

低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化
プロジェクト
(旧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)
(事後評価)分科会
資料7 事業原簿

「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロ
ジェクト（旧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）」

研究開発項目①-1～①-3

研究開発項目②-1-1

研究開発項目②-3-1～②-3-4

事業原簿

担当部	国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 電子・材料・ナノテクノロジー部
-----	--

—目次—

概 要	0-1
プロジェクト基本計画.....	0-9
ナノテクノロジー分野の技術ロードマップ	0-36
事前評価書(CNT)	0-38
パブリックコメント募集の結果 (CNT)	0-40
事前評価書(グラフェン).....	0-41
パブリックコメント募集の結果(グラフェン).....	0-45
プロジェクト用語集	0-47
I. 事業の位置付け・必要性について.....	1-1
1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性	1-1
1.1 NEDOが関与することの意義	1-1
1.2 実施の効果（費用対効果）	1-2
2. 事業の背景・目的・位置づけ	1-3
2.1 事業の背景	1-3
2.2 事業の位置づけ	1-3
II. 研究開発マネジメントについて.....	2-1
1. 事業の目標	2-1
2. 事業の計画内容	2-2
2.1 研究開発の内容.....	2-2
2.2 研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立	2-2
2.3 研究開発項目②-3-1 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発	2-10
2.4 研究開発項目②-3-2 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発	2-18
2.5 平成 25 年度以降の体制再編について.....	2-24
2.6 研究開発項目 2-3-3 グラフェン基盤研究開発.....	2-25
2.7 ナノ炭素材料の実用化技術開発.....	2-28
2.8 研究開発の実施体制.....	2-29
2.9 研究開発の運営管理.....	2-34
3. 情勢変化への対応	2-34
4. 評価に関する事項	2-35
4.1 技術推進委員会.....	2-35
4.2 中間評価.....	2-35
III. 研究開発成果について.....	3-1
1. 事業全体の成果	3-1
1.1 プロジェクトの概要	3-1

1.2	研究開発の目標	3-1
1.3	研究開発内容	3-1
1.4	各研究開発項目の課題内容	3-2
1.5	各研究開発項目の成果要約	3-3
1.6	プロジェクト成果の位置づけ	3-11
2.	研究開発項目ごとの成果	3-12
2.1	研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立	3-12
2.1.1	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	3-12
2.1.2	CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法のためのケーススタディの実施	3-104
2.2	研究開発項目②-3-1 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発	3-154
2.2.1	「単層CNTの形状制御技術の開発」	3-154
2.2.2	「金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術」	3-227
2.3	研究開発項目②-3-2 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発	3-279
2.3.1	「ポリマーに分散する技術の開発」	3-279
2.3.2	「銅及びその他金属材料中に分散する技術の開発」	3-367
2.3.3	「高分子材料溶液中に分散する技術の開発」	3-419
2.4	研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発	3-428
2.4.1	「フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発」	3-428
2.4.2	「高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発」	3-484
2.4.3	「グラフェン高品質化のための評価技術の開発」	3-517
2.4.4	「ショウノウを活用した単結晶グラフェンの研究開発」	3-535
2.5	研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発(助成事業)	3-567
2.5.1	①-1「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」	3-567
2.5.2	①-2「導電性高分子複合材料の開発」	3-568
2.5.3	①-3「単層CNT透明導電膜の開発」	3-572
IV.	実用化・事業化の見通しについて	4-1
1.	研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立	4-1
2.	研究開発項目②-3-1 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発	4-2
3.	研究開発項目②-3-2 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発	4-5
4.	研究開発項目②-3-3 グラフェン基礎研究開発	4-8
5.	技術普及活動	4-12
6.	研究開発項目①ナノ炭素材料の実用化技術開発	4-17
V.	成果資料	5-1
1.	研究開発項目②-1-1、②-3-1、②-3-2、②-3-3 (1) 技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構	5-1
1.1	誌上/学会発表	5-1
1.2	特許出願	5-69

1.3 受賞	5-72
1.4 プレス発表状況	5-73
1.5 その他の成果普及について	5-77
2. 研究開発項目②－3－3(2)中部大学、名古屋工業大学、神港精器	5-79
2.1 特許論文等リスト	5-79
3. 研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発	5-86
3.1 高熱伝導率単層 CNT 複合金属材料の応用研究開発	5-86
3.2 導電性高分子複合材料の開発	5-87
3.3 単層 CNT 透明導電膜の開発	5-91

概要

最終更新日

平成 27 年 8 月 13 日

プログラム (又は施策) 名	ナノテク・部材イノベーションプログラム		
プロジェクト名	低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト	プロジェクト番号	P10024
担当推進部 /担当者	電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 賀川 昌俊 (平成 27 年 9 月現在) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 榎田 毅彦 (平成 23 年 3 月～平成 25 年 2 月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 鍵谷 圭 (平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月)		
0. 事業の概要	<p>本プロジェクトの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っていないながら、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等のナノ炭素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、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行う。</p> <p>本プロジェクトの後半では、ナノ炭素材料(単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等)が新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、本プロジェクトは新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化を加速する。これにより我が国の炭素産業の活性化を目指す。また、実用化に通じる安全性、分散体評価技術を共通基盤技術として開発し、試料提供、技術移転等を通じて、実用化を目指す企業をサポートする。</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>本プロジェクトは平成 22 年度に経済産業省からの委託事業「低炭素社会を実現する超軽量・高強度融合材料開発プロジェクト」として開始し、平成 23 年度からはNEDO委託事業「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」として引き継がれ実施した。さらに、平成 26 年度からは、NEDO委託事業「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」とし、プロジェクト後半の事業を実施している。</p> <p>また、「2020 年 CO₂の 25%削減の達成に向けたグリーンイノベーションへの取り組み強化」の政府方針に従い、低炭素化社会を実現するという世界に通ずる社会的要請に応え、CNTと既存材料との複合研究を通じ、広く適応可能な超軽量・高強度・高機能材料等の研究開発を促進し、新産業立上げの実現を図る。</p>		
II. 研究開発マネジメントについて	<p>◎応用研究開発における目標(助成)</p> <p>単層CNTを用いた複合材料を市場に提供し、その評価を受ける。なお、プロジェクト終了時までまでに達成すべき最終目標の詳細は、下記研究開発項目①-1～①-3に示す。</p> <ul style="list-style-type: none"> ○研究開発項目①-1：高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発 <ul style="list-style-type: none"> ・金属と単層CNTの複合化により得られる高熱伝導率複合金属材料を用い、放熱部材に応用するための技術を開発。 ○研究開発項目①-2：導電性高分子複合材料の開発 <ul style="list-style-type: none"> ・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及びそれを用いたアプリケーションを開発。 ○研究開発項目①-3：単層CNT透明導電膜の開発 <ul style="list-style-type: none"> ・ITOを代替できる透明導電膜を、単層CNTを用いて開発。またこの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。 <p>◎基盤研究開発における目標(委託)</p> <p>平成 23 年度中に、研究開発目標の一部の特性あるいは機能を有する物質あるいは材料について、試用に供し得る段階まで作製し、企業、大学等の外部機関に対して試料を提供可能とするものとする。また平成 26 年度末までに単層CNTと既存材料とを複合化し、新規な材料を開発する上で必要な基盤技術(単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術、単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術)を確立する。さらに、CNTの産業応用を進めるため、ナノ材料簡易自主安全管理技術を確立する。なお、プロジェクト終了時までまでに達成すべき最終目標の詳細は、下記研究開発項目②-1-1、②-3-1～②-3-3に示す。</p> <ul style="list-style-type: none"> ○研究開発項目②-1-1：ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立 <ul style="list-style-type: none"> ・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。 ・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設定、手法確立。 ・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確立。 		
事業の目標			

事業の目標(つづき)

- ・CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全性評価手法確立。
- ・CNT等ナノ材料生産事業者の自主安全管理手法(一般手法)確立。
- ・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)報告書作成。
- ・国際的な機関(OECD、ISO等)の動向の把握と、研究開発成果のインプット。

○研究開発項目②-3-1: 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発

- ・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(面積当たり)のCNTが得られる合成技術を開発。
- ・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。
- ・デバイスとしての機能を発揮するのに十分な伝導性を有するCNTのeDIPS法による形状制御合成技術を開発。
- ・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糸の連続防止技術を達成。
- ・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。
- ・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。
- ・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確立。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。
- ・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な軽量な複合材料、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開発。

○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

- ・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200S/cm。
 - ・垂直方向の熱伝導率が20W/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、 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 以下の導電性を有し、かつ力学特性がマトリックスと同様な、導電性単層CNT・樹脂(ゴム)複合材料を開発。
 - ・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。
 - ・スーパーグロース法による単層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。
- ・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から15ppm/Kの高伝熱単層CNT・アルミニウム複合材料を開発。
- ・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 $10^7\text{A}/\text{cm}^2$ 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。
- ・補強効果を発揮するのに十分な量として少なくとも高分子系材料に対して濃度1から5%程度で単層CNTを紡糸に適する高分子系材料溶液中に分散する技術を開発する。

○研究開発項目②-3-3: グラフェン基盤研究開発

- ・層数を制御した上で、単結晶グラフェン相当の特性を有する5mm×5mmサイズの高品質グラフェンの作製技術。
- ・他の既存材料と比較検討した上で、グラフェン利用が有望な用途の抽出。

事業の計画内容	主な実施事項	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	
	①-1 高熱伝導率 単層 CNT 複合 金属材料の応 用研究開発						→
	①-2 導電性高分子 複合材料の 開発						→
	①-3 単層 CNT 透明導電膜の 開発						→
	②-1-1 ナノ材料 簡易自主安産 管理技術の開 発						→
	②-3-1 単層 CNT の形状・物 性等の制御・ 分離・評価技 術の開発						→
	②-3-2 単層 CNT を既存材料 中に均一に分 散する技術の開 発						→
	②-3-3 グラフェン 基盤技術開 発						→
開発予算 (会計・勘定別 に事業費の実 績額を記載) (単位：百万 円) 契約種類： ○をつける (委託 (○)) 助成 (○)) 共同研究 (負 担率 ())	会計・勘定	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	総額
	一般会計 (本予算/補正)	1,500/0	600 1,840 /	950/980	1,390/0		4,440 2,820 /
	特別会計					429	429
	加速予算 (成果普及費を含 む)					120	120
	総予算額	1,500	2,440	1,930	1,390	549	7,809
	(委託)	1,500	2,440	1,550	1,090	272	6,852
	(助成) : 助成率 1/2			380	300	277	957
開発体制	経産省担当原課		産業技術環境局 研究開発課、製造産業局 ファインセラミクス・ナノテクノロジー・材料戦略室				

