物の問題や、用途に応じて、多様な構造を作り分けながら合成するか、もしくは生成物を選別する必要がある、といった重

い課題を抱えている。これらの難問に風穴を開けるべく、新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）は2003年に飯島博士をリーダーとして「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」を立ち上げた。その中から得られた成果を中心に紹介していこう。

拓けてきた量産化への道

ナノチューブの製法は3つに分類される。アーク放電法、レーザー蒸発法、化学的気相成長法（CVD法）である。固体のグラファイトを原料に用いるアーク放電法とレーザー蒸発法からは、高品質なナノチューブが得られる。しかし生産性が低く、生成物に触媒や炭素不純物が多く含まれるため、工業用には向かないといわれている。一方、CVD法は、炭素を含むガス（メタンやアセチレンなど）と金属触媒を高温状態で化学反応させるもので、基板を用いる方法と用いない方法の2つのやり方がある。飯島博士は「今回、この両方の技術にブレークスルーがあり、ようやく量産化への見通しがつきました。これから第2ラウンドです」と意気込みを語る。

基板を用いないCVD法は気相流動法とよばれ、原料ガスと触媒を反応器内の気流中で接触させ、連続的に生成物としてナノチューブを得る。スケールアップが容易で、連続運転が可能という工業的メリットがある。この方法を進化させ、用途に応じて、直径を選択的に制御しながら細い単層

図1 カーボンナノチューブの原子配列の違い（カイラリティ）。電気的性質が異なる。

ナノチューブを量産できる技術（e-DIPS法）の開発に成功したのが、産業技術総合研究所ナノカーボン研究センターの斎藤毅研究員らのグループである（図2）。「簡単にいうと、原料と触媒を高温の反応容器の上から降らせて反応を起こし、下に落ちてきたナノチューブを集めるといったやり方です」と斎藤博士は説明する。課題だった純度は従来の50%から97.5%まで飛躍的に向上し、生産性も100倍にアップした。成功のかぎは「原料のトルエンに加えて、第2炭素源としてエチレンを使ったことです。エチレンの流量を精密に調節することで、0.8～2.0nmまで、0.1nm単位での直径制御ができるようになり、かつ品質もよくなりました」と斎藤博士。

この製法は2007年2月に日機装株式会社へ技術移転され、研究機関への無料配布が始められた。本格的な製品販売は2～3年後とみられている。直径制御ができるe-DIPS法による単層ナノチューブは、ナノエレクトロニクスや光電子材料などの半導体材料として適している。ほかに、引っ張り強度が大きく、かつ紡糸などの構造材料への加工もできるため、高強度航空機部材などの複合材料への応用も期待されている。

基板上に起立・整列させる

これに対し、同じナノカーボン研究センターに所属する畠賢治ナノカーボンチーム長のグループは、基板を用いたCVD法の効率を大きく向上させた。シリコン基板にあらかじめ鉄などの触媒微粒子を塗っておき、電気炉の中でエチレンなどのガスと反応させる。するとナノチューブは基板から真上に向かって、まるでモヤシが成長するように伸びていく。畠博士は「当初はチューブの成長が遅く、数 μm の長さを得るのがやっ

図2 e-DIPS法で作製された単層カーボンナノチューブ。Aは、単層ナノチューブを厚さ約9 μm の高品質なシートにして作製された折り鶴。品質が悪いと破れやすく、このような折り紙はできない。Bは、走査型電子顕微鏡（SEM）で見た写真。触媒などの不純物はほとんど見られない。Cは、透過型電子顕微鏡（TEM）で見た写真。丸く見えるのはナノチューブの断面で、直径が揃っているのがわかる。

とでした」と振り返る。しかし2004年、その効率を500倍にも高め、わずか10分ほどの間に長さ2.5mmに及ぶ単層ナノチューブ（直径2～3nm）を得ることに成功した³。しかも、純度が99.98%と極めて高い。この画期的な方法は「スーパージグロース法」と命名された。「成長を遅らせる原因となっていた不純物を、ごく少量の水を加えることによって取り除いた点が功を奏しました」と畠博士。

