

一 般 論 文

ナノカーボン材料の応用展開

Development of Application for Nano Carbon Materials

宇都宮 里 佐* 東 勇 吾*
R. Utsumomiya Y. Higashi
松 葉 晃 明* 松 本 均*
T. Matsuba H. Matsumoto

概要

カーボンナノチューブ（CNT）は、一般的に強度は鉄の10倍、比重は1/4、化学的に安定で、熱にも強く、加えて、銅クラスの電気伝導性を有する素材であり、様々なアプリケーションへの研究が行われている。

また、その軽量さに加えて、原料に石油を用いていない脱石油材料であり、従来の炭素繊維と比べて、少ないエネルギーで生産ができるため、低炭素社会に適した材料として期待されている。

当社では熱化学気相成長法（熱CVD）およびプラズマ化学気相成長法（プラズマCVD）によりカーボンナノチューブやカーボンナノウォール（CNW）などのナノカーボン材料を合成し、合成したCNTやCNW、さらにはCNTより製作したCNT捻糸の応用展開を進めている。本稿では、CNT配向体やCNT捻糸、CNWのデバイスへの応用展開に関して紹介する。

Synopsis

Carbon nanotubes (CNT) are materials that have high strength (ten times as large as iron), quarter of specific gravity of iron, chemical stability, high heat resistance, and electrical conductivity that is equal to copper, therefore CNTs have been examined application to various fields.

CNTs are expected as a suitable material for “Low-carbon Society”, because they are lightweight, not made from petroleum feedstock, and productive energy of them is lower than that of typical carbon fiber.

We synthesize nano-carbon materials such as carbon nanotubes and carbon nanowalls(CNW) by thermal Chemical Vapor Deposition or plasma Chemical Vapor Deposition, then we examine to application of CNTs, CNWs, CNT twist yarns produced from CNTs.

In this report, we introduce about CNT arrays, CNT twist yarns, and application of CNWs to device.

1. はじめに

CNTは、炭素によって作られる六員環ネットワーク（グラフェンシート）が単層または複数層の同軸管状になった炭素の同素体である。単層のものをシングルウォールナノチューブ（SWNT）、多層のものをマルチウォールナノチューブ（MWNT）という。

CNTは、電気特性、力学特性等に優れており、電界放出型ディスプレイ、導電性フィラー等をはじめ、様々な産業への利用および応用開発が進められている。この中でも特に、CNTの繊維を紡績したCNT捻糸については、炭素繊維の新しい形として超軽量の高耐久性線材と

して展開が期待されている。

また、グラフェンシートが複数積層して二次元的に垂直配向しているCNWも炭素の同素体であり、CNTと同じく熱伝導体やデバイスなどへの展開が期待されている。

当社ではCNTおよびCNWの合成装置、合成プロセス技術を蓄積し、現在は各ナノカーボン材料の応用製品展開を検討している。

本稿に掲載している“CNT捻糸関連の研究開発”は、(地独)大阪府立産業技術総合研究所 繊維・高分子科、また“CNT-FET関連の研究開発”は中部大学 超伝導センターとの共同研究による成果である。

* 研究開発本部

2. ナノカーボン材料の合成と応用製品展開^(1,2)

2. 1. 1 CNTの合成

当社では、CNTを炭化水素系の原料ガスを用いた熱CVDを行うことにより、基板上に高密度かつ高配向の状態で作成している。CNT合成状態は、CNT合成触媒や、合成プロセスにより大きく異なるが、当社では使用目的により合成状態を調整することが可能である。

当社における熱CVDは、原料ガスとしてアセチレン、原料ガスを搬送するためのキャリアガスとしてヘリウム等の希ガス又は不活性ガスを使用している。キャリアガスを用いる場合、全気体流量に対する原料ガス流量の割合は、3～7 vol%程度であり、反応時間は、合成状態に応じて適宜設定するが、数分間程度である。

一方、CNT燃糸を作製する場合は、高嵩密度に垂直配向させたCNTの集合体（CNT垂直配向体）を合成する必要がある。嵩密度と配向性が小さいと、隣接するCNTの分子間の相互作用が弱くなり、燃糸の引き出し特性や燃糸特性が悪くなるおそれがある。ここで高配向とは、CNT同士が隣接しながら基板平面に対して垂直に林立（垂直配向）している程度を意味する。