情勢変化への対応	プロジェクトリーダー	<ul style="list-style-type: none"> ・プロジェクトリーダー：湯村 守雄（産業技術総合研究所） ・サブプロジェクトリーダー：本田 一匡（産業技術総合研究所） 島 賢治（産業技術総合研究所） 長谷川 雅孝（産業技術総合研究所） ・アドバイザー：飯島 澄男 	
	委託先（*委託先が管理法人の場合は参加企業数および参加企業名も記載）	<p>【研究開発項目①-1、①-2、①-3】</p> <p>助成先：東レ、日本ゼオン、住友精密工業、富士化学、東海ゴム工業（現：住友理工）、アルプス電気</p> <p>共同研究先：産業技術総合研究所、九州大学、信州大学、諏訪東京理科大学、ペクセルテクノロジーズ</p> <p>【研究開発項目②-1-1、②-3-1、②-3-2】</p> <p>委託先：技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構 CNT 事業部（東レ、帝人、日本ゼオン、住友精密工業、日本電気、産業技術総合研究所） 名古屋大学、九州大学</p> <p>共同研究先：北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所、産業医科大学、東京大学、岡山大学、大阪大学</p> <p>【研究開発項目②-3-3】</p> <p>委託先：技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部（東レ、大日本印刷、カネカ、尾池、産業技術総合研究所） 中部大学、名古屋工業大学、神港精機</p>	
		<p>平成 23 年 3 月の大震災被災により設備導入遅れ、開発遅れが発生し、平成 22 年度計画は平成 23 年度 6 月まで延期となった。</p> <p>震災による設備補修、インフラ補修などの業務が発生、また東京電力管内の電力事情から、研究開発項目②「単層CNTを既存材料中に均一分散する技術の開発」のうち、金属との複合化技術開発に用いる放電プラズマ焼結装置を産総研つくば事業所から大阪府立産業技術総合研究所に移設実施するなどにより、研究計画が数カ月遅れとなった。後半研究開発を促進し遅れをほとんど取り戻しているが、一部設備導入が遅れ次年度繰越しとなっている。</p> <p>平成 23 年度には、研究開発項目①-1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発、研究開発項目①-2 導電性複合材料の開発、研究開発項目①-3 単層CNT透明導電膜の開発に関する助成事業の公募、採択を実施し、本プロジェクトの応用研究開発の加速を図った。</p> <p>平成 24 年度には、研究開発項目⑦グラフェン基盤研究開発に関する委託事業の公募、採択を実施し、CNTと同じ炭素材料であるグラフェンの基盤研究開発の強化を図った。</p> <p>平成 25 年度には、ナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等）が新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、本プロジェクトは新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化の加速を図った。</p>	
	中間評価結果への対応	概ね、計画通り実施してよいとの評価。単層CNTの安全性の相対的な指標を求める簡便な in vitro 試験の開発を促進するため、in vitro 試験を評価方法として確立するためのバリデーション試験の位置づけで、動物実験を行った。	
評価に関する事項	事前評価	平成 22 年度実施 担当部 電子・材料・ナノテクノロジー部	
研究開発成果について	中間評価		平成 24 年度 中間評価実施
	事後評価		平成 27 年度 事後評価実施（終了した研究開発項目）

	<p>III. 研究開発成果について</p>	<p>本プロジェクト(前半)の研究開発項目における事後評価までの主な成果概要は以下の通りである。</p> <p>研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立 本プロジェクト(前半)の研究開発項目における事後評価までの主な成果概要は以下の通りである。</p> <p>研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立</p> <ul style="list-style-type: none"> ・数種類の単層CNTをケーススタディとして、高い再現性を持ち、細胞への影響が少ない迅速簡便な分散液調製手順を開発し、さらに広範且つ精確な液中計測技術による評価を並行して実施することで、開発手順の堅牢性と有害性評価適用への妥当性を検証した。(③-(a)-1) ・細胞(in vitro)試験を実施し、細胞培地中での単層CNTの物性パラメータによる有害性発現メカニズムに関する知見を得ると共に、評価軸として最適な生体エンドポイントを選定し、スーパーグロース法単層CNTの実施例を含む手順書(暫定版)にまとめ公表した。(③-(a)-1) ・CNTの作業環境計測における小型・簡便な計測器や炭素分析の有効性評価等を進め、各CNTに対する応答係数や適切な測定条件を得た。(③-(a)-2) ・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し、その管理手順を具体的に示すケーススタディ報告書を作成し公表した。(③-(b)) ・諸外国の規制動向を情報提供するウェブサイトを開設し、20本程度の記事を掲載した。(③-(c)) <p>研究開発項目②-3-1 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・eDIPS法による単層CNTの形状制御合成技術に関して、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。また、eDIPS法の直径範囲1~2nmにおいて分解能0.1nmで直径制御合成、結晶性を示すG/D比200以上を達成した。さらに平成22年度に導入した反応器容量として従来の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。(①-(a)-1) ・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。また、スーパーグロー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、直径制御1.3~3.0nm(分解能0.1nm)を達成した。(①-(a)-2) ・単層CNTの半導体型と金属型を分離する技術において、ゲルカラムクロマトグラフィー分離法で収率90%以上、純度(金属97%、半導体95%)、処理量2g/dayを達成した。また、プラスチックフィルム上CNTトランジスタのチャンネル部分に単層CNT薄膜を均一に塗布、印刷する技術も併せて開発した。(①-(c)) ・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、これらの点では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。(①-(d)-2)
--	------------------------	---

<p>Ⅲ. 研究開発成果について（つづき）</p>		<p>研究開発項目②-3-2 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・単層CNTの溶媒への分散技術において、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。(②-(a)) ・スーパーグロース法で合成した単層CNTと相性の良いフッ素ゴムを母材として、単層CNT複合材料を開発し、これまで報告されているCNT添加量と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。さらに、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2W/mK、面内方向で25W/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。(②-(b)) ・板状単層CNTに対して電界めっきを施すことにより、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90wt%）を開発した。(②-(c)) ・スーパーグロース法で合成される単層CNTの溶媒への分散挙動を明確にすると共に、複合材料を大量に製造可能な分散基盤技術を見出し、単層CNTとフッ素ゴムとの複合材料として導電率100S/cm以上を実現した。(②-(d)) ・放電プラズマ焼結法を用いて単層CNTとアルミニウムとの複合材料を製造し、最大840W/mKの高熱伝導性を実現した。(②-(e)) <p>研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発</p> <p>(1)フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・プラズマCVDによるグラフェン合成に関して、不純物取り込み抑制・低温合成による高品質化、合成用基材表面の最適化・前後処理の高度化などに取り組んだ。 ・透明導電フィルム開発においては、ドーピング・改質・複合化・転写技術の高度化、欠陥制御・高品質化処理などの技術開発に取り組んだ。これらにより、グラフェンのみの透過率93%以上・シート抵抗150Ω以下、5mm角で透明基材を含めた透過率88%以上・シート抵抗150Ω以下を達成した。 ・円筒型マンドレル法（マンドレル径12mm）によるフレキシビリティ評価試験で、シート抵抗の変化がないことを確認した。 ・大面積グラフェンフィルムの評価を行い、有望な応用先の検討を行った。 <p>(2)高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・超高温処理と昇温プロセスの改良、炭素化およびグラファイト化過程での皺発生を抑制する技術を開発し、多層グラフェンフィルム（厚さ：0.9、1.4、2.1μm）の面方向で2000W/m以上の熱伝導性を達成した。 ・周期加熱法ならびにレーザーフラッシュ法での測定結果を比較検証しながら精度の向上を図った。また厚さ方向の熱伝導度5~7W/mKを得た。面積については$2\times 2\text{cm}^2$以上を達成した。 ・1~3μmの多層グラフェンについてそのTIMとしての特性（熱抵抗特性）を評価した。 <p>(3)グラフェン高品質化のための評価技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分光エリプソメトリー法などの光学的手法により、光透過率とTEM断面観察で層数を見積もったグラフェン膜を評価した結果、酸化していないグラフェンの屈折率nと消衰係数kはHOPGの値と同じであることを明らかとした。 ・従来評価が困難であった多層グラフェン膜の熱伝導度の適切な評価法を確立した。レーザーラマン散乱スペクトル測定により、銅箔上のグラフェンの層数を簡便に非破壊で評価する手法を開発した。 ・プラズマCVDで合成したグラフェン膜の微細構造をプローブ顕微鏡により解析し、ドメインサイズが数nmから100nm程度であることを明らかにした。
---------------------------	--	--

<p>Ⅲ. 研究開発成果について（つづき）</p>		<p>(4) ショウノウを原料としたグラフェン作製技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・マイクロ波プラズマ装置の製作を行った。既存の装置に対して、大きな設計変更が必要な箇所は、レーザー光導入とショウノウ供給器の二つが挙げられる。レーザー光導入部については、既存装置ではプラズマ源のサイズがΦ300mmであったところをΦ125mmまで小型化し、プラズマ源から50mmの位置のステージの中心に、22.5°でレーザー光を導入することができた。ショウノウ供給器については、パージおよびキャリアガスを出来るだけショウノウチャンバーの下部へ導入し、チャンバー内ガスが攪拌されるように考慮した。 ・大気圧下で、ショウノウをゆっくり蒸発させることにより、ショウノウからCu箔上にサイズが80μmの大きい単結晶グラフェンを作製することに成功した。 ・レーザーを照射しない状態で無ドーブでシート抵抗1.3kΩ/sq（最良値0.47kΩ/sq）、光透過率92.5%が、ドーブによりシート抵抗0.46kΩ/sq、光透過率91.8%と向上し、平成25年度の目標（シート抵抗1kΩ/sq以下、光透過率90%以上）を達成した。 <p>研究開発項目①-1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高熱伝導率複合金属材料の実用化に供するための周辺技術を開発し、高熱伝導率単層CNT複合金属材料を用いたヒートシンク等の放熱部材を設計・試作した。またヒートシンクを製造するためのろう付け、溶接、表面処理技術の信頼性を評価し、周辺技術を確立した。 <p>研究開発項目①-2 導電性高分子複合材料の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・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した。 <p>1.5.2.3 研究開発項目①-3 単層CNT透明導電膜の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・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として開発した。また、本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た。
---------------------------	--	---

	投稿論文		「査読付き」136件、「その他」34件
	特許		「出願済」107件（うち国際出願 42件）
	その他の外部発表 (プレス発表等)		学会発表 460件、受賞 3件、プレス発表 11件
IV. 実用化、事業化の見通しについて			<p>安全性評価技術では、開発した成果をそれぞれ、安全性試験手順書、作業環境計測の手引き、自主安全管理のためのケーススタディ報告書としてウェブ上に公開し、学会や展示会などでの説明・配布、関連事業者・業界団体への説明、技術相談などを通して、普及活動を行った。</p> <p>革新的材料開発では、コストを含めた実用的な特性・性能の目途を付けるとともに、共同研究しているパートナー企業がある場合には、その実用化研究をそれぞれの目的とする用途に適したCNTを開発・試料提供することによってサポートし、それぞれの実用化を達成する。また、まだTASC内外に実用化検討を行う企業のない、産総研独自で行っている研究や、他のアカデミックな共同研究先との共同研究の場合には、それぞれの実用的性能までを一般に示すことによって、パートナー企業を開拓するとともに、試料提供も積極的に行って実用化に貢献する。以上の取り組みから、新規事業における助成事業の創出、助成事業のユーザー創出を行った。委託事業と平行して実施した助成事業でも、平成32年を事業化の目標にすえ、開発を行っている。また、多層グラフェンは用途開拓の結果、組合員企業により平成27年に事業化された。</p>
V. 基本計画に関する事項	作成時期		平成23年1月 作成
	変更履歴		<p>平成24年1月 改訂（研究開発項目④、⑤、⑥の改訂とそれに伴う改訂）</p> <p>平成24年3月 改訂（研究開発項目⑦の追加とそれに伴う改訂）</p> <p>平成25年1月 改訂（中間評価に伴う改訂）</p> <p>平成26年3月 改訂（研究開発の実施内容の変更及び根拠法変更に伴う改訂）</p>