スーパージグロース法でできるナノチューブは、前述のe-DIPS法で作製されるものとはいくつかの点で特性が異なる。まず、配向性が高い（チューブの向きが揃っている）ため、その構造を生かしたマイクロ電気機械システム（MEMS）としての応用に向いている。また、体積あたりの表面積が大きいことを利用して、同チームはスーパーキャパシターとよばれる電極材料への応用研究を進めている。キャパシターは現在、プリンターなどのスタート電源として利用されており、将来的にはハイブリッド自動車の電源としても期待されている。ナノチューブのキャパシターは、活性炭を利用した従来型よりもハイパワーを示すという。さらに、スーパージグロース法では触媒のサイズを制御することによって、多層ナノチューブの合成も可能だ。同チームは、2006年に2.2mmの高さの二層ナノチューブ構造

図3 スーパージグロース法で作製された二層カーボンナノチューブ。Aは、肉眼で見たもので、高さ2.2mm（20mm四方）に及ぶ。Bは、二層ナノチューブの1本1本を拡大して見たTEM写真。チューブが二層になっているのが見てとれる。Cは、基板上の触媒のパターニングによって作られた、垂直配向マクロ構造体（SEM写真）。1本の柱の中には起立整列した超多数の二層ナノチューブが含まれている。

体を作製した⁴（図3）。二層ナノチューブは電子放出特性にすぐれており、高輝度、低電圧ディスプレイの開発につながる。

多層ナノチューブをLSIのビア配線に

量産化技術に見通しが立った一方、企業による応用研究も進展をみせている。その1つが、LSI（大規模集積回路）のトランジスタをつなぐ配線に関する技術だ。現在、その配線には銅が使用されている。「しかし今後も微細化が進むと、いずれは限界を迎えることがわかっています」というのは富士通研究所（兼MIRAI-Selete）の栗野祐

二博士である。配線に流れる電流密度が、銅の許容範囲を超えてしまうためだ。半導体技術のロードマップによると、その臨界を迎える時期は2013年と予測されている。

ナノチューブは電流密度が銅の1000倍も流せることから、この問題を解決できると考えられている。細い銅線に多くの電流を流すと、銅原子が動き出し最後には切れてしまう。これに対して、ナノチューブでは炭素原子どうしの結合が強いため、かなりの量の電流を流しても切れることはない。また、電子の流れがスムーズで高速に移動することができ、銅よりも電気抵抗が

図4 LSIのビア配線と多層カーボンナノチューブ。Aは、LSIの構造を示す模式図。LSIは下から基板、トランジスタ層、配線層から成り立っている。横配線よりも切れやすい縦方向の配線（ビア配線）に多層ナノチューブを束にして使用する。Bは、シリコン基板上に成長させた多層ナノチューブの電子顕微鏡写真。孔の直径は2μm、この中におよそ1500本のナノチューブが成長している。Cは、微細化が進む半導体技術のロードマップで、製造年と配線に流れる電流密度の関係を示している。LSIの性能を上げるには電流をある程度たくさん流さなければならず、配線が微細化されるほど電流密度は上がっていく。2013年には、配線に流れる電流密度が銅の許容範囲を超えてしまう。

小さいといわれている。さらに、構造的に縦横比の大きなものを容易に作製できる。

これらのメリットを利用して、栗野博士のグループは、LSI配線中で上下の層を結ぶ縦配線（ビア配線）用ナノチューブの開発を進めている（図4）。ビア配線は横配線よりも切れやすく、先に限界を迎えると考えられるからだ。これも前述のNEDOのプロジェクトで始まった研究である（現在はNEDO半導体MIRAIプロジェクトへ発展）。ビア配線には、金属的性質が強い太めの多層ナノチューブが適しており、それを束ねたものを利用する。製法には、基板にあらかじめニッケルやコバルトなどの触媒を付けておき、アセチレン原料からの炭素と反応させるCVD法を採用。合成条件として、LSIに入っている他の部品が壊れない耐熱温度（約400℃）まで、反応温度を下げる必要性があったものの、2006年、世界に先駆けてその目標を達成した⁵。成功の理由は「触媒を従来の薄膜ではなく、ナノサイズの微粒子にすることで融点を下げ、反