CNT燃糸に使用されるCNT垂直配向体は、CNTの高さ（長さ）が平均で約150 μ m以上であり、表面平滑さが0.5 μ m以下、直線性は、基板からの集合体高さの80%以上が20°以下であり、CNTが形成するバンドル幅が通常10～20 nm程度である。ここで、カーボンナノチューブ集合体の表面平滑さとは、集合体高さの標準偏差を意味しており（図1（a）を参照）、直線性とは、カーボンナノチューブ集合体を構成するバンドルの屈曲部と屈曲部との接線とがなす角度の平均値を意味しており（図1（b）を参照）、バンドル幅とは、カーボンナノチューブバンドルの幅の平均値を意味している。

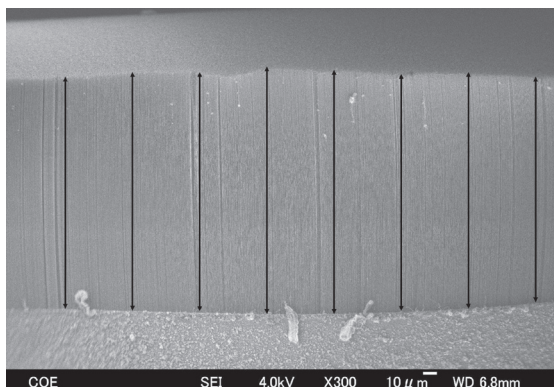


図1（a）CNT垂直配向体の表面平滑さ

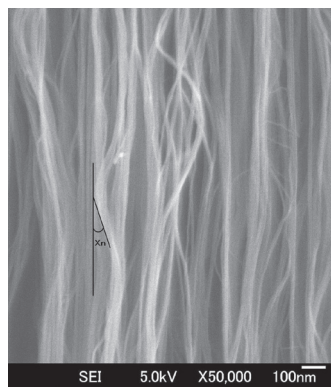


図1（b）CNTバンドルの直線性

2. 1. 2 CNT燃糸とCNT燃糸の加工品

CNT燃糸の作製方法は、CNT垂直配向体のCNTの一部を把持して、CNT垂直配向の集合体から引き離すことにより、基板上から連続的に引き出されるCNTに燃りをかけることにより、CNT燃糸を連続的に製作する。

表1に製作したCNT燃糸の標準的な特性を記載する。

表1 標準CNT燃糸の特性一覧表

項目	【開発品】CNT燃糸（ ϕ 20 μ m）	
密度	(g/cm ³)	→ 0.5 炭素繊維、樹脂より軽い
電気抵抗率	(Ω cm)	1.0E-3 炭素繊維と同等
引張り強度	(GPa)	0.3 (2.0) ^{※2} —
伸び率	(%)	15 —
引掛け強度比	(%)	→ 99 炭素繊維：2%以下
結節強度比	(%)	→ 81 樹脂繊維：80%以下
^{※1} 屈曲疲労寿命	(回)	→ 55,000 同径銅線の約2倍
耐酸性		◎ —
耐アルカリ性		○ —
耐熱性（大気）	($^{\circ}$ C)	→ 400 —
ワット密度	(W/cm ²)	0.5 ^{※3} 24Gニット

※1 【屈曲疲労条件】左右90°屈曲、周期：30cycle/min、荷重：30mN、曲げ半径：1mm

※2 特殊処理CNT燃糸（ ϕ 5 μ m）

※3 ワット密度は、24G、 \square 1cm²のCNTニットの作製に必要な ϕ 20 μ mのCNT燃糸量より算出

当社のCNT燃糸は、従来の炭素繊維と比較すると軽く、引掛け強度比や結節強度比が非常に高く、また耐屈曲性や耐化学薬品性も良好な「しなやかな軽い線材」であるため、様々な加工形態での特徴を活かしたアプリケーションへの可能性が期待できる。