(ナノテク・部材イノベーションプログラム)

「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」基本計画
電子・材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

① 政策的な重要性

カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン等のナノ炭素材料は、その発見、または、その後の研究の進展に日本の研究者が大きく貢献し、日本が世界トップレベルにある材料である。これら炭素材料は、非常に軽量であることから構造部材へ応用することで、高いエネルギー利用効率を期待することができる。また、電気や熱の伝導率が高く、放熱部材への応用や、導電性材料への応用で、省エネルギー効果を高めることも期待できる。資源に乏しい我が国では、無尽蔵ともいえる炭素を利用して、材料産業を活性化することが、国益に大きく貢献すると考えられる。

また、ナノ炭素材料は新しい材料であり、安全性に関する不安が、実用化を阻害する大きな要因となっている。安全性はナノ炭素材料の用途・部材ごとに大きく異なるため、企業が自社で開発している用途の安全性を自主的に評価・管理できることが望まれている。

② 我が国の状況

以下、各ナノ炭素材料の状況を説明する。

(1) 多層CNT

ナノ炭素材料のうち、特にカーボンナノチューブ（以下、「CNT」という。）は日本で発見され、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である。

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、国内においても年数百トンレベルで生産され、Liイオン電池電極導電補助材等への実用化が推進されているが、用途が期待されたほど広がらず、かつ低コストで販売される海外の多層CNT素材との価格競争にさらされており、販売が伸び悩んでいるのが現状である。このため、CNTの優れた性能を生かせる新しい用途の開拓が急務となっている。

また、新たな特性を有するCNTとして、近年、数層(2、3層)CNTが発表された。これらのCNTは分散性と電氣的な特性を比較的両立するのが容易であるとの観点から、にわかに着目を浴びている。

(2) 単層CNT

一方、単層CNTは、多層CNTに比べ、軽量、高強度で高い柔軟性、電気や熱の高伝導性、半導体特性等、多くの優れた特性を持つ。この単層CNTは、様々な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されている。また、単層CNTの工業的量产が間近になり、単層CNTの実用化に対する機運が非常に高まっている。日本は単層CNTの実用化研究において、世界に対して優位性を有しているが、単層CNTの用途をさらに拡大し、実用化を促進することが不可欠である。これまでNEDOは実用化促進のため、その複合材のサンプル提供を行っている。単層CNTの優れた特性はいくつかのサンプル提供先からも評価されつつある。また、比較的安価な多層CNTと特性に優れる単層CNTの複合化等の研究開発も必要とされている。

以上に示した最近の動きから判断するに、NEDOプロジェクトにおいても、単層CNTのみならず、多層CNTに関しても、助成事業での実用化研究を進め、多層CNT、単層CNTそれぞれの特徴を活かした応用先を見いだすことが急務となっている。また、これらCNTの既存材料中への分散状態を最適化するための、分散体評価技術は共通基盤技術であり、委託研究が必要と考えられる。

(3) グラフェン

グラフェンは、数年前から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。すでに、その基本的な産業応用の可能性が把握されつつあり、電子デバイスや熱伝導材など実用化に近い用途も現れている。

平成23年度から平成24年度に実施されたNEDOプロジェクト「革新的ナノカーボン材料先導研究開発」で行われた研究を実用化する活動も活性化しており、CNTと同様にさらに実用化を推進する必要があると考えられる。

(4) フラーレン

フラーレンはCNTやグラフェンに対して発見が早く、研究開発も長期間行われているが、産業応用はそれほど進んでいない。既存材料であるカ

ーボンブラックと比較して、コスト的な利点を見いだすことができなかったためである。しかしながら、近年、抗酸化剤や、有機半導体太陽電池への利用で、他の材料では実現できない特性を発揮することが明らかになり、注目されている。

NEDOでは、多層CNTに関するプロジェクトとして、「炭素系高機能材料技術開発プロジェクト」(平成10年度から平成14年度)の一部で、CNT合成技術、および合成されたCNTの評価技術を検討した。

一方で、特性面での利点が顕著と考えられた単層CNT合成技術に着目して実施された「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」(平成14年度から平成17年度)で、単層CNTの合成法であるスーパーグロース法とeDIPS法が確立され、現在の単層CNT実用化の糸口が開かれた。その後の「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」(平成18年度から平成22年度)では、スーパーグロース法の大量合成技術とキャパシタへの応用技術開発に取り組み、現在では、それぞれの技術で企業化の目途がたっている。

本プロジェクトでは、単層CNTの複合材料化に取り組み、助成事業とのシナジー効果を高めた運営を実施し、高熱伝導性金属複合材料、高熱伝導性・高導電性ゴム、透明導電膜等の複合材料の実用化を推進している。また、新材料としての安全性の懸念に答えるため、自主安全管理技術の確立を目指している。新しく研究開発が活性化してきたグラフェンに関しては、産業応用の可能性を見極めるための基盤研究を平成24年度から実施している。

③ 世界の取組状況

多層CNTに関しては、ドイツが平成21年から産学官連携によるCNT開発事業連合体「Inno.CNT」に取り組んでいる。Inno.CNTでは、軽量構造材料、電池等エネルギーへの応用、安全性評価を課題とし、研究開発を行っている。当該プロジェクトにドイツ連邦教育研究省(BMBF)は計4,000万ユーロ(55億円)を投入中であり、産業界は総額2億4,000万ユーロ(約328億円)の投資をしている。また、CNT関係の研究者は世界で数万人が活躍中であり、平成24年度は年間8,700本の論文が発表された。このうち、中国が4割以上で、すでに日本を上回っている。多層CNTの実用化に関しては、米国シーナノ社が、直径10nm帯のCNTを年間数百トン製造する設備を有し、電気製品、自動車への適用を進めている。同様に直径10nm程度の多層CNTを製

造しているベルギーのナノシル社も年間数百トンのCNTの製造設備を有しており、半導体トレイ用の導電性プラスチックへ応用されている。

グラフェンに関しては、イギリスが平成23年に5,000万ポンド(約84億円)を支出し、グラフェン・グローバル研究拠点を設立した。更に、平成24年には、グラフェンの実用化に2,150万ポンド(約36億円)の投資を行っている。EUは平成25年からグラフェン・フラッグシップを開始し、2.5年間で5,400万ユーロ(75億円)を支出、平成28年からは、HORIZON2020において、平成35年まで年間5,000万ユーロ(69億円)を支出する計画である。本プロジェクトには、スウェーデン・チャルマース大学、ノキア社、AMO社等が参加し、透明導電膜から、高速デバイスにわたる研究開発を進め、欧州におけるグラフェン産業の確立を図っている。また、同じく平成25年からFP7でGLADIATORプロジェクトを開始し、3.5年間で大面積グラフェン成膜技術の研究開発を行っている。韓国は国費(計170億円、平成25-平成30年)を投じてグラフェン技術の開発を行い、透明導電膜等の実用化をねらっている。

④ 本事業のねらい

本プロジェクトの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っていないながら、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等のナノ炭素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、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行う。

本プロジェクトの後半では、③で記載したようにナノ炭素材料(単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等)が新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、本プロジェクトは新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化を加速する。これにより我が国の炭素産業の活性化を目指す。

また、実用化に通じる安全性、分散体評価技術を共通基盤技術として開発し、試料提供、技術移転等を通じて、実用化を目指す企業をサポートする。

(2) 研究開発の目標

① アウトプット目標

本プロジェクトの前半では単層CNTと既存材料とを複合化し、新規な材料を開発する上で必要な基盤技術を確認する。さらに、CNTの産業応用を進めるため、ナノ材料簡易自主安全管理技術を確認する。また、事業化まで展開できる単層CNT複合材料、その製造技術、およびナノ材料簡易自主安全管理技術は、事業化希望者へ技術移管する。単層CNTを用いた複合材料を市場に提供し、その評価を受ける。グラフェンに関しては、大面積かつ単結晶の作製技術を開発し、他の既存材料と比較検討した上で、グラフェン利用が有望な用途を抽出する。

本プロジェクトの後半では、単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等ナノ炭素材料の現状を鑑み、助成事業によりナノ炭素材料の実用化を目指す。助成事業では、高耐熱複合部材等、ナノ炭素材料の早期実用化（試作（サンプル）出荷等）をめざす。応用基盤技術開発では、応用製品で利用できるように安全性に係わる技術を確認する。また、革新的材料の開発等为目标とし、サンプル提供を実施する。さらにその結果を研究開発自体へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とし、幅広い技術の用途開拓と実用化を図る。

研究開発の具体的な開発目標は、別紙の研究開発計画の通りとする。

② アウトカム目標達成に向けての取組

NEDOは、ナノ炭素材料の研究開発戦略と実用化の推進を検討するため、ナノ炭素材料に係る外部有識者からなる研究開発戦略検討委員会とユーザー企業等をメンバーとする実用化推進委員会を設置する。研究開発成果を各委員会に提供するとともに、研究開発戦略及び実用化推進について議論を深め、ナノ炭素材料の国際競争力強化に向けた戦略、実用化推進の活動計画、及びロードマップを策定する。これらの活動および追跡調査によって、早期の実用化を目指す。

③ アウトカム目標

ナノ炭素材料の実用化により、国内のナノ炭素材料メーカーおよび応用製品メーカーの国際競争力の底上げに貢献する。また、これによって、運輸部門、産業部門、民生部門等様々な分野でエネルギー利用効率向上を図る。パソコン用ヒートシンクや自動車用熱交換器の性能向上、自動車の軽量化、航空機の軽量化、風力発電ブレードの軽量化、太陽電池の普及を考慮すると、ナノ炭素材料、およびその応用製品の開発によりCO₂排出量の42.3万t/年(平成32年)、173.6万t/年(平成42年)削減が見込まれる。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために、研究開発項目を以下に改め、別紙の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。

【助成事業】

研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発（NEDO負担率1／2）

（平成23年度から平成26年度）

- ①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」
- ①-2 「導電性高分子複合材料の開発」
- ①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

（平成26年度から平成28年度）

実施内容として、ナノ炭素材料の実用化に資する技術開発を行う。具体的には、

- ①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」
- ①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」
- ①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」
- ①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」
- ①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」
- ①-9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」
- ①-10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」
- ①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発等」

を実施する。

【委託事業】

研究開発項目② ナノ炭素材料の応用基盤技術開発

本研究開発は、ナノ炭素材料の公共性の高い産業横断的な基盤技術である分散評価技術、安全性に係る技術、今後の産業に大きな影響を与える革新的応用材料を開発する研究開発に項目を絞り、実施する。

