

平成25年度実施方針

電子・材料・ナノテクノロジー部

1. 件名：プログラム名：ナノテク・部材イノベーションプログラム
(大項目) 低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト

2. 根拠法

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第2号及び第3号

3. 背景及び目的・目標

日本で発見されたカーボンナノチューブ（以下、「CNT」という。）は、ナノメートルレベルの直径をもつ筒状の炭素からなる新規ナノ材料である。そのユニークな構造と物性から、発見以来種々の興味深い機能が見いだされ、ナノテクノロジーの中心的な存在となっている。

CNTはその構造から、多層CNT、単層CNTに大別される。多層CNTは、比較的生産が容易であることから、国内外において年数百トンレベルで生産され、電池、キャパシタ部材などで実用化への応用開発が推進されている。

一方、単層CNTは、多層CNTに比べ、軽量、高強度で高い柔軟性を持つ、電気や熱の伝導性が極めて高い、半導体となる等、多くの優れた特性を持つ。この単層CNTは、様々な分野の既存の素材と複合させることにより、従来にない機能や特徴を持つ新機能材料となることが期待できる。例えば軽量で放熱性の極めて高い材料、軽量・高強度構造材料、低消費電力の電子回路用材料などへの応用が想定される。しかしながら、このような複合材料の開発に必要な単層CNTの形状、物性の制御技術、分離精製技術等が確立しておらず、実用化を促進する上での隘路となっている。

本プロジェクトでは、国内技術が海外と比べて優位性をもっていながら、実用化に至っていない単層CNTを対象に、複合材料の開発に必要な形状、物性の制御、分離精製技術などの基盤技術の開発を行う。また、単層CNTの普及の上で必要な、CNT等のナノ材料の簡易自主安全管理等に関する技術の開発を併せて行う。これらの基盤技術の成果と、研究開発動向等を踏まえて、単層CNT複合材料の実用化に向けた開発を行う。

また、CNTと同様のナノ材料であるグラフェンについては、世界中で研究が活発化しており、CNTと同様の分野での実用化を目指しているが、実際には高品質で大面積のサンプルを再現良く合成する技術が十分確立されていない。そこで、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるため、大面積かつ単結晶相当のグラフェンを作成する技術を開発し、特性を産業応用の観点で評価する。

本プロジェクトは「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の一環として、新たな複合材料の開発を通じて、新たな成長産業の創出による経済成長及び低炭素社会実現への貢献

を目指し、我が国産業の国際競争力の維持・強化に資することを目的として、本プロジェクトにおいては、以下の研究開発を実施する。

[委託事業] 単層CNT基盤研究開発

研究開発項目① 「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

最終目標（平成26年度）

単層CNT合成の単層CNT形状制御に関する各研究要素に対して、下記の目標を達成する。

1) 単層CNTの形状制御技術

- ・スーパーグロース法の合成実験機で、微粒子基材を用いて、平面基材の5倍以上の収量（面積あたり）の収量のCNTが得られる合成技術を開発する。
- ・スーパーグロース法の単層CNT結晶性を向上させる後工程プロセスを開発し、処理前と比較して5倍以上の電気・熱特性の向上を実現する。
- ・デバイスとしての機能を発揮するのに十分な導電性を有するCNTのeDIPS法による形状制御合成技術を確立する。
- ・eDIPS法によるCNTから形成した糸の紡糸技術を確立し、100m以上のCNT糸の連続紡糸を達成する。
- ・eDIPS法による単層CNT連続合成技術とスケールアップ技術を開発し、8時間以上の連続合成と3倍以上のスケールアップを達成する。
- ・炭酸ガスレーザー蒸発法による単層CNTは、上記二合成法から得られるCNTに対する優位性を明らかにし、市場評価に耐えうる応用例を少なくとも1件開発する。

また上記の合成制御技術を用途に応じて複数組み合わせ、形状と機能の関係に関する知見を活用し、高強度軽量複合材料、高導電でフレキシブル軽量な複合材料、高熱伝導な複合材料等に最適な単層CNTを開発し、その連続合成の基盤技術を確立する。

2) 金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術

平成26年度までに、金属型及び半導体型の単層CNTを、それぞれ分離純度95%以上、収率80%以上で、10g/日以上以上の処理能力で分離できる技術を開発する。また単層CNTの金属及び半導体分離工程において、両者の濃度をオンラインでモニターする手法、及び生成物の純度を正確に評価する手法、分離されたそれぞれの単層CNTの実際の電気伝導性等を実証レベルで評価する技術を開発する。