応がより低温で起こるようにしたことです」と栗野博士。現在、2013年の初商品化を視野に、リスク低減のため、ナノチューブ以外は従来のLSI中の材料のみを使用するという方針で研究を進めている。

「ナノチューブの電子部品への応用研究は当初、トランジスタをターゲットとして盛んに行われましたが、半導体的性質のナノチューブだけを作製する必要があるという技術課題の前に足踏み状態にあります。現在では、このビア配線への応用のほうが実用化に近いといわれています」と栗野博士は説明する。

ナノホーンで抗がん剤を患部へ運ぶ

1998年、飯島博士らはカーボンナノホーンを発見している。ナノホーンはチューブの先がウシの角（ホーン）のような形に閉じた単層のグラファイトである。直径は2～5nmで、数千本がホーンの先を外側に向けた集合体として存在する。顕微鏡では「イガグリ」のように見え、全体の直径は100nmくら

い。いわばナノチューブの親戚筋にあたるナノホーンだが、製造には触媒が不要である。室温で炭素にレーザー光を照射するだけで生成され、均質なものを90%の純度で量産できる。最大の特長はその広い表面積がもたらす、高い吸着能力である。しかも、500℃に加熱するとホーン表面に無数の極小の孔が開き、ここから分子レベルの物質が内部に入り込むこともできる。

こうした特性に着目して、科学技術振興機構（JST）とNEC、（財）癌研究会癌研究所はドラッグ・デリバリー・システム（DDS）への応用研究を進め、2005年、ナノホーンに抗がん剤（シスプラチン）を内包させて、培養下のがん細胞を死滅させることに成功した⁶（図5）。腫瘍組織には100nm程度の物質が集積しやすいという性質があり、ナノホーンを用いることで、腫瘍部位に抗がん剤を選択的に運ぶことができると期待されている。ナノホーンは、種々の動物・細胞実験から生体への短期毒性はないことがすでに検証されており、周囲にある細胞や組織に悪

ピーポッドで有機分子を直接観察

カーボンナノチューブは極めて細いチューブだが、その中にフラーレンなどの分子を取り込むことができる。電子顕微鏡で見たその姿がサヤエンドウに似ていることから「ピーポッド（peapod）」とよばれる。石英管の中にフラーレンとナノチューブを封入し、500℃くらいに加熱すると、フラーレンが蒸発してナノチューブの中に入っていく。

さらに、フラーレンをアーク放電で生成する際に電極に金属を入れておくと、金属を内包したフラーレンができる。このような金属内包フラーレンを取り込んだピーポッドも作られている。ピーポッドは柔軟なナノチューブを硬くしたり、電気的特性を変えたりすることができる。「世界中でさまざまな

基礎レベルの研究が行われていて、花盛りの感があります」と飯島教授はいう。

その中で、つい最近発表された画期的な研究を紹介しよう。東京大学大学院の中村栄一教授のグループが、ナノチューブの中に有機分子を取り込み、有機分子1個の形や動きを電子顕微鏡で直接撮影することに世界で初めて成功したのだ⁷。これまで電子顕微鏡は、電子線を照射しても壊れず、かつ、くっきりとした像が得られる金属原子の観察や、ウイルスやタンパク質など比較的大きな生体分子の観察に利用されてきた。しかし小さな有機分子となると、「有機分子は不安定で電子線が当たると壊れてしまうため、見るができない」というのが常識だった。

AとBは、カーボンナノチューブの中で動く有機分子の電子顕微鏡写真。BはAの2.1秒後のようす。CとDは、それぞれAとBの分子モデル図を示す。

中村教授は、有機分子が薄膜状の結晶として、つまり分子のかたまりとして観察されてきたことに問題点があると考えた。薄膜では電子線のエネルギーが化学反応を引き起こしたり、熱を発生させたりして、分子どうしが反応して分解してしまうからだ。そこで、ピーポッドのよ