実施研究開発項目は

- ②-1 「ナノ炭素材料の安全性に係る技術開発」
- ②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」
- ②-3 「ナノ炭素材料の応用材料技術開発」

とする。実施期間はそれぞれ以下の通りとする。

(平成22年度から平成25年度)

- ②-3-1 「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」
- ②-3-2 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

(平成22年度から平成26年度)

- ②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

(平成24年度から平成26年度)

- ②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」

(平成26年度から平成28年度)

- ②-1-2 「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」
- ②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」
- ②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」
- ②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

安全性に関する研究開発項目として、単層CNTに特化した取り組みである簡易自主安全管理技術の確立と、多層CNT等のナノ炭素材料を包括した取り組みである、ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立を実施する。研究開発項目②-2で、複合材料中のナノ炭素材料分散体等の構造と機能を評価する技術を開発し、分散による機能発現のメカニズムを解明する。材料開発に関する研究開発項目は単層CNTの制御・分離・評価技術、分散技術およびグラフェン基盤技術開発と、ナノ炭素材料全体に広げた取り組みである研究開発項目②-3-4、②-3-5で革新的応用材料の開発、革新的薄膜形成技術の開発を行う。さらに、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とする。

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

NEDOが、単独、または複数の、本邦の企業、大学等の研究機関（原則として、国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業の

特別な研究開発能力、研究施設等の活用あるいは国際標準獲得の観点からの国外企業との連携が必要な場合はこの限りではない。) から公募によって研究開発実施者を選定する。一部は経済産業省が平成22年度に公募を行い、研究開発実施者を選定している。

研究開発項目①「ナノ炭素材料の実用化技術開発」は助成事業として実施する。具体的には平成23年度、平成26年度、平成27年度にNEDOが公募を行い、研究開発実施者を選定する。

研究開発項目②「ナノ炭素材料の応用基盤技術開発」は委託事業として実施する。研究開発実施者は平成26年度にNEDOが公募によって選定する。一部は経済産業省が平成22年度に公募を行い、研究開発実施者を選定している。また、NEDOが平成24年度に公募を行い、研究開発実施者を選定する。

なお、各実施者の研究開発資源を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOが選定した研究開発責任者(プロジェクトリーダー)を設置し、研究開発責任者の下で、各実施者がそれぞれの研究テーマについて研究開発を実施する。

(2) 研究開発の運営管理

NEDOは、研究開発全体の管理・執行に責任を負い、研究開発の進捗のほか、外部環境の変化等を適時に把握し、必要な対策を講じるものとする。運営管理にあたっては、効率的かつ効果的な方法を取り入れることとし、次に掲げる事項を実施する。

① 研究開発の進捗把握・管理

NEDOは、主としてプロジェクトリーダーを通して研究開発実施者と緊密に連携し、研究開発の進捗状況を把握する。助成事業に関しては、実用化に関する項目を実施計画書に記載させ、定期的なヒアリングを通して、進捗把握・管理に努める。また、外部有識者およびユーザー企業等で構成する研究開発戦略検討委員会と実用化推進委員会を組織し、定期的に評価を実施し、目標達成および実用化の見通しを常に把握することに努める。

② 技術分野における動向の把握・分析

NEDOは、プロジェクトで取り組む技術分野について、内外の技術開発動向、政策動向、市場動向等について調査し、技術の普及方策を分析、検討する。なお、調査等を効率的に実施する観点から委託事業として実施する。

3. 研究開発の実施期間

平成22年度から平成28年度までの7年間とする。

4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義、並びに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による研究開発の中間評価を平成24年度に行う。

平成26年度以降は、実用化へ向けたプロジェクトの拡張を行い、平成27年度に中間評価を行う。なお、研究開発項目①-1から①-3、及び研究開発項目②-1-1、②-3-1、②-3-2、②-3-3については、平成27年度に、事後評価として最終目標の評価を実施する。なお、評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

事業終了後の平成29年度に本事業の事後評価を行う。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

① 共通基盤技術に係る成果の普及

得られた研究成果のうち、共通基盤技術に係る研究開発成果については、NEDO、実施者とも普及に努めるものとする。

② 標準化施策等との連携

NEDO及び研究開発実施者は、プロジェクト終了後も得られた研究開発成果を標準化活動に役立てることとする。本研究開発において開発する安全性評価手法の提案及び評価データの提供に関して、国際的な機関（OECD、ISO等）の動向を的確に把握し、経済産業省の担当課などの活動に協力する。

③ 知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新

エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第 25 条の規定等に基づき、原則として、全て委託先に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状况、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト基本計画を見直す等の対応をおこなう。

(3) 根拠法

本プロジェクトは、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 1 号ニ、第 3 号に基づき実施する。

(4) その他

産業界が実施する研究開発との間で共同研究を行う等、密接な連携を図ることにより、円滑な技術移転を促進する。

6. 基本計画の改訂履歴

- (1) 平成 23 年 1 月、制定。
- (2) 平成 24 年 1 月、研究開発項目の改訂とそれに伴う改訂。
- (3) 平成 24 年 4 月、研究開発項目の追加に伴う改訂。
- (4) 平成 25 年 1 月、中間評価に伴う改訂
- (5) 平成 26 年 3 月、研究開発の実施内容の変更及び根拠法変更に伴う改訂。
- (6) 平成 27 年 3 月、研究開発の記載明確化に伴う改訂、及び研究開発強化を目的としたナノ炭素材料の実用化に資する最終目標の追加に伴う改訂

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「ナノ炭素材料の実用化技術開発」

1. 研究開発の必要性

ナノ炭素材料は軽量で、優れた導電性、伝熱性を持つ。その高い伝熱性を利用して、パソコン、サーバー用のヒートシンク、自動車等輸送機器の冷却装置やパワーエレクトロニクス機器の放熱板等に用いられる放熱部材の熱伝導率の向上が可能である。ナノ炭素材料の応用により、冷却に必要な動力の削減や自動車の軽量化等につながり、エネルギー消費の削減が進みにくい民生・運輸部門での省エネルギーを図ることができる。さらに、ゴムや樹脂等の既存の高分子材料に、ナノ炭素材料を複合化させることにより、従来の物性を保持しつつ、高い耐久性、電気伝導性、強度を有する材料となることが明らかになってきた。これらの複合材料は、低コスト、軽量で新機能を有するアプリケーションへと発展し、新たな製品勢力となり得る。

また、ナノ炭素材料の導電性を利用して、フラットパネルディスプレイやタッチパネル等で利用される透明導電膜へも応用が可能である。現在、透明導電膜としてレアメタルであるインジウムを使用したITO（酸化インジウムスズ）が広く用いられているが、新たな透明導電膜の開発が急務である。さらに、その軽量性から、次世代の導線材料として大きな期待が持たれている。ナノ炭素材料を用いた導線の実現は、我が国の産業成長に大きく寄与する。

ナノ炭素材料のうち半導体特性を有する材料は、電子移動度が極めて高いことから、インクに加工し、印刷技術を用いた、低コスト、フレキシブルトランジスタアレイ等の材料として大きな注目を浴びている。

さらに、ナノ炭素材料の大量分散技術、大量合成技術等の大量生産技術を開発することで、材料供給企業側からアプリケーション開発を促すことが可能となる。

2. 研究開発の具体的内容

(平成23年度選定テーマ)

①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

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。

①-2 「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。

①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

タッチパネル、電子ペーパー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。

(平成26年度選定テーマ)

①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

ナノ炭素材料と高分子材料を複合化し、従来にない高耐熱性、高熱伝導性を有し、かつ実用的な高分子複合部材を開発する。

①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

既存材料の強度を高めるため、ナノ炭素を複合化し実用に耐えうる特性を有することを確認する。

①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

ナノ炭素材料が持つ高電子移動度性を十分に発揮し、実用に供する半導体デバイスを開発する。

①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

金属導線を代替できる特性を有する軽量導線をナノ炭素材料を用いて開発する。

①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

ナノ炭素材料を用いて、高い導電性と柔軟性を合わせ持つフレキシブル薄膜を開発する。

①-9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」

ナノ炭素材料の電磁波反射特性、熱伝導性を利用し、実用性に優れた電磁波吸収部材を開発する。

①-10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」

ナノ炭素を二次電池等の電極へ適用することで、高いエネルギー密度、および長寿命等の特性を備えることを確認し、実用化に供する負極材等を開発する。

①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

上記ナノ炭素材料を利用したアプリケーションを実用化する場合に必要なナノ炭素材料を大量生産するための技術開発を行う。

3. 研究開発の最終目標

(平成23年度選定テーマの最終目標 (平成26年度))

①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

高熱伝導率複合金属材料の実用化に供するための周辺技術を開発し、高熱伝導率単層CNT複合金属材料を用いたヒートシンク等の放熱部材を設計・試作する。またヒートシンクを製造するためのろう付け、溶接、表面処理技術の信頼性を評価し、周辺技術を確立する。

①-2 「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。

①-3 「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として開発する。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。

(平成26年度選定テーマの最終目標 (平成28年度))

①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

ナノ炭素材料と高分子材料を複合化することで、高耐熱性、高熱伝導性を有する高分子複合部材を開発する。耐熱性、化学的耐久性、熱伝導率の各性能で従来製品を凌駕する特性を確認し、事業化の見通しを得る。

①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

既存材料の機械的強度を高めるため、ナノ炭素を用いた高強度複合材料を開発し、応用製品を考慮した状態で実用に耐えうる特性を有することを確認する。

①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

高電子移動度半導体デバイスを実現するため、半導体型CNTを商業的に利用可能な分離技術を開発し、装置の試作を行う。また、ナノ炭素材料が持つ高電子移動度性を十分に発揮する半導体デバイスを開発し、その効果を実証する。

①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

ナノ炭素材料を用いた軽量導線を開発し、強度、導電性の各性能面で金属導線を代替できる特性を有することを確認する。

①－８ 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

高い導電性と柔軟性を合わせ持つフレキシブル薄膜を、数種類のナノ炭素材料を用いて試作し、その特性を評価することで、それぞれに最適な作製技術を開発する。作製されたフレキシブル薄膜を評価し、フレキシブル薄膜に最適なナノ炭素材料を見出す。

①－９ 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」

原料となるナノ炭素材料の安定、連続生産技術を開発し、用いるナノ炭素材料の電磁波シールド性、熱伝導性を利用し、実用性に優れた電磁波吸収部材を開発する。また、試作品を評価し、実用化に供することを確認する。

①－１０ 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」

ナノ炭素を二次電池等の電極へ適用することで、高いエネルギー密度、および長寿命等の特性を備えることを確認し、実用化に供する負極材等を開発する。また、合わせて量産時に必要となる周辺技術に関しても、開発を行う。

①－１１ 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

上記ナノ炭素材料を利用したアプリケーションを実用化する場合に供給が必要となる、効率的な合成技術、および分散技術を開発する。また、その効果を評価することで、実用化に供することを確認する。