中間目標（平成24年度）

単層CNT合成の単層CNT形状制御に関する各研究要素に対して、下記の目標を達成する。

1) 単層CNTの形状制御技術

単層CNT合成の単層CNT形状制御に関する各研究要素に対して、平成24年度までの達成を目指す具体的な目標は下記の通りである。

- ・直径：複合材料における導電性や力学特性等を制御するため、制御可能範囲1.0～3.0nmでかつ制御分解能が0.2nmの直径制御性を達成する。ただし、半導体用途に用いることに適している直径範囲1.0～2.0nmに関しては、バンドギャップ等電気特性の均一性が重要となるため、ガウス分布を仮定した直径分布標準偏差(σ)を0.3nm以内にする技術に関しても開発する。
- ・長さ：1 μ m以下(信頼度80%)、1～10 μ m(信頼度70%)、100 μ m以上1mm以下(信頼度70%)の長さ制御を達成する。
- ・表面積：比表面積1000m²/g。
- ・結晶性：単層CNTのラマンスペクトルのG-bandとD-bandの強度比G/Dが150以上。
- ・純度：金属触媒含有率500ppm以下。
- ・配向性：配向係数(無配向0、完全配向1)を、0.2～0.8(分解能0.2)で制御する技術を開発する。
- ・集積状態：分散性が良好な単層CNTのために、合成後の制御密度範囲が0.02g/cm³～0.06g/cm³で精度が0.01g/cm³の単層CNT集積状態を持つ試料の作製。

2) 単層CNT集合体の成形加工・配列化技術

a. 板状化技術の開発

平成24年度までに、サイズが40mm×40mm以上の板状単層CNTを開発する。板状単層CNTは、長さ1mm以上の単層CNTより構成され、純度99%以上、比表面積1000m²/g以上、密度0.5g/cm³以上、配向度0.7以上のいずれかの特性を有するものとする。

b. 配列化技術

平成24年度までに、下記の材料、技術を開発する。

- ・成形加工された板状単層CNTにおいて、位置精度5 μ m以下、厚み精度200nm以下の配列化技術を確立する。
- ・既存材料板状単層CNT複合材料において、位置精度5 μ m以下、厚み精度200nm以下の配列化技術を確立する。

3) 金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術

平成24年度までに、金属型及び半導体型の単層CNTを、純度95%以上、収率80%以上で、1g/日以上処理能力で分離できる技術を確

立する。また、得られた分離単層CNTの電気伝導性等に影響を与えることの少ない分離技術を確立する。

4) 単層CNTの精密計測評価技術

平成24年度までに、半導体及び金属単層CNTの直径及びカイラル指数を広範囲（直径0.7～1.6 nm）にわたって、迅速に定量評価する手法及び測定システムを開発する。

また、単層CNTの金属・半導体特性を効率的に計測できる手法を開発する。

さらに、単層CNT集合体の機能と単層CNTの形状との関係を解明するために、単層CNT集合体の熱・電気・機械的特性・分散性と単層CNT集合体を構成する単層CNTの形状（直径・長さ・表面積・結晶性・純度・配向性・集積状態）の関連を評価する手法を確立する。

研究開発項目② 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

最終目標（平成26年度）

1) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

平成26年度までに、実際の用途展開を想定した樹脂・ゴム等に、熱伝導率を10倍以上、電気伝導率を 10^{10} （100億）倍以上改善するのに十分な量の単層CNTを樹脂・ゴム中に均一に分散する技術を確立し、特に以下の特性を達成する。

- ・導電性ゴムにおいて 100 S/cm を達成する。
- ・垂直方向の熱伝導率が 20 W/mk 以上の高熱伝導性・単層CNT・ゴム複合材料を開発する。
- ・単層CNTの添加量が0.05重量%以下で、 10^{-4} S/cm 以上の導電性を有し、かつ力学特性がマトリックスと同等な、導電性単層CNT・樹脂（ゴム）複合材料を開発する。
- ・炭素繊維の層間に適応できる、不織布板状単層CNT・エポキシ樹脂複合材料を開発し、雷対策に十分な導電性を付与する。
- ・スーパージョイント法による単層CNTを用いた複合材料の事業希望者へのサンプル提供を継続し、事業希望者の仕様に合わせた複合材料を開発する。

2) 金属中に分散する技術の開発

平成26年度までに、単層CNTを金属中に均一に分散し、パワー半導体と密着性を保持するために、熱膨張率 $7.5\sim 15\text{ ppm/K}$ の高伝熱

単層CNT・アルミニウム複合材料を開発する。

平成26年度までに、配線等に用いるのに十分な、 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台の体積（電気）抵抗率と 10^7 A/cm^2 以上（銅以上）の許容電流を有する単層CNT・銅複合材料を開発する。