うに分子をナノチューブに閉じ込めて、真空中に孤立させて観察するというアイデアを思いつき、これが成功につながった。工夫を重ねられた結果、観察用に合成した有機分子が回転したり、2本の足のような鎖状部分を動かしたりするようすを見事に捕らえることができた。 IK

影響を及ぼさない安全なドラッグキャリアーといえる。飯島博士は「薬を患部だけに集めておいて、必要なときに必要なだけの量を出せるようにすることが最終目標です。DDSのような、少量でも付加価値の高い用途への実用化は早いかもしれません」と話す。

想像を超えた用途の可能性も

ナノチューブは当初、その高い吸着能力から水素吸蔵材料としての可能性が考えられ、水素自動車用燃料電池への応用が期待されていた。引火して爆発しやすく取り扱いのむずかしい水素ガスをナノチューブに蓄え、安全な水素タンクとして使おうという発想である。水素吸蔵合金よりは、はるかに軽量で小型化ができるとみられていた。「ところが世界中で研究が進み、よくよく調べてみると、水素に関してはそれほど吸わないことがわかってきました」と飯島博士は振り返る。

水素タンク案は期待外れに終わってしまったが、逆に思いがけない用途の可能性も残されているようだ。例えば高エネルギー加速器研究機構（KEK）では、加速器の一

部に使えないかといったアイデアが出されている。陽子を加速させる際には特殊な薄膜が必要だが、従来の無定形炭素では熱に弱く破れやすいため、ナノチューブの膜が適しているらしい。現在テスト中だという。飯島博士は「さまざまな分野の研究者がアイデアを暖めているようです。試供品を提供していますから、近いうちに独自の興味や用途を出してくれるのではないかと期待しています」と語る。やがて「飯島博士もまったく想像しなかった用途」がどんどん出てくるかもしれない。それほど大きな可能性を秘めている素材といえるのだろう。

ただし、実用化に向けて忘れてならないのが、健康・環境に及ぼす危険性の問題である。アスベストによる健康被害の拡大は記憶に新しいが、一般的に肺に吸い込まれた微粒子は、サイズが小さいほど奥のほうまで入り込みやすく、排出されにくいといわれている。ナノチューブを含めたナノ粒子（一般に粒子直径が100nm以下）が環境に放出された場合の人体や生態系に対する有害性の有無の特定など、正しいリスク

図5 抗がん剤シスプラチン（黒い丸）を内包したカーボンナノホーンの集合体。

評価とそれに伴う規制が必要である。そのための世界レベルでの活発な研究がすでに始まっている。安全性をしっかりと確認したうえでの進展が望まれる。

1. Kroto, H. W. et al. *Nature* **318**, 162-163 (1985)
2. Iijima, S. *Nature* **354**, 56-58 (1991)
3. Hata, K. et al. *Science* **306**, 1362-1364 (2004)
4. Yamada, T. et al. *Nature Nanotechnology* **1**, 131-136 (2006)
5. Nihei M. et al. 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, 140-141 (2006)
6. Ajima, K. et al. *Mol. Pharm.* **2**, 475-480 (2005)
7. Koshino, M. et al. *Science* **316**, 853 (2007)

本屋さんで 最先端の科学に会えます

平成19年春、natureの書店販売を始めました。

本屋さんの雑誌売場や理工書コーナーをのぞいてみてください。

最新の科学を沢山抱え、natureが首を長くして皆様をお待ちしております。

全国主要店舗にて取り扱っております。詳しくはお問合せください。

日本出版貿易株式会社 ネイチャー係

本社 〒101-0064 東京都千代田区猿樂町1-2-1
TEL 03-3292-3767 FAX 03-3292-8766
e-mail: natureinfo@jptco.co.jp
http://www.jptco.co.jp

Japan Publications Trading Co., Ltd.