研究開発項目②「ナノ炭素材料の応用基盤技術開発」

研究開発項目②－１「ナノ炭素材料の安全性に係る技術開発」

1. 研究開発の必要性

ナノ材料は、その形状や粒径の小ささから、現時点で人に対し未知の影響を及ぼす可能性が否定できない。しかしながら、日本の最先端技術にとってナノ材料の存在は非常に重要であり、安全性を確保しつつ利用する必要がある。このため、事業者がナノ材料の有害性や排出・暴露量を自ら把握することが重要となる。しかし、現状ではこれらの評価にコストと時間がかかり、事業者が自らこれを評価することは困難である。

上記を踏まえ、本プロジェクトで部材開発を行うナノ炭素材料の簡便な自主安全管理支援技術、およびナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術を開発し、ナノ炭素材料の製造者、応用製品開発事業者が、自ら実施できるよう普及することを目的とする。

2. 研究開発の具体的内容

②－１－１ 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」(平成22年度～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

主に生産関連施設内における作業者の吸入ばく露に対する安全性についての評価手法を確立する。具体的には、動物実験に依存しない迅速で安価な有害性評価手法(簡易手法)を確立する。なお、動物実験との相関を踏まえ、信頼性の高い評価手法とする。

また、CNT等ナノ材料の実環境(製造から廃棄まで)における濃度計測手法を開発するとともに、材料の飛散特性からばく露の程度を簡便に予測できる手法の開発を行う。なお、CNT等ナノ材料を用いた複合材料についても考慮する。

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

(1)において構築したCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全性

評価手法に基づき、ナノ材料を取り扱う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、個別のナノ材料を対象にした安全管理例（ケーススタディ）を提示する。

②－１－２ 「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」（平成２６年度～平成２８年度）

CNT等ナノ炭素材料を用いた応用製品について簡便な排出・暴露評価を行い、データを蓄積する。また、作業環境における計測データと比較し、応用製品についての簡便な排出・暴露評価技術を確立する。また、応用製品に使用されるナノ炭素材料の安全評価に関して、動物実験よりも迅速な培養細胞実験による有害性評価手法（簡易手法）の構築について、動物実験によるデータ等の補完を行い、信頼性の高い安全性試験評価手法として普及を行う。さらに、データ検証した安全性評価手法に基づき、具体的なCNT等ナノ材料に適用した安全性管理に関する事例（ケーススタディ）報告書を作成する。評価手順やケーススタディを紹介する文書を発行することで技術指導や技術移転を行う。また、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の国際標準化に向けた取組みを経済産業省の担当課など日本の窓口機関と連携して行う。

3. 研究開発の目標

②－１－１ 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」（平成２２年度～平成２６年度）

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）における暴露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立する。

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）における暴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。

②-1-2 「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」 (平成26年度～平成28年度)

最終目標(平成28年度)

ナノ炭素材料、及びその応用製品の排出・暴露評価のデータ計測を行い、その評価技術を確立した上で、排出・暴露評価手引きとして策定し、普及を図る。また、応用製品に使用されるナノ炭素材料の有害性評価手法（培養試験を活用した簡易手法）のために最低限必要な試験項目や試験系を設定した上で、動物試験によるデータ補完も含めた自主安全性評価手順として、ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書を策定し、普及を図る。これらの安全性評価手法等に基づき、具体的なナノ材料に適用した安全管理例（ケーススタディ）報告書を作成する。

安全性試験総合手順書、排出・暴露評価手引き、安全管理例（ケーススタディ）報告書を活用して技術普及を行う。また、国際的な機関（OECD、ISO等）の動向を的確に把握し、国際標準化へ向けた取組

みを行っている経済産業省の担当課など日本の窓口機関と連携し、データ提供等を行う。

研究開発項目②ー２「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」（平成２６年度～平成２８年度）

１．研究開発の必要性

単層CNT、多層CNTは分散させ、樹脂・ゴム、高分子系材料、金属などの既存材料と複合材料とすることで、既存材料の電気・熱・力学特性等を大幅に向上させ、放熱用高熱伝導材料、超高強度炭素繊維プリプレグ、高耐熱性ナノ炭素複合材料、透明導電性フィルムなどとしての実用化が期待される。また、ナノ炭素分散液を塗布して製造するナノ炭素薄膜は、スーパーキャパシタや電池などのエネルギーデバイス等への応用が研究されている。また単層CNTは、優れた半導体特性を示すため、薄膜トランジスタへの応用が期待されている。

本研究開発の目的は上記状況を踏まえ、ナノ炭素材料の分散液等の定量的な評価技術を開発する。これにより、ナノ炭素材料の分散状態に関する知見を与え、用途開発企業による実用化を加速することができる。さらに、分散能が高く高機能なナノ炭素材料の構造を明らかにするため、ナノ炭素材料を合成し、分散されたナノ炭素材料を溶媒、樹脂・ゴム、金属等の既存物質と複合化することで、機能発現のメカニズムを解明して高機能複合材料の開発指針を策定する。さらには、従来と比較して、飛躍的に特性を向上し、将来大きな市場を目指せる複合材料を創出する。開発された新規複合材料等のナノ炭素用途、分散手法、分散液評価技術、複合材料中のナノ炭素分散体を評価する技術は、用途開発企業等に提供可能とする。

２．研究開発の具体的内容

複合材料中のCNT等のナノ炭素分散体の構造と機能を評価する技術を開発する。また、分散体の構造を応用面から評価するため、分散による機能付与のメカニズムを解明する。

３．研究開発の目標

最終目標（平成２８年度）

ナノ炭素材料の分散液等分散体の評価技術として、溶液中のナノ炭素分

散体のサイズ・分布、バンドル間隔、解れ等を定量的に示す指標を開発し、ナノ炭素に対して、それぞれに最適な分散体を開発する指針を策定する。分散手法や分散液等分散体の評価技術は、企業、大学等の外部機関に対して、マニュアル化して提供する。

分散液等分散体の評価技術では、各CNT分散サイズ・分布を400 nm～1 mmの範囲で解析し、バンドル間距離を最小0.01 μ mの空間精度で、またと電位を0.5 mVの精度での評価技術を開発する。

また、ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10 μ mの空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する。用途開発企業の複合材料に対し、開発された評価手法を適応することで、高機能化への開発指針を策定する。

研究開発項目②－３ 「ナノ炭素材料の応用材料技術開発」

1. 研究開発の必要性

単層CNT、多層CNT、半導体/金属CNT、グラフェン、フラーレン等のナノ炭素は無欠陥状態では、鋼の20倍の強度、アルミの半分の重さ、銅の10倍の熱伝導、銅の1000倍電気を流しやすく、半導体となる等、多くの優れた特性を有しており、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される。

しかし、既存の工業的量产手法では、製造時にナノ炭素中に欠陥が多数に混入し、実際に得られるナノ炭素材料の特性は上記特性より桁違いに低い。そのため活性炭、炭素繊維、黒鉛などの従来材料と特性で十分に差別化することができず、ナノ炭素素材の用途が、期待されているほど広がらない大きな要因となっている。

本研究開発は上記状況を踏まえ、従来と比較して、飛躍的に特性が向上し、将来大きな市場を目指せる革新的応用材料技術を開発する。

2. 研究開発の具体的内容

②－３－１ 「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」 (平成22年度～平成25年度)

単層CNTの形状には大きく分けて直径、長さ、比表面積、結晶性（構造欠陥量）、純度、配向性、集積状態等の開発要素がある。さらには、合成された単層CNTは集積状態により、分散性等の加工性も大きく異なる。本研究ではこれらの要素について単層CNTを形状制御合成する技術と、合成された単層CNTを産業応用へと導く鍵となる連続合成技術を開発する。直径・長さ・欠陥量等が制御された単層CNTの合成技術を開発し、さらに集積状態（集合体）を制御する技術を開発する。また、単層CNTの形状、集積状態と電気・熱・力学・分散性等の物理化学特性の関係を明らかにする。これらにより、用途に最適な物性を有する単層CNTを用いた用途開発と実用化を実現する。

金属型及び半導体型が混在した単層CNT生成物から、金属型及び半導体型それぞれを効率的に、かつ物性に影響を与えることなく、高い収率で分離するための技術を開発する。また単層CNTの純度（単層CNTと不純物との比）や金属型及び半導体型の分離純度を、迅速に評価する手法や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。

②-3-2 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」
(平成22年度～平成25年度)

(1) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

高分子系材料に、熱伝導性、導電性等の新規な特性、機能を付与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。

(2) 金属中に分散する技術の開発

アルミニウム、銅等の金属系材料に、熱伝導性や強度等の物性、機能が向上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。

(3) 高分子系材料に分散する技術の開発

高分子系材料を溶解した紡糸用原料液中に単層CNTを分散する技術を開発し、補強効果を発現するのに十分な量の単層CNTを見極める。

②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」(平成24年度～平成26年度)

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。

②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」(平成26年度～平成28年度)

超高強度炭素繊維プリプレグ、ナノ炭素銅線材・配線等に使用することができ、工業的に量産可能で、大きな市場が目指せるナノ炭素材料の分散液等の革新的応用材料を開発する。また、研究開発成果については、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とする。

③-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」(平成26年度～平成28年度)

ナノ炭素材料の高品質で工業的な薄膜等の革新的形成技術の開発を行う。産業化の応用先として、タッチパネル、電磁波遮蔽、放熱材、有機EL、トランジスタなどに向けた、原子層ナノ炭素材料フィルムの熱やプラズマを利用する気相化学蒸着(CVD)法、塗布法、および高分子

焼成法等による超大面積薄膜形成技術などの革新的薄膜形成技術を開発する。また、研究開発成果については、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とする。

3. 研究開発の目標

②-3-1 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発（平成22年度～平成25年度）

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、具体的な達成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1.0～3.0 nmでかつ制御分解能が0.2 nm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1.0～2.0 nm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0.3 nm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1 mm以下（信頼度70%）の長さ制御を達成する。
- ・ 表面積：比表面積1000 m²/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500 ppm以下。
- ・ 配向性：配向係数（無配向0、完全配向1）を、0.2から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0.02 g/cm³から0.06 g/cm³で精度が0.01 g/cm³の単層CNT集積状態を持つ試料の作製。
- ・ 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、1 g/日以上処理能力で分離できる技術を確認する。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開発する。

最終目標（平成25年度）

単層CNTの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。

- ・ 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(面積当たり)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伝導性を有するCNTのeDIPS法による形状制御合成技術を開発する。
- ・ 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糸の連続防止技術を達成する。
- ・ 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。
- ・ 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確立する。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。

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開発する。

②-3-2 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」(平成22年度～平成25年度)

中間目標(平成24年度)

(1) 溶媒中に分散する技術の開発

単層CNTのラマン分光法で評価した単層CNTの結晶性(G/D比)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

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立する。

(3) 板状単層CNT複合材料の開発

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。

- ・ 30重量%以上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、配向する技術を確立する。

(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。

最終目標（平成25年度）

(1) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

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、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の導電性を有し、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

- ・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 から 15 ppm/K の高伝熱単層CNT・アルミニウム複合材料を開発する。
- ・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。

(3) 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十分な量として少なくとも高分子系材料に対して濃度1から5%程度で単層CNTを紡糸に適する高分子系材料溶液中に分散する技術を開発する。