中間目標（平成24年度）

1) 溶媒中に分散する技術の開発

平成24年度までに、単層CNTのラマン分光法で評価した単層CNTの結晶性（G-bandとD-bandの強度比G/D）が分散前の状態よりも10%以上劣化しない条件で、水や有機溶媒中に単層CNTを単分散させる技術を開発する。特に金属型・半導体型分離技術に適応するための分散液として一本一本孤立した状態で、収率5%以上で分散する技術も確立する。

2) 単層CNT「網目」構造制御技術の開発

平成24年度までに、収率50%以上で、1%から15%の単層CNT重量充てん率を持ち、網目状かつ均一な単層CNTの分散複合材料を製造する技術を確認する。

3) 板状単層CNT複合材料の開発

平成24年度までに、板状単層CNTを既存材料と複合化する技術を開発し、特に、以下の特性を達成する。

- ・30vol%以上、50vol%以下の金属を含有する板状単層CNT・金属複合材料を開発する。
- ・微粒子が担持された板状単層CNT・微粒子複合材料を開発する。
- ・樹脂の3倍の力学強度を有する板状単層CNT・樹脂複合材料を開発する。

4) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

モデル物質となる樹脂・ゴム等に、熱伝導性、導電性等の物性が変化するのに十分な量の単層CNTを均一に分散する技術を開発する。特に導電性ゴムにおいて 80 S/cm を達成する。

5) 金属中に分散する技術の開発

熱伝導率 900 W/mK 以上を得られるのに十分な量の単層CNTを金属中に均一に分散し、配向する技術を確認する。

6) 高分子系材料に分散する技術の開発

補強効果を発揮するのに必要な量として少なくとも高分子系材料に対して濃度0.5%程度で単層CNTを紡糸に適する高分子系材料の溶液中に分散する技術を開発する。

研究開発項目③ 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

最終目標（平成26年度）

- 1) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立
 - a. 動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の有害性評価手法（簡易手法）を開発した上で、安価かつ簡便な自主安全性評価のために最低限必要な試験項目や試験系を設定し、評価手法を確立する。
 - b. CNT等ナノ材料の実環境（製造から廃棄まで）におけるばく露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立する。
 - c. a. 及びb. を確立した上で、CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全性評価手法を確立する。さらに国際的な機関（OECD、ISO等）の動向を的確に把握した上で、この研究開発の中で作成された手法について、国際標準化等に向けた取組みを行う。

2) CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理のためのケーススタディの実施

d. c. の自主安全性評価手法に基づき、CNT等ナノ材料生産事業者自らが自主安全管理を実践することを支援するために、具体的なナノ材料に適用した安全管理に関する事例（ケーススタディ）報告書を作成する。

中間目標（平成24年度）

- 1) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立
 - a. 動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の有害性評価手法（簡易手法）を開発した上で、安価かつ簡便な自主安全性評価のために最低限必要な試験項目や試験系を設定し、評価手法を確立する。
 - b. CNT等ナノ材料の実環境（製造から廃棄まで）におけるばく露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立する。

[助成事業（助成率：1/2）]

研究開発項目④ 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

最終目標（平成26年度）

金属と単層CNTを複合化することによって得られる高熱伝導率複合金属材料を用い、ヒートシンク等の放熱部材に応用するための技術開発を実施する。具体的には、他の金属材料へのろう付け、溶接、表面処理等の高熱伝導率複合金属材料を実用化に供するための周辺技術の開発および当該技術の信頼性評価のデータ取得を行う。

研究開発項目⑤ 「導電性高分子複合材料の開発」

最終目標（平成26年度）

ゴム、樹脂等の高分子材料とCNTを複合化し、本来の物性を保持しつつ、新機能を有する材料を開発する。また、上記材料を用いたアプリケーションを開発する。

研究開発項目⑥ 「単層CNT透明導電膜の開発」

最終目標（平成26年度）

タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池などに使用されるITOを代替できる透明導電膜を単層CNTを用いて、表面抵抗、全光線透過率、機械的耐久性に関してITOと同程度以上となる性能を満たす透明導電膜を開発する。また、上記部材を用いたアプリケーションに適応した仕様の透明導電膜での事業化の見通しを得る。