図2は、CNT燃糸の加工品の例である。

図2（a）は、CNT燃糸を合燃した糸であり、図2（b）、図2（c）は、CNT燃糸の加工品として、CNT燃糸の合燃糸により製作したニットと組紐である。

合燃糸はCNT専用の合燃機を用いて製作しているが、ニットと組紐は、それぞれ一般産業用の編み機と組紐機にて製作している。

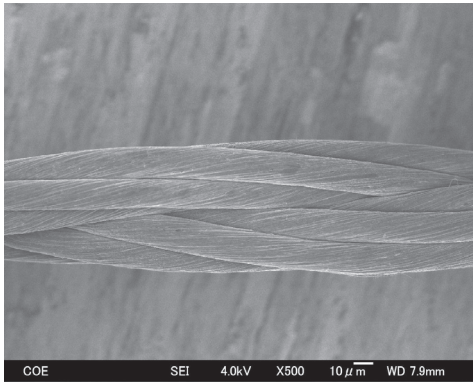


図2 (a) CNT合撚糸SEM像

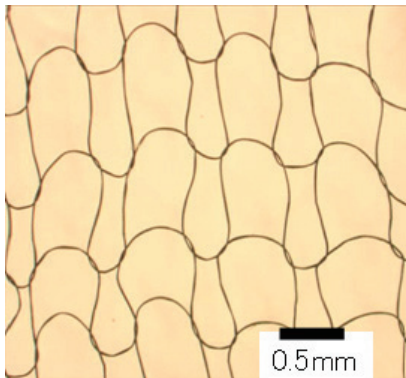


図2 (b) CNT合撚糸を用いて作製したニット



図2 (c) CNT合撚糸を用いて作製した組紐

一方で、当社CNT撚糸は高い結節強度を持つことから、2本の撚糸同士を結んで接続することが可能である。図3にCNT撚糸2本を結んで接続した状態を示す。また、この接続によっても単撚糸での機械的および電気的特性を損なうことなく維持できることを確認している。

図4は、図2(c)に示すφ500μmのCNT組紐に約5kgの荷重を吊り下げている写真である。当該組み紐の重さは同耐荷重の銅線と比較して約1/13である。

また、単撚糸の電気特性が加工品においても維持される例として、図5のような電気回路において、CNT撚糸組み紐を導電線として使用することも可能である。

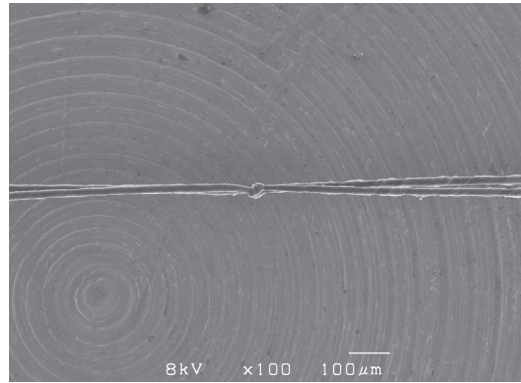


図3 (a) CNT撚糸結節部SEM像(x100)

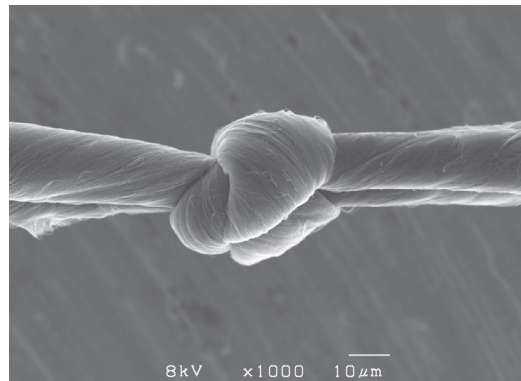


図3 (b) CNT撚糸結節部SEM像(x1,000)