②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」

中間目標（平成25年度）

- ・将来的に大量生産に適する最適な材料や合成法を検討するとともに、数層程度の層数を制御した上で、 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ サイズの高品質グラフェンの作製技術を開発する。
- ・上記の技術で作製したグラフェンについて、既存材料との比較を踏まえて、高性能フレキシブルグラフェン透明導電膜および高熱伝導性多層グラフェン放熱材等の用途への実用化を目指して、それらのスペックに見合うグラフェンの性能の向上を図る。

最終目標（平成26年度）

- ・開発した高品質グラフェンの作製技術を用いて、サンプル評価可能な実用サイズの大面積グラフェン透明導電膜を作製する。

②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

最終目標(平成28年度)

工業的に量産が可能で、大きな市場が目指せる革新的応用材料として、次の項目等を開発する。(1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4Nm以上を達成する。(2) 350℃の耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450℃の耐熱性を有するナノ炭素樹脂応用材料を開発する。その生産能力は5kg/h以上とする。(3) 100℃以下の温度で、既存の銅配線と同等以上の導電性・許容電流密度・熱伝導性を有し、30%軽量なナノ炭素銅線材と配線を開発する。また、これまで両立が難しかった長尺、高品質を特徴とした、長さ500μm以上、G/D比が50以上のCNT集合体を合成し、導線等応用技術へ適用可能であることを確認する。

また、研究開発成果については、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とする。

②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

最終目標(平成28年度)

ナノ炭素材料の高品質で工業的な大面積薄膜形成技術開発等を行う。グラフェン等のナノ炭素材料の気相化学蒸着(CVD)法、塗布法、高分子焼成法等による工業的な薄膜形成技術の開発を行い、大面積ナノ炭素材料薄膜を企業、大学等の外部機関に対してサンプル提供可能とする。また、ナノ炭素材料の低欠陥化技術を開発し、グラフェンの導電率10,000S/cm以下等を実現し、グラフェン薄膜の高品質化を図る。タッチパネル、電磁波遮蔽、有機EL、トランジスタ等の用途に向けた要求仕様を満たすナノ炭素材料薄膜の大面積薄膜形成技術としてロールツーロールの薄膜形成、および転写法によるA4サイズ100枚/時間相当の工業的量産基盤技術等を開発する。さらに、大面積化が可能な手法で合成するグラフェンで、デバイス等へ適用する際に、他の材料に対し有意な差となるキャリア移動度20,000cm²/Vsを実現する基礎技術を確立する。

また、研究開発成果については、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とする。

カーボンナノチューブ (CNT) (ナノマテリアル)

技術解説

カーボンナノチューブ(CNT)は、1991年飯島澄男氏(当時NEC研究所)によって発見された、炭素原子の6員環ネットワークにより形成される直径1~100nm程度の構造が形成された物質で、高い軽量性(アルミニウムワムの約半分重量)、高機械強度(鉄鋼の約20倍の強度)、高弾性力、高電流密度耐性(銅の100倍以上)、高熱伝導性(銅の5倍以上)などの特性を持ち、構造材や配線材料、センサーやアクチュエータ部品などへの用途が期待されている。

また、CNTはその直径と螺旋度(カイラリティ)によって導電性が異なる。単層CNTはその巻き方によって大きく、アームチューブ型、ジグザグ型、カイラル(螺旋)型に分類される。アームチューブ型は導体、ジグザグ型とカイラル型はその構造によって導体にも半導体にもなるため、トランジスタのチャネルなどへの用途も考えられている。

CNTの代表的な作り方(合成法)には、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学的気相成長法の3つがある。

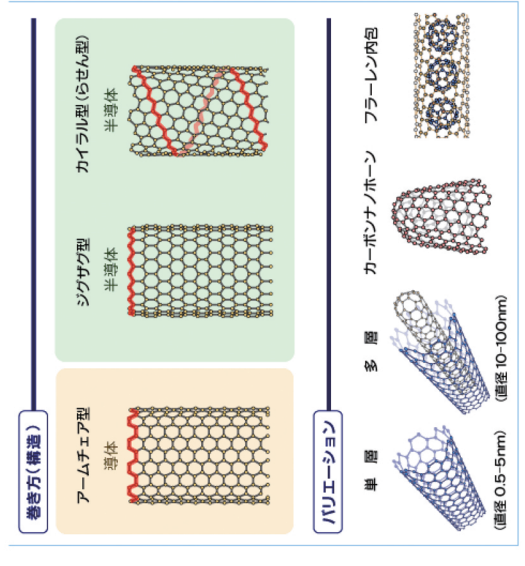
・アーク放電法:
2本の炭素電極に高電圧をかけアーク放電し、陰極側に堆積物中に多層CNTを生成する。効率はまだ良くないが、多層CNTの製造に適している。

・レーザー蒸発法:
触媒を混ぜた炭素に強いレーザー光をあてると、酸化した炭素と触媒が反応し単層CNTが得られる。効率はまだ良くないが純度の高い単層CNTが得られる。

・化学的気相成長法:
炭素を含むガスと金属触媒を高温状態で化学反応させ、CNTを生成する。大量生産や向きを揃えることに向いている。CNTを単体で生成する気相流動法の場合はCNTの質はあまり高くない。

実用化の例

- ・ 走査型原子顕微鏡の片持ち梁の突起先端部: 長寿命化、高解像度化
- ・ Liイオン2次電池電極の添加剤: 電池の長寿命化
- ・ テナシラケットのフレーム・シャフト素材: 反発力の向上



研究開発課題

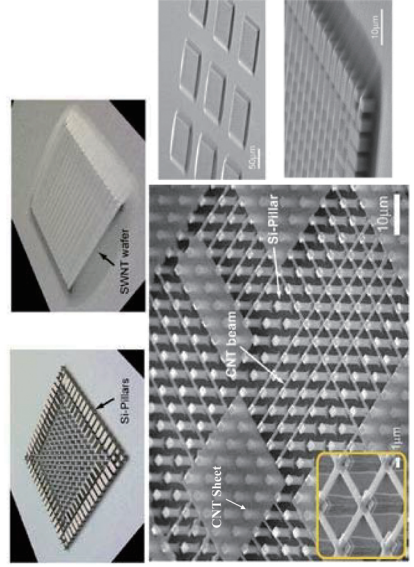
- (1) 量産化・低価格化
収率・成長効率の向上による量産化、低価格化が課題である。高効率な生成法としては、(独)産業技術総合研究所で開発されたスパーグラス法などがある。また、大手企業、ベンチャー企業が独自の技術をベースにした量産体制を整えている。
- (2) 用途に耐える品質制御
高純度化、高結晶性化などにより用途に耐えうるCNT材料の開発が課題である。スパーグラス法による高純度のCNTの生成、化学的気相成長法時にホウ素を添加することにより高い電気伝導度のCNT生成方法(独)物質・材料研究機構が開発されている。
- (3) 構造制御
分散化、位置、カイラリティ、伝導性などの特性制御技術の課題が考えられている。界面活性剤によるナノチューブの孤立化(複雑化低減)、DNAラッピング等の分散化技術の開発、バンド間差光測定によるCNT構造同定、単一カイラリティの分離合成などの研究開発が行われている。
- (4) 加工技術の開発
各種デバイス部品に応じた加工技術の開発が課題である。現在、ナノ粒子触媒を使用したCNT配線化技術、インクジェット技術を用いたCNT塗布加工、CNTウエハへのリソグラフィー技術を用いた微細加工などの研究開発が行われている。
- (5) 安全性評価
CNTの評価手法の確立、関連技術の標準化等が課題として考えられている。

当面は量産化、低コスト化が課題となる。将来的には、収量・品質、構造を同時に制御できるとが目標とされている。

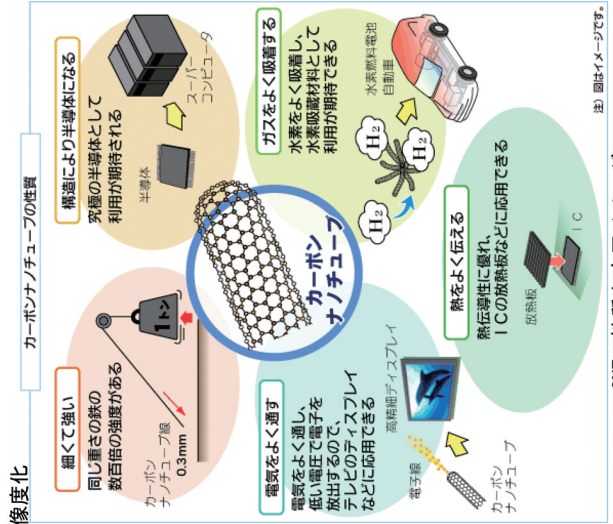
我が国の競争力

CNTは日本で発見されたが、近年まで国外で研究開発がすすんでいた。最近では、分離・精製や製造技術の開発など、材料開発の分野を中心に日本が世界に先行している。

【参考: 平成18年度特許出願動向調査報告書(特許庁)】



Siピラー上のCNTピーム(針)の加工
(出典: (独)産業技術総合研究所)



CNTの性質と応用イメージ
(出典: NEDOホームページ)

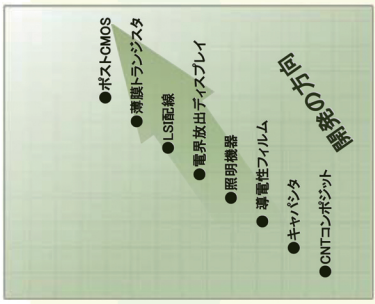
ナノテク/ロジエ分野の技術ロードマップ (2/4)

カーボンナノチューブ (CNT) (ナノマテリアル)

研究開発シナリオ

研究開発シナリオ	2010	2015	2020	2030	2050
(1) 量産化・低価格化	● 高速・高収量製造技術の開発	● 品質・量産化の両立	● 構造、品質・量産化を同時に制御	● 構造、品質・量産化を同時に制御	● 構造、品質・量産化を同時に制御
(2) 用途に耐える品質制御	● 形状および形状分布の最適化 ● 高純度化	● 分散化・独立化-脱バンドル ● 位置の制御 ● 方向の制御 ● 本数の制御 ● 直径の制御	● 高結晶化 ● 高伝導カーボンナノチューブ	● チャナール高密度化 ● 多層化	● チャナール高密度化 ● 多層化
(3) 構造制御	● 分散化・独立化-脱バンドル ● 位置の制御 ● 方向の制御 ● 本数の制御 ● 直径の制御	● カイラリテイ制御 ● 伝導性制御	● 配向制御	● ナノコンポジット化 ● ナノレベルでの加工・欠陥制御	● ナノコンポジット化 ● ナノレベルでの加工・欠陥制御
(4) 加工技術の開発	● CNT分散化	● ナノ粒子触媒を使用したCNT配線化技術開発 ● 表面化学修飾技術 ● CNT多数本並列化	● ナノ粒子触媒を使用したCNT配線化技術開発 ● 半導体加工とナノチューブの融合 ● ナノレベルでの加工・欠陥制御	● カーボンLSI技術の開発	● カーボンLSI技術の開発
(5) 安全性評価	● CNT分散化	● CNT多数本並列化	● ナノレベルでの加工・欠陥制御	● ナノレベルでの加工・欠陥制御	● ナノレベルでの加工・欠陥制御