（参考）現行ITOの標準的仕様

<タッチパネル用>

- ・表面抵抗 : 300～500Ω/□
- ・全光線透過率 : 90%以上

<LCD用>

- ・表面抵抗 : 10Ω/□
- ・全光線透過率 : 80%以上

研究開発項目⑦ 「グラフェン基盤研究開発」

最終目標（平成26年度）

- (1) 将来的に大量生産に適する合成法を用いて、層数を制御した上で5mm×5mmサイズの高品質グラフェンの作成技術を開発する。
- (2) (1)の技術で作製したグラフェンについて、静電容量タッチパネルのスペックに見合う高性能フレキシブルグラフェン透明導電膜、および層間熱接続材料のスペックに見合う高熱伝導性多層グラフェン放熱材を目指して性能の向上を図る。

4. 実施内容及び進捗（達成）状況

4. 1 単層CNT基盤研究開発[委託事業]事業内容

(1) 平成22年度事業内容

本プロジェクトは、経済産業省が、企業、大学等の研究機関（委託先から再委託された研究開発実施者を含む）から公募によって研究開発実施者を選定し、共同研究契約等を締結する研究体を構築して、開始したものである。独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下「NEDO」という。）は、平成23年1月に運営・管理を承継したものであり、産業技術総合研究所の有する世界最高の単層CNT合成・分離・成形加工技術と民間企業の持つプラント開発技術、応用製品開発技術を有機的に組織し、製品開発の基盤となる融合基盤技術を開発し、これらの基盤技術の上に、様々な応用製品を開発し、我が国発の単層CNT産業を創成し、単層CNT部材が支える未来の省エネルギー社会の実現を目指すものである。

上記目的の実現のため、本プロジェクトでは、以下の3つの研究開発項目を実施することにより、直径、金属・半導体、純度、比表面積など種々の特性が作り分けられ、各種用途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層CNTの合成技術の開発並びに、成形加工・分散技術、既存材料と融合する技術を開発する。

研究開発項目①「CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

研究開発項目②「CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

研究開発項目③「ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築」

平成22年度における上記3つの研究開発項目における主な成果概要は以下の通りである。

研究開発項目①：

- ・ eDIPS法による単層CNTの形状制御合成技術に関して研究開発を開始し、また高収率で長時間連続合成運転を可能とする巻取り回収装置を開発した。
- ・ スーパーグロース法による単層CNT形状制御合成技術開発において、単層CNTの様々な合成条件探索を迅速に行い、効率的な最適合成条件探索をするため、異なる炭素源・触媒賦活物質のサンプルを100個同時に試験可能な「合成条件広範囲探索装置」（コンビナトリアル合成装置）を開発した。
- ・ CNTの金属型と半導体型を大量に分離する技術を開発において、分散プロセスや分散剤の選定を最適化することにより、高純度分離が可能である事を見いだした。
- ・ スーパーグロース法で合成した無配向で触媒の無いCNTフォレストにおいて、-190から600℃の間で安定したエネルギー散逸性を示し、1000℃まで衝撃や振動伝達試験に影響が無く、さらにこのエネルギー散逸性が、周波数依存性も示さず、100万回の繰り返し試験後も疲労を示さないことを確認し、これらの点でゴム等の一般的な粘弾性材料よりもはるかに優れていることを確認した。

研究開発項目②：

- ・ スーパーグロース法により合成される長尺の単層CNTを用いて、単層CNT間の発達した高度なネットワークである網目構造を構築するために、湿式ジェットミルを用

いた新規分散技術の開発を行った。また、網目の構造と特性の相関を明らかにするための評価技術を開発し、これらの基盤技術を元に網目構造を有する複合材料の製造技術の開発も開始した。

- 九州大学と日本ゼオン研究員と共同の成果として、スーパーグロス法で合成される単層CNTに適用可能な分散剤は、HiPCOに代表される既存の単層CNTに適用可能な分散剤を、ほぼそのまま適用可能であることが確認され、中でも、より安全で、汎用性の高い界面活性剤が水に対して良好な分散特性を有していることが分かった。
- CNTを用いた高熱伝導性材料を得るため、北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所と共同で、量産性に優れたプロセスの開発を開始した。