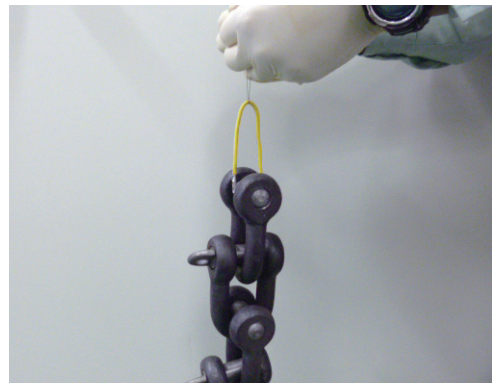


図4 (a) CNT組紐耐荷重評価

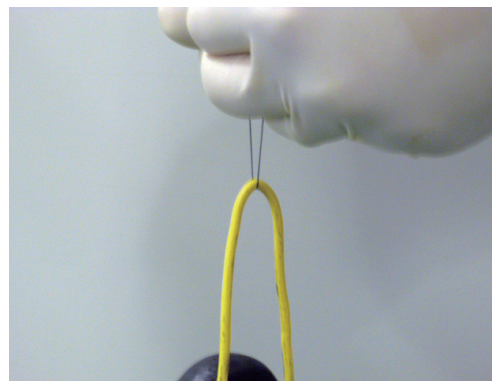


図4 (b) 荷重評価におけるCNT組紐部

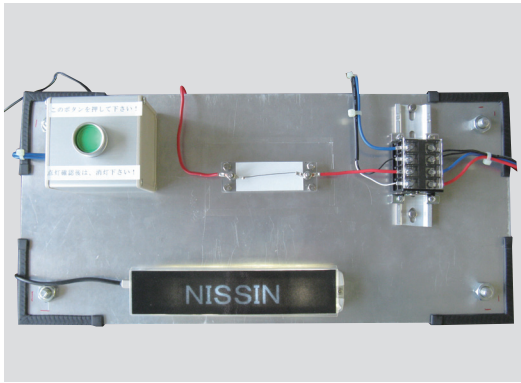


図5 (a) CNT組紐を導入した電気回路

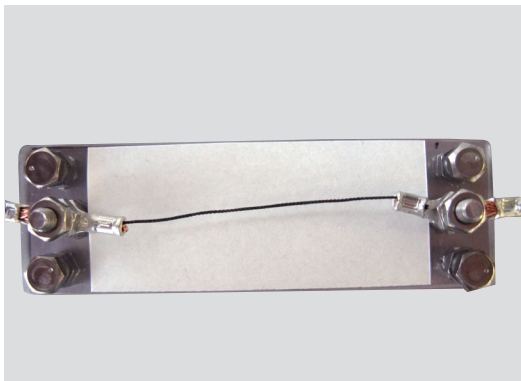


図5 (b) 電気回路におけるCNT組紐部

図6に示しているのは、表2に示す悪臭の原因となる各種ニオイ物質に対するCNT撚糸の吸着特性を活性炭と比較したデータの代表例であるが、実施したニオイ物質(表2の下線部)のいずれにおいても、活性炭の50~70%の吸着特性を示した。

当社では、CNTまたCNT撚糸のしなやかさ、導電性、発熱特性、耐熱性、耐薬品性、はっ水性、生物親和性を活用した応用製品への展開を検討している。

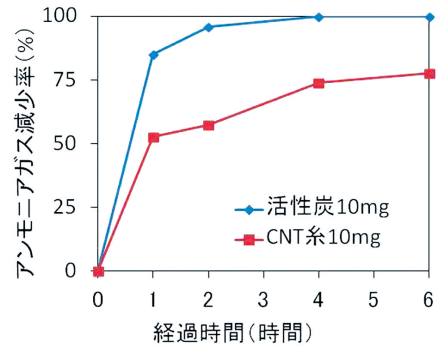


図6 CNT撚糸の吸着特性

表2 吸着特性評価の対象とした各種ニオイ物質

	悪臭の原因となるニオイ物質
汗臭	<u>アンモニア</u> 、 <u>酢酸</u> 、 <u>イソ吉草酸</u>
加齢臭	<u>アンモニア</u> 、 <u>酢酸</u> 、 <u>trans-2-ノネナール</u>
タバコ臭	<u>アンモニア</u> 、 <u>酢酸</u> 、 <u>アセトアルデヒド</u> 、 <u>ピリジン</u>
排せつ臭	<u>アンモニア</u> 、 <u>酢酸</u> 、 <u>メチルメルカプタン</u> 、 <u>硫化水素</u> 、 <u>インドール</u>
生ごみ臭	<u>アンモニア</u> 、 <u>酢酸</u> 、 <u>メチルメルカプタン</u> 、 <u>トリメチルアミン</u>
カビ臭	<u>ジェオスミン</u> 、 <u>2-メチルイソボルネオール</u>

2. 2. 1 CNWの合成

当社ではプラズマCVDを行うことにより、CNWを合成している。当社合成プロセスでは、触媒を用いることなく基材上にCNWを合成出来るため、ガラス、セラミック、金属、シリコンなど各種基板に直接合成することが可能であり、また立体基材への合成や、400℃での低温での合成も可能である。図7に各種基材に合成したCNWの合成形態を示す。