● : 実現時期を示す



評価手法の開発
CNT関連技術の標準化

IT・情報通信

IT・情報通信	2010	2015	2020	2030	2050
● 大規模伝導性コンポーネントの添加により高電導性の樹脂を実現	● 大規模伝導性コンポーネントの添加により高電導性の樹脂を実現	● 照明機器 CNTを電界放出源に利用したディスプレイ。低コスト、高輝度、長寿命を実現	● 電界放出ディスプレイ CNTを電界放出源に利用したディスプレイ。低コスト、高輝度、長寿命を実現	● 薄膜トランジスタ トランジスタの素子にCNTを利用し、フレキシブルなシート状のトランジスタを実現	● 薄膜トランジスタ トランジスタの素子にCNTを利用し、フレキシブルなシート状のトランジスタを実現
● 導電性フィルム CNTの添加により高電導性の樹脂を実現	● 導電性フィルム CNTの添加により高電導性の樹脂を実現	● LSI配線 CNTをLSIの配線材料として用いることにより、高電流密度耐性を実現し、LSI微細化に伴う電流密度の増加に対応。	● 自動車、飛行機等の構造材 構造材に用いることにより、軽量、高強度化を実現	● ロボット部材 (人工筋肉、センサー) CNTの高伝導性、高機械強度を利用した人工筋肉やセンサーの実現	● ロボット部材 (人工筋肉、センサー) CNTの高伝導性、高機械強度を利用した人工筋肉やセンサーの実現
● キャパシタ CNTを用いて高出力かつ高エネルギー密度化を実現	● キャパシタ CNTを用いて高出力かつ高エネルギー密度化を実現	● Liイオン電池 (電極材料) 電極材として用い、パワーを増大	● 防護服・防火服 繊維材料にCNTを利用し、防護性、防火性を実現	● 宇宙エレベータ CNT繊維を用いた超軽量、超高強度な構造材の実現により、宇宙空間と地上をつなぐエレベータの実現し、宇宙への輸送コストを大幅に減少	● 宇宙エレベータ CNT繊維を用いた超軽量、超高強度な構造材の実現により、宇宙空間と地上をつなぐエレベータの実現し、宇宙への輸送コストを大幅に減少

ライフサイエンス

ライフサイエンス	2010	2015	2020	2030	2050
● Liイオン電池 電極の添加剤への使用により高寿命化を実現	● Liイオン電池 電極の添加剤への使用により高寿命化を実現	● 燃料電池用電極触媒 触媒を高効率し、高出力の燃料電池を実現	● 燃料電池用電極触媒 触媒を高効率し、高出力の燃料電池を実現	● ドラッグデリバリーシステム CNTの高伝導性を利用し、高感度なバイオセンサーの実現	● ドラッグデリバリーシステム CNTの高伝導性を利用し、高感度なバイオセンサーの実現
● スポーツ用品 CNTの分散配合により高強度化を実現	● スポーツ用品 CNTの分散配合により高強度化を実現	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる
● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる

実用化シナリオ

実用化シナリオ	2010	2015	2020	2030	2050
● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる	● 走査型プローブ顕微鏡 CNTの機械的強度の利点を活用し、プローブ探針に用いる

事前評価書（案）

	作成日
	平成 22 年 1 2 月 9 日
1. 事業名称 (コード番号)	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 (P10024)
2. 推進部署名	電子・材料・ナノテクノロジー部
3. 事業概要	<p>(1) 概要：</p> <p>日本で発見されたカーボンナノチューブ（CNT）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。</p> <p>CNTは、その構造から多層CNT、単層CNTに大別されるが、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。</p> <p>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に的を絞り、以下の研究開発を行う。</p> <p>①基盤研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発 ・単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発 ・ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立 <p>②応用研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高熱伝導率単層CNT複合金属材料の開発 ・導電性樹脂複合材料の開発 ・単層CNT透明導電膜の開発 <p>(2) 事業規模：総事業費 75 億円（未定）</p> <p>(3) 事業期間：平成 22 年度～26 年度（5 年間）</p>
4. 評価の検討状況	<p>(1) 事業の位置付け・必要性</p> <p>グリーン・イノベーション実現のためには、軽量・高強度、低電気抵抗、高熱伝導等の高機能材料の開発が不可欠である。CNTは、日本で発見された高機能材料であるが、とくに単層CNTは、軽量・高強度かつ高い柔軟性も併せ持ち、電気・熱伝導性が高い等の優れた特性を有するため、イノベーションと高付加価値をもたらす材料として期待されている。</p> <p>世界各国の研究開発競争が進んでおり、世界に先駆けた我が国のCNT研究成果を生かし、素材・部材開発における国際的な産業競争力を維持・向上させるとともに、新たな成長産業の創出による経済成長に貢献する上で、国・NEDOが実施する必要がある。</p> <p>(2) 研究開発目標の妥当性</p> <p><目標></p> <p>基盤研究開発では、単層CNTと既存材料とを複合化し、新規な材料を開発する上で必要な基盤技術（単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術、単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術）の確立と、CNTの産業応用を進めるためのナノ材料簡易自主安全管理技術の確立を目標とする。</p> <p>また、応用研究開発では、単層CNTを用いた複合材料を市場に提供し、その評価を受けることを目標とする。</p> <p><妥当性></p>

「単層CNTの形状、物性等を制御・分離・評価する技術」、「複合材料とするための単層CNTを既存材料中に均一に分散させる技術」及び「ナノ材料簡易自主安全管理するための技術」は、単層CNTを用いた複合材料を開発し、市場に出していく上で不可欠なものであり、基盤研究開発の目標として妥当と判断する。

さらに、基盤研究にとどまらず、具体的な出口を想定した応用研究開発を行うことも適当と判断できる。

なお、これらの目標については、今後も委員会ならびに有識者ヒアリング等で聴取した意見を適切に反映させる。

(3) 研究開発マネジメント

基盤研究開発は、産学官連携による実施体制を構築して委託で実施する。

応用研究開発は、基盤研究開発の成果を応用し実用化を進める実施者を公募によって選定し、助成する。公募は平成23年度以降の適切な時期に公募を行う。また、それ以前に応用研究開発の内容及び目標については、基盤研究開発の進捗等も踏まえ、実施者の公募までに弾力的に見直しを行う。

必要に応じて、外部有識者の意見を求め、その結果を踏まえて事業全体の予算配分や計画について見直しを行い、適切な管理運営に努める。さらに別途定められた技術評価に係る指針、および技術評価実施要領に基づき、技術的、および産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義、将来の産業への波及効果等について、中間評価、事後評価を実施する。

(4) 研究開発成果

単層CNTを既存の素材と複合させることにより、従来にはない新機能材料を開発することができると様々な産業で期待されている。特に放熱部材や導電性高分子材料では、単層CNTによる新規複合材料の開発に対する期待が高い。

産業界における単層CNTを用いた新機能材料の開発を促進するためには、一定品質の単層CNT供給のための「CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術」、単層CNTと既存材料の複合化を進める「CNT均一分散技術」、ナノ材料簡易自主安全管理技術等が必要であり、本プロジェクトの成果は、単層CNTを用いた複合材料を様々な産業で応用する基盤となる。

これを基に開発される新複合材料は、様々な分野で、省エネルギー効果等の付加価値を生み、産業競争力創出にも資することが期待できる。

(5) 実用化・事業化の見通し

平成23年度中に、研究開発目標の一部の特性あるいは機能を有する物質あるいは材料について、試用に供し得る段階まで作製し、企業、大学等の外部機関に対して試料を提供可能とする計画である。別途実施者を公募する応用研究開発に留まらず、各方面で実用化開発が展開されることが期待される。

また、基盤研究開発で開発する単層CNTを適切に扱うための技術は、応用研究開発の成果の市場導入を支えると考えられる。

(6) その他特記事項

特になし。

5. 総合評価

本プロジェクトは、産学官連携により共通基盤的な研究開発を行う基盤研究開発と応用技術を探求する応用研究開発を組み合わせ、単層CNTを用いた新たな複合材料の早期の実用化を目指すものであり、NEDOが実施する事業として適切であると判断する。

「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基本計画（案）」に対する

パブリックコメント募集の結果について

平成23年1月11日

NEDO

電子・材料・ナノテクノロジー部

NEDO POST 3において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました。結果をご報告いたします。
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございます。

1. パブリックコメント募集期間

平成22年12月10日～平成22年12月16日

2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>

計0件

事前評価書

		作成日	平成24年2月18日
1. プロジェクト名	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. 推進部署名	電子・材料・ナノテクノロジー部		
3. プロジェクト概要（予定）			
(1) 概要			
1) 背景			
<p>我が国ではカーボンナノチューブの合成と実用化の研究開発に産学官が連携して取り組んできており、研究開発のポテンシャルや産業競争力は、世界的にもトップレベルに位置づけられている。本プロジェクトは、優れた特性を有するとされていた単層CNTに着目し、それをを用いた複合材料の開発を進めている。</p> <p>他方、CNTと同じナノカーボン材料であるグラフェンは、2004年のノーベル賞受賞以降注目を集め、世界中で急速に研究、開発が進んでいる新素材であり、単層CNT同様、従来の素材と桁違いの特性を有することから、様々な材料、デバイスへの応用が期待されている。韓国、中国、英国などでも、グラフェンの基礎研究が推進されてきている。</p> <p>こうした研究開発の進展により得られる新材料、新技術の可能性を見極めることは本プロジェクトの効率的かつ効果的な推進に必要である。</p>			
2) 目的			
<p>先行する単層CNT複合材料は引き続き進めつつ、グラフェンの基盤的研究開発を新たに追加、実施することで、単層CNT及びグラフェンの特性を生かした応用分野を見極めることを目的とする。</p>			
3) 実施内容			
<p>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の一部として、新たに研究開発項目「グラフェン基盤研究開発」を追加、実施する。</p>			
(2) 規模			
<p>新たに追加するグラフェン基盤研究開発の総事業費（一般） 3億円／年（委託）</p>			

(3) 期間

現行の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の一部として実施する。期間は同プロジェクトの実施期間と同様平成26年度までとする。

4. 評価内容

(1) プロジェクトの位置付け・必要性について

1) NEDOプロジェクトとしての妥当性

我が国ではカーボンナノチューブの合成と実用化の研究開発に産学官が連携して取り組んできており、研究開発のポテンシャルや産業競争力は、世界的にもトップレベルに位置づけられている。本プロジェクトは、優れた特性を有するとされていた単層CNTに着目し、それをを用いた複合材料の開発を進めている。

他方、CNTと同じナノカーボン材料であるグラフェンは、2004年のノーベル賞受賞以降注目を集め、世界中で急速に研究、開発が進んでいる新素材であり、単層CNT同様、従来の素材と桁違いの特性を有することから、様々な材料、デバイスへの応用が期待されている。韓国、中国、英国などでも、グラフェンの基礎研究が推進されてきている。