研究開発項目③：

- 作業者の吸入暴露による有害性の相対的な強度を、細胞（*in vitro*）試験を用いて予測する手法を開発することを目的に、各種単層CNTの細胞培地中の安定分散化手法の開発とその計測、さらにこれらから得られた調製試料を用いた有害性試験を実施した。
- ナノ材料を扱う作業環境における飛散ポテンシャルの評価を実施するため、室内気流計測評価装置を導入し、本装置を用いて簡易的なチャンバーにおいてファンを用いた気流を発生させ、本装置の室内気流計測の可能性について試験的に評価した結果、本装置はナノ材料の作業環境を想定した室内気流を評価するにあたって必要十分な情報を得るために適したものであることが明らかとなった。
- 2008～2010年に発表されたCNT等ナノ材料の細胞レベルでの毒性およびその機序を検討した文献を2種のデータベース（「MEDLINE」および「TOX CENTER」）を用いて検出し、その内の200件について詳細な解析を行った。
- OECD/WPMNの各SGの動向、ISO/TC229の動向、欧州RoHS指令改正の動向、米国NIOSHのCIBドラフトなど多岐にわたった情報収集・発信を行った。また、3月にはナノ安全に関する欧米の法規制動向の最新情報に誰でもアクセスできるウェブサイトを開設するとともに、今後、本テーマで収集した情報は適宜ウェブサイトに掲載していく体制を整えた。

(2) 平成23年度事業内容

平成23年度における上記3つの研究開発項目における主な成果概要は以下の通りである。

研究開発項目①：

- eDIPS法の直径範囲0.9～2.1nmにおいて直径制御合成、結晶性を示すG/D比200以上、を達成した。また平成22年度に導入した反応器容量として従来との4倍の大型eDIPS合成装置を用いて、量産のための基盤技術開発を開始した。
- スーパーグロス法で得られる単層CNTにおいて、CNT配向係数0.13～0.85（分解能0.05）を実現し、CNT密度0.003～0.05g/cm³を分解能0.005g/cm³で、また直径制御1.3～3.0nm（分解能0.1nm）

を達成した。

- CNTの半導体型と金属型を分離する技術において収率90%以上、純度（金属97%、半導体95%）、処理量1.3g/dayを達成した。

研究開発項目②：

- 結晶性の指標であるG/D比を劣化することなく、CNT収率20%、0.6g/hの処理能の分散技術を確立した。
- CNTと相性の良いフッ素ゴムを母材として、CNTを添加したCNT複合材料を開発し、これまで報告されたCNT複合材料において、CNT添加量が同じものの中で最も高い体積導電率である 10^{-3} S/cm の体積導電率を達成した。
- 熱伝導性に優れた複合材料開発においては、ピッチ系カーボンファイバーと単層CNT網目構造を融合することにより、カーボンファイバー20wt%に対して単層CNT網目を5phr添加することにより垂直方向で 2 W/mK 、面内方向で 25 W/mK とチタン並みの高い熱伝導率をもつ複合材料の開発に成功した。
- 電界めっき技術によって体積抵抗率 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属CNT複合材料（金属含有率90重量%）を開発した。
- SG法のCNTを使用して 100 S/cm 以上のフッ素ゴム複合材料の実現に成功した。
- 放電プラズマ焼結法によって最大 840 W/mK の高熱伝導性金属CNT複合材料を実現した。

研究開発項目③：

- 細胞（in vitro）試験では平成22年度より開発を開始した分散調製方法に改良を加え、得られた安定分散した単層CNTを添加し、マクロファージ細胞株の蛍光ラテックスビーズまたはザイモザンなどの単層CNTの食食機能の阻害や生体への影響評価を実施した結果、細胞培地中での二次的特性の異なる単層CNTごとのマクロファージへの影響を識別することに成功した。
- 簡便なCNT等ナノ材料計測手法として、「カーボンエアロゾル分析装置」によるCNTの定量分析のための粒子捕集方法や分析条件を検討すると共に、分析の有効性や適用範囲の評価を行い、加えて、「デジタル粉じん計」や「カーボンモニター」などの計測器による計測値と、上記CNTの定量値を比較することにより、それらの計測器のCNTに対する応答を評価した。
- 本プロジェクトで開発されたスーパーグロース法単層CNTをモデル化合物としてCNT等ナノ材料の自主管理基準濃度を設定するプロセスの草案を作成した。また、CNT等ナノ材料を生産または加工する事業者が実施すべき自主安全管理項目について、そのリストアップを行った。
- eDIPS法およびスーパーグロース法単層CNTについて、OECDのWPMNが実施しているスポンサーシッププログラムのプリンシパル材料として必要な試験データを取得した。