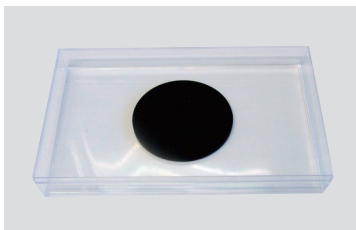


図7 (a) φ85mm基板上に均一合成したCNWサンプル



図7 (b) シリコンシートへ転写したCNWサンプル

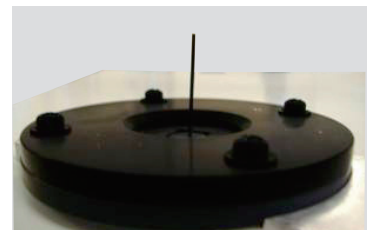


図7 (c) φ1mm棒の全周合成CNWサンプル

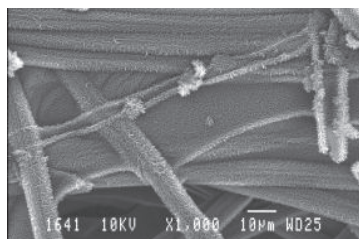


図7 (d) 繊維表面に成長したCNWのSEM像(x1,000)

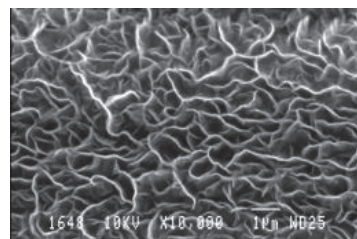


図7 (e) 繊維表面に成長したCNWのSEM像(x10,000)

2. 2. 2 CNW-FETの開発

当社のCNWのTEM観察写真と電子線回折像を図8に示す。これらにより、CNWはグラファイトが複数層積層した構造体であり、当社のプロセスにより結晶方位が揃った高品質な材料が成長できていることがわかる。

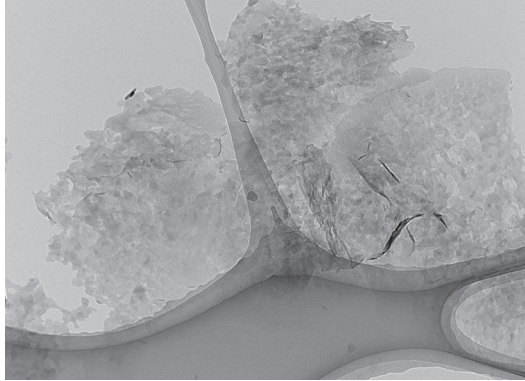


図8 (a) CNWのTEM像

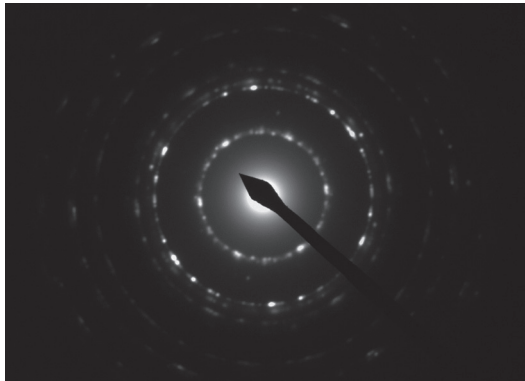


図8 (b) CNWの電子回折像

そのためデバイス応用も想定されるが、デバイス化を考えると、触媒フリーで成長するためCNT-FETのような触媒位置制御によるデバイス化は困難である。そこで、自己配列的に配列化を行えるプロセスを開発することとした。このプロセスでは、触媒に依存しないため、グラフェンを含めたナノカーボン系のデバイス用プロセスとしては、大変適用範囲の広いプロセスである。

具体的には、グラフェンデバイス用プロセスを目指して、数層グラフェンの積層体であるCNWを自己組織化プロセスで成長と同時に配列化する技術を開発、これを用いて電界効果トランジスタのチャンネル構造を製作し、薄膜トランジスタを作製する技術を開発した。図9に自己組織化で配列したCNW合成状態を、図10に作製したCNW-FETのチャンネル部を示す。