(3) 平成24年度事業内容

平成24年度における上記3つの研究開発項目における主な成果概要は以下の通りである。

研究開発項目①：

- ・ e D I P S法で単層CNT収率1 g/h以上での連続合成達成、単層CNT糸を180 m/hのスループットで連続巻取り回収することに成功し、これらの成果を活かしてサンプルワークを12社（NEDO助成事業向け4社、一般ユーザー向け8社）に対して行った。また、形状制御技術を高度化し、長さ制御1 μm以下（信頼度80%）達成するとともに、長さが長いほど導電性が向上する傾向を確認した。さらに、e D I P S法CNTがSG法を含む他の単層CNTおよび多層CNT等と比較して高導電性であることと透明導電用途における優位性を実証した。
- ・ 単層CNTフォレストの密度を広範囲（0.033～0.1 g/cm³）で制御する合成技術の開発、紙抄き法によるA3サイズ単層CNT厚膜成形技術を確立し、リソグラフィ技術による板状単層CNTの厚み制御を達成、さらにスクリーン印刷によるパターン形成に成功した。
- ・ 既存技術の1/20以下のコストで単層CNTを金属型と半導体型に分離する技術を開発し、金属型CNTで未分離の1/4のシート抵抗を実現した。また、無担体電気泳動法による高純度半導体型CNTの分離に成功し、これによってプラスチックフィルム上CNTトランジスタの高均一印刷形成を達成した。
- ・ 赤外吸収による単層CNT長さ評価法についての基礎開発に成功し、透明導電膜など各種CNTのアプリケーションにおける適用性を検証した。

研究開発項目②：

- ・ 最大で体積導電率145 S/cmの低コスト複合材料の作製に成功した。
- ・ 放電プラズマ装置を用いて、スーパーグロース法によって生成された単層CNTを熱処理し、高結晶性の単層CNTを得た（G/D評価で従来の約5倍）。これにより単層CNTの直線性が増し、比表面積の減少（バンドル化）が確認され、分散性向上が得られた。実製品サイズの放電プラズマ焼結技術を開発し、パワー半導体放熱板（φ350）製作に成功した。この放熱板に関してサンプル提供を開始した。
- ・ 高分子に対して0.5 wt%の単層CNTを高分子溶液へ分散することに成功し、これを用いてマトリックスとなる高分子よりも力学特性に優れた高分子・CNT複合繊維を湿式紡糸によって試作した。

研究開発項目③：

- ・ これまで開発してきた分散手順と計測手順に基づいて、CNTの影響を適切に反映するエンドポイントを用いた各種の簡易で迅速な細胞（i n v i t r o）試験結果を蓄積した。また、動物（i n v i v o）試験による妥当性の検証に着手した。
- ・ 粒子飛散および暴露濃度の予測手法の開発については、製品・プロセスの多様性を考慮し、実際に開発が進められているものを対象に評価事例の蓄積を行った。

- ・ T A S Cで作製されているSG法単層CNTのケーススタディ報告書「ナノ材料自主安全管理の手引き—SG—単層CNT（初版）」を完成した。

4. 2 単層CNT応用研究開発 [助成事業] 事業内容

本プロジェクトでは、委託事業において、各種用途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層CNTの合成技術の開発並びに、成形加工・分散技術、既存材料と融合する技術を開発している。

一方、単層CNTの応用開発事例はほとんどない。日本発の炭素組成材料の研究として、海外と比べ技術的優位性を持っていながらも、実用化に至っていないのが実情である。CNTの潜在的な物理特性を活かすためにも単層CNTに特化した応用研究開発を加速する必要がある。

本助成事業では、委託事業で開発した成果を活用すべく、「高熱伝導性単層CNT複合金属材料の応用研究開発」、「導電性高分子複合材料の開発」および「単層CNT透明導電膜の開発」を行うこととし、これらの材料を活用した材料特性評価、加工技術を確立し、有望なアプリケーションの提案を行うこととする。

研究開発項目④「高熱伝導率単層CNT複合材料の応用研究開発」

研究開発項目⑤「導電性高分子複合材料の開発」

研究開発項目⑥「単層CNT透明導電膜の開発」

平成24年度における上記3つの研究開発項目における主な成果概要は以下の通りである。

(1) 平成24年度事業内容

研究開発項目④：[住友精密工業]

- ・ 高熱伝導率単層CNT複合金属材料を製品適用するための応用技術開発のために、同材料に対する表面処理技術、ろう付けならびにはんだ付け等の接合技術について実験検証を行った。その結果、高熱伝導率単層CNT複合金属材料の加工技術開発の実現見通しを得た。

研究開発項目⑤：[東レ、日本ゼオン、アルプス電気、東海ゴム工業]

- ・ 航空機向けCFRP構造材料で要求される耐雷性を満たす導電性プリプレグの開発において、プリプレグへのCNT添加効果を検証した。その結果、適切な添加方法の選択により厚さ方向の導電性が大幅に向上することが分かった。
- ・ 導電ゴムの開発のために、スーパーグロスCNTの分散技術の応用と新規開発したラテックス技術の複合化を詳細に検討した。その結果、1wt%のごく少量添加にて高い導電率と複合材の硬度をそのまま維持できる材料設計を可能とする導電ロール向け導電ゴムの実現に目処を付けた。
- ・ 高分子アクチュエータの開発において、スーパーグロスCNTを効果的に電極材料として使うため、材料配合や分散製膜プロセスを詳細に検討したことで、従来のアク

チューエータを超える特性や有効製膜面積を実現し、今年度目標を達成した。

- ・ 単層カーボンナノチューブを活用した柔軟な電極とその製法開発において、単層CNTと柔軟なポリマーの複合化を詳細に検討することにより、一般的な複層カーボンナノチューブより高い導電性を得た。

研究開発項目⑥：[東レ、日本ゼオン、富士化学]

- ・ 既存のITOを代替する透明導電膜の開発のために、e-DIPS法により製造された単層CNTの分散および膜形成技術について詳細に検討し、抵抗膜式タッチパネルで想定される透明導電性の実現に目処を付けた。
- ・ 透明導電膜の開発とその応用において、スーパーグロース法CNT向けの特種な高分散液および製造方法の条件を検討した。その結果、所望のシート抵抗と光透過率の両立を達成し、色素増感太陽電池電極材料の透明電極として活用可能であることを確認した。またその応用技術により対向電極への適用可能性も見い出された。
- ・ 透明導電膜の開発のために、シリカ分散剤を用いて単層CNTを液中に均一に分散させる技術について検討し、有機物を含まない環境負荷の低い水系単層CNT分散液を開発した。また、これらの単層CNT分散液を利用した透明導電膜の製膜プロセスについて詳細に検討し、透明導電膜応用の要求仕様を満たすことに成功した。

4. 3 グラフェン基盤研究開発

グラフェンはカーボンナノチューブと同様の炭素原子とその結合からなるナノ材料である。その優れた物性により、既存材料を凌ぐ機能性材料や放熱部材、次世代電子デバイスへの応用が期待される。

ただ、実際には高品質で大面積のグラフェン膜を再現性良く合成する技術が未確立であり、民間企業単独での研究開発はリスクが高い。そこで本研究開発において大面積かつ単結晶相当のグラフェン作製技術を開発し、グラフェンの特性を産業応用の観点で評価する。

平成24年度における本研究開発項目における主な成果概要は以下の通りである。

(1) 平成24年度実施内容

研究開発項目⑦：

[技術研究組合 単層CNT融合新材料研究開発機構]

- ・ フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発では、グラフェンの導電性向上のため、プラズマガス種混合比の最適化を図った。さらにこれをもとに、精密な層数制御技術の開発を実施した。また合成したグラフェンの品質を保持したまま透明基材に転写するための、ダメージの少ない転写技術の開発を実施した。
- ・ 高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発では、熱伝導性向上をめざして原料の高分子フィルムの高温熱処理過程を精密に制御することで、多層グラフェンフィルムの結晶品質の向上を図った。
- ・ グラフェン高品質化のための評価技術の開発では、各種分光法による特性評価を実施した。これにより、グラフェンの層数評価のもととなる基礎物性値を得ることができ

た。さらに多層グラフェンフィルムの熱伝導特性の評価法の開発に取り組んだ。

[中部大学、名古屋工業大学、神港精機]

- ・ 大面積単結晶グラフェンの成膜技術の研究開発では、ガスクラスタライオンビーム（GCIB）加工により、グラフェン作成用Cu基板表面を平坦化した。プラズマCVD成膜によるグラフェンで、GCIB加工無しの単結晶サイズ10 μ mから、GCIB加工により350 μ mサイズの単結晶グラフェンの作成に成功した。またCu基板にレーザー光を照射することによってグラフェンの成膜表面がスムーズになった。レーザー光の照射なしの場合に数 μ mのグレインサイズのグラフェンが、レーザー照射により150 μ mの単結晶を得た。大面積グラフェンを作成するため、ショウノウを原料としたマイクロ波表面波プラズマCVD方式のグラフェン単結晶成膜装置を設計した。
- ・ グラフェンの物性、結晶性及び構造評価では、ショウノウを用いて金属箔上に成膜したグラフェンについて、ドメインサイズの測定とラマン散乱測定とにより、グラフェンの欠陥や結晶性の評価を行った。また、透過電子顕微鏡、走査電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いた観察で、金属箔上に成膜したグラフェンの基板/グラフェンの界面表面を原子レベルで評価する準備を行った。
- ・ グラフェン透明導電膜の転写技術の開発では、成膜した高品質グラフェンをプラスチックフィルムに転写する技術の開発を進めた。転写後のグラフェンの光透過率及びシート抵抗を測定し、転写技術の評価した。