図11には、今回作製したCNW-FETのI-V特性を示しており、今回作製したCNW-FETは、両極性半導体特性を示すことが分かった。また、同時に

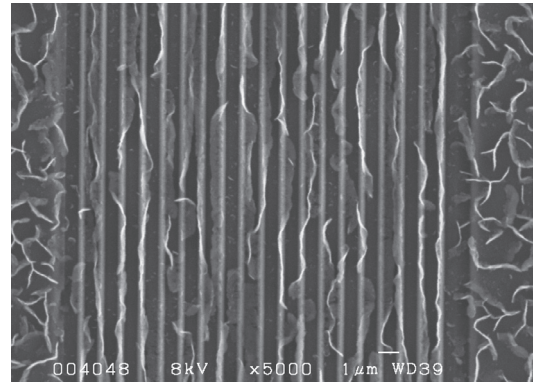


図9 自己組織化で配列成長したCNWのSEM像

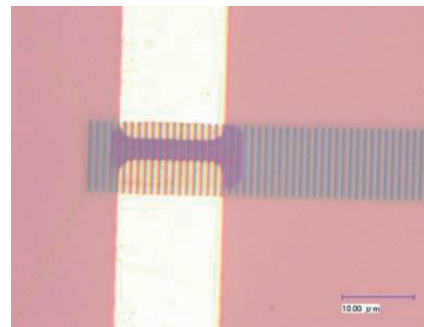


図10 CNW-FETのチャンネル部

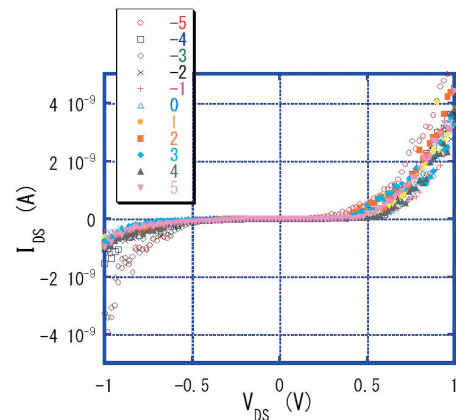


図11 両極性半導体特性を示すCNW-FETのI-V特性

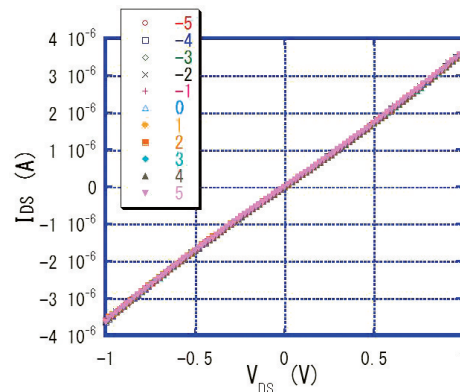


図12 金属特性を示すCNW-FETのI-V特性

条件を変更することにより、金属特性を示すチャンネル構造も得られており、配列密度の向上によるさらなる低抵抗化も可能である。

シリコンデバイスと同様に、すべてのFETは、高品質チャンネルの成長とデバイス用プロセスの2つが整合性よく開発されることで初めて実現する。今回の新規配列化プロセスの開発をさらに発展させて、今後は、トランジスタ動作特性向上とデバイス構造の開発を進め、次世代ナノデバイスの中心であるグラフェンFETの開発を推進する予定である。

3. まとめ

ナノカーボン材料は、未だ新しい素材であり、その特質を産業として活用するためには、特異な機能や新しい価値観をもつ応用製品が必要である。一方で、省エネルギー、環境負荷低減、高速、高精度の情報通信などの技術動向の方向性にナノカーボン材料はマッチングした素材である。今後、我々、素材を提供する側として、特性の向上および安定化、コスト低減、量産技術、加工技術などを推進し、ナノカーボン材料の産業展開を目指す所存である。

4. 謝辞

本開発を進めるに当たり、CNT燃糸研究開発関連につきましては（地独）大阪府立産業技術総合研究所 繊維・高分子学科の赤井智幸総括研究員・科長、喜多幸司主任研究員、西村正樹主任研究員との共同研究開発による成果であり、またCNW-FET研究開発におきましては、中部大学超伝導センターの河原教授との共同研究による成果である、これらの共同研究の過程におきましてご協力およびご指導を頂きましたことを深く感謝いたします。また本開発のTEM観察では、独立学校法人大阪大学超高压電子顕微鏡センターの保田英洋副センター長、坂田孝夫様に、CNW-FET製作にあたりましては、大阪大学の松本和彦教授、北海道大学の岡本一将教授に、SEM観察においては、当社評価センタースタッフに、ご協力およびご指導を頂きましたことを深く感謝いたします。

執筆紹介



宇都宮里佐 Risa Utsunomiya
研究開発本部 材料技術開発研究所 主幹
機能材料研究部
次世代カーボン材料開発グループ長



東 勇吾 Yugo Higashi
研究開発本部 材料技術開発研究所
機能材料研究部
次世代カーボン材料開発グループ



松葉 晃明 Teruaki Matsuba
研究開発本部 材料技術開発研究所
機能材料研究部
次世代カーボン材料開発グループ



松本 均 Hitoshi Matsumoto
研究開発本部 材料技術開発研究所
機能材料研究部
次世代カーボン材料開発グループ