4. 4 実績推移

	22年度	23年度	24年度
一般勘定（百万円）	1500（経済産業省）	2440（NEDO）	1950（NEDO）
特許出願件数（件）	0	10	4
論文発表数（報）	6	14	14
フォーラム等（件）	0	2	2

5. 事業内容

プロジェクトリーダーを設置し、以下の研究開発を実施する。実施体制については、別紙を参照のこと。

5. 1 平成25年度事業内容

(1) 単層CNT基盤研究開発 [委託事業]

①単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発

- ・単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発を継続する。後工程処理等により、電気、熱、機械特性の向上技術を開発し、単層CNTの特長と多層CNTに対する優位性を拡大するとともに、多層CNTとの価格差を減少させるために、単層CNTの高収量・連続合成技術を開発し、サンプル提供、助成事業支援を推進する。
- ・炭酸ガスレーザー蒸発法で得られるCNTの特徴を生かした応用展開としての出口を明らかにするため、サンプル提供活動を推進する。

②単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発

- ・単層CNTをゴム・樹脂・金属材料中に均一に分散し複合化する技術の開発を継続する。電気導電性、熱伝導性、力学特性に優れた、CNT複合樹脂、CNT金属複合体の開発を推進する。多層CNTなどの既存フィラーとの比較試験を行い、単層CNTが優位性を有する特性・用途を明確にし、積極的な広報活動により、用途開発企業に普及させる。単層CNTの特長を損なわない分散手法・複合化手法などの技術を用途開発企業に技術移転し、用途開発を推進する。
- ・単層CNTを用いた複合材料の事業希望者へのサンプル提供を継続し、さらに、事業希望者の仕様に合わせた複合材料を開発する。

③ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

開発した手法を適用して、TASCで開発した材料の細胞 (*in vitro*) 試験、TASC内外のCNT作業環境計測、コンポジットの加工時の飛散性評価などを実施し、評価事例・測定データを蓄積すると共に、技術普及を推進する。

(2) 単層CNT応用研究開発 [助成事業]

④高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用開発

金属と単層CNTを複合化することによって得られる高熱伝導率複合金属材料を用い、ヒートシンク等の放熱部材に応用するための技術開発を実施する。具体的には、他の金属材料へのろう付け、溶接、表面処理等の高熱伝導率複合金属材料を実用化に供するための周辺技術の開発および当該技術の信頼性評価のデータ取得を行う。

⑤導電性高分子複合材料の開発

ゴム、樹脂等の高分子材料と単層CNTを複合化し、本来の物性を保持しつつ、新機能を有する材料を開発し、実用に耐えうる機能を持つことを確認する。

⑥単層CNT透明導電膜の開発

タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池などに使用されているITOを代替できる透明導電膜を、単層CNTを用いて開発する。

(3) グラフェン基盤研究開発 [委託事業]

⑦グラフェン研究基盤開発

グラフェンの産業応用の可能性を適切に評価するため、大面積かつ単結晶のグラフェンを作製する技術を開発し、グラフェンの特性（電気抵抗、熱伝導、ガスバリア性等）を産業応用の観点で評価する。

技術研究組合 単層CNT融合新材料研究開発機構担当

- ・フレキシブルグラフェン透明導電膜フィルムの開発については、グラフェンの導電性向上のため合成用基材表面の最適化、より良いドーピング条件の探索等を実施する。
- ・高熱導電性多層グラフェン放熱材の開発については、熱伝導性向上をめざして原料の高分子フィルムの熱処理過程のさらなる最適化のため、昇温プロセスの精緻化に取り組む。
- ・グラフェン高品質化のための評価技術の開発については、プローブ顕微鏡による局所領域の結晶構造評価を行う。

中部大学、名古屋工業大学、神港精機担当

- ・ショウノウを活用した単結晶グラフェンの研究開発では、導入した成膜装置を用いて大面積単結晶グラフェンを効率よく作成する技術を開発する。高品質グラフェンの評価技術に関して、原子間力顕微鏡（AFM）とラマン分光により、結晶の状態および欠陥の評価を行うと共に、高感度なホール効果の測定によりキャリアの移動度と密度測定の評価技術を開発する。

5. 2 平成25年度事業規模

一般勘定（平成25年度通常予算額）	1105百万円（継続・委託）
一般勘定（平成25年度通常予算額）	290百万円（継続・助成率1/2）

事業規模については変動があり得る。

6. 実施方針の改訂履歴

- (1) 平成25年3月 制定