グラフェンの応用先として想定される事業領域は、CNTと重複していることがこうした研究開発の進展により得られる新材料、新技術の可能性を見極めることは、本プロジェクトの効率的かつ効果的な推進に必要である。

そこで、先行するCNT複合材料は引き続き進めつつ、グラフェンにも着目し、その特性、産業応用の可能性等を見極めるための研究開発を行うこととする。

2) 目的の妥当性

CNTと同じナノカーボン材料であるグラフェンは、2004年のノーベル賞受賞以降注目を集め、世界中で急速に研究、開発が進んでいる新素材であり、CNT同様、従来の素材と桁違いの特性を有することから、様々な材料、デバイスへの応用が期待されている。韓国、中国、英国などでの研究開発も活発化している。

しかしながら、グラフェンという素材の持つ潜在的な応用可能性がされつつある一方で、高性能化の実証と量産化技術確立による低コスト化の両立など、新たな開発課題も明らかになってきている。

本プロジェクトでは、グラフェンの産業応用の可能性等を見極めるために基盤研究開発を行うこととする。現在の技術開発の進捗状況から判断して、これは妥当である。

(1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価

CNTの技術開発で蓄積した知見を活かし、グラフェンの研究開発をプロジェクトの一部として実施することは、グラフェンだけでなく、単層CNTの産業応用可能性を見極める上でも効率的かつ効果的な取り組みといえる。妥当である。

(2) プロジェクトの運営マネジメントについて

1) 成果目標の妥当性

今回追加する研究開発項目は、基盤研究開発として位置づけている。グラフェンの特性を活かす製造方法が確立していない状況であり、まずは特性の良いグラフェンを作ることを目標としたことは妥当である。

2) 実施計画の想定と妥当性

現時点で、質の良いグラフェンを大量に製造する技術は確立されておらず、3年間である程度の大きさの結晶を有するグラフェンを作る計画としたことは、妥当である。

3) 評価実施の想定と妥当性

本プロジェクトの3年目（平成24年度）から終了年度（平成26年度）までの3年間で基盤的な研究開発を実施する計画である。事業終了後に事後評価を行う計画も妥当である。

4) 実施体制の想定と妥当性

グラフェン基盤研究開発は、実用化まで長期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する事業であり、委託事業として実施する。

これは、グラフェンの研究開発の進捗状況から判断して、妥当である。

5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性

本プロジェクトとして実用化を目指しているのは単層CNTの複合材料であり、グラフェンの実用化には、まだ時間を要すると考えている。

今回追加するグラフェン基盤研究開発は、急速に研究活動が活発になっているグラフェンの産業応用の可能性を見極めのために追加して実施するものであり、そこで得られる知見は、まずは、単層CNT複合材料の事業戦略に反映される。

これにより、単層CNT複合材料の実用化、事業化が効率的かつ効果的に進むことが期待される。グラフェンの研究開発の進捗状況から判断しても、上記計画は妥当である。

(2) プロジェクトの運営マネジメントについての総合的評価

国内外で活発化しつつあるグラフェンに注目し、その産業応用の可能性を見

極めようとする今回の取り組みは、単層CNT複合材料の実用化、事業化推進を効率的かつ効果的に進めることにもつながり、NEDOのプロジェクトマネジメントとして、適切なものと評価できる。

グラフェンの研究開発を進める観点においても、これまでに蓄積したCNTの知見を活かすことができる今回のプロジェクトマネジメントは、効果的であると評価できる。

また、先行するCNTの開発と比較して、まだ実用化までに時間を要するグラフェンの研究を基盤研究と位置づけ、質の良いグラフェンの製作を優先するマネジメントも、適切である。

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについて

1) プロジェクト終了後における成果の実用化・事業化可能性

本プロジェクトで実用化を目指しているのは炭層CNT複合材料であり、これは応用研究開発も開始し、順調に進んでいる。

今回新たに研究対象として追加するグラフェンは、実用化まで時間を要する段階であり、現時点で実用化、事業化の計画を具体化する状況にないと評価している。

2) 成果の波及効果

グラフェンの産業応用の可能性を見極める研究を本プロジェクトの中で行うことで、得られた情報を単層CNTの実用化、事業化戦略に反映することが期待される。また、質の良いグラフェンの製造方法を確立することができれば、グラフェンそのものの実用化展開の検討が進むことになり、その波及効果は大きい。

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについての総合的評価

本プロジェクトで実用化を目指しているのは炭層CNT複合材料であり、これは応用研究開発も開始し、順調に進んでいる。

今回新たに研究対象として追加するグラフェンは、実用化まで時間を要する段階であり、実用化、事業化の計画を具体化する状況にないと考えている。しかし、その産業応用の可能性を見極める研究を本プロジェクトの中で行うことで、得られた情報を単層CNTの実用化、事業化戦略に反映することが期待される。

グラフェンの実用化、事業化ではなく、単層CNTの事業化戦略として考えれば、今回の取り組みは適切である。

「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基本計画変更（案）」

に対するパブリックコメント募集の結果について

平成 23 年 4 月 13 日
NEDO
電子・材料・ナノテクノロジー部

NEDO POST 3 において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。
お寄せいただきましたご意見を検討し、別添の基本計画に反映させていただきました。
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございます。

1. パブリックコメント募集期間
平成 24 年 2 月 20 日～平成 24 年 3 月 5 日
2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>
計 1 件
3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
<p>全体について</p> <p>[意見 1] (1 件)</p> <p>グラフェンは等方的材料ではなく、面内と面外の特性が 100 : 1 程度と著しく異なる材料である。層と層の間は化学結合や金属結合しているわけではなく、ファンデアワールズという弱い力で物理吸着しているにすぎない。また、グラフェンの特性は結晶サイズに強く依存し、高品質なグラフェン（大きな単結晶）ほど表面反応性や濡れ性に乏しく、グラフェンの特性を取り出すには、結晶特性はむしろろんごのこと、グラフェンの層間と同様、グラフェンと測定端子の間の取り合いも極めて重要な技術開発が必要となっている。よって、ある程度大きなサイズのグラフェンを作製し、その基本特性を正確に測定することは、大面積で基本特性を引き出すことが非常に難しいことが判明した現在のステージにおいて、改めて重要な研究開発方針となってきた。この点は基本計画の方針と合致し、妥当である。</p>	<p>[考え方と対応]</p> <p>ご意見ありがとうございます。 グラフェンの特性を発揮できる作製技術の構築を目指し、本プロジェクトを実施して参ります。</p>	<p>[反映の有無と反映内容]</p> <p>とくになし。</p>

1. 研究開発の目的		
(2) 研究開発の目標		
<p>[意見1] (1件)</p> <p>NEDO で行う技術開発は大学等が得意とする基礎研究ではなく、産業技術の開発に繋がる必要があることから、単結晶を最終目標にするのではなく、単結晶並みの高品質グラフエンを産業技術となりうる手法で達成することが肝要である。単結晶自体の製作技術になると、企業は取り組みにくいという意見も伺っており、産学官が連携して取り組みやすい目標設定として下記はどうか。</p> <p>(1) 層数を制御した上で、5mm×5mm の範囲で単結晶グラフエンの特性を示す高品質グラフエンの製作技術を開発する。</p> <p>(2) (1) の技術で作成したグラフエンを、他の既存材料と比較検討した上で、グラフエンの利用が有望な用途を抽出する。</p>	<p>ご意見ありがとうございます。</p> <p>「単結晶並みの高品質グラフエンを産業技術となりうる手法で達成することが肝要」という考え方は、プロジェクトの目指す方向に一致しており、ご提案の内容を参考に記述方法を見直したいと考えます。</p>	<p>研究開発項目⑦「グラフエん基礎研究開発」の最終目標(1)を以下のように修正。</p> <p>(1) 層数を制御した上で、単結晶グラフエん相当の特性を示す 5mm×5mm サイズの高品質グラフエんの作製技術を開発する。</p>

以上

【低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト用語集】

ア行

eDIPS	Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis の略→「改良直噴熱分解合成法」の項目参照
-------	--

カ行

カイラル指数	単層 CNT の幾何構造を決定する 2 つの整数の組のこと。 (n, m)(n, m は整数)と表記される。
改良直噴熱分解合成法	Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis (eDIPS)法ともよばれる。化学気相成長(CVD)法における流動気相法に分類される、触媒担体や基板を用いずに連続的にCVDを行う方法の一つ。複数の熱分解特性の異なる炭素源を用いてそれらの導入量制御により反応場・条件を変化させ生成物をコントロールして合成することが特徴。
化学気相蒸着、化学気相成長(CVD)	薄膜の形成法の一つで、反応容器内に設置した基板上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相で熱、あるいは熱とプラズマを印加することで化学反応を促進し、薄膜を堆積する方法。
気管内投与試験	麻酔したラットやマウスなどの実験動物に、懸濁した化学物質を専用の器具を用いて気管内に強制的に注入して、その後の毒性影響を調べる試験方法。
吸入暴露試験	発生装置により化学物質を含む空気を調製し、そのエアロゾルをラットやマウスなどの実験動物を収容した吸入チャンバー内に給気して全身曝露を行い、その後の毒性影響を調べる試験方法。
許容暴露濃度	ラットへの本材料の吸入暴露試験における無毒性量(NOAE)より導出された、作業環境中許容暴露濃度(1日8時間、週5回の暴露、15年程度の作業期間)で、0.03 mg/m ³ と算出された。これは、15年程度の期間を想定し、新しい情報を加味して10年以内に見直すことを条件とした時限付きの値である。本材料の作業環境中濃度を0.03 mg/m ³ 以下に維持する、あるいは作業者が実質的に吸引する本材料の濃度を0.03 mg/m ³ 以下にする(保護具の着用、局所排気装置の利用、作業場所の囲い込み等)措置により、肺で持続的な炎症が起こる可能性はほとんどないとする(NEDO研究PJ「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」(2006~2011)より)。

サ行

サーモデニューダー	エアロゾル計測において、揮発性粒子を取り除く前処理装置。加熱により揮発性の粒子を揮発させ、活性炭により揮発成分を除去する。
CNT 網目構造	長尺の単層 CNT が絡み合い、広がった状態をいう。
CVD	化学蒸着法、気相成長法などもよぶ。エチレン等の炭化水素の気体を基板上に流し、自己分解、酸化、還元等の化学反応を利用したカーボンナノチューブ合成方法。
スーパーグロース合成技術	通常の CVD 法に極微量 PPM オーダーの水分を添加することにより発現する成長モードの総称。このスーパーグロース技術を用いると通常は数秒しか活性を示さない触媒が、数十分に渡り活性を示し、

	極微量の触媒から大量の単層カーボンナノチューブを合成することができる。本方法の単層カーボンナノチューブは高い比表面積を示すことが特徴。
--	---

タ行

デジタル粉塵計	エアロゾルの質量濃度を計測する装置。試料空気をポンプで吸引し、レーザー照射領域を通過させ、粒子の総光散乱強度を検出することで、エアロゾルのおよその質量濃度を測定する。
---------	---

ナ行

--	--

ハ行

ハマー法	黒鉛を出発原料として化学的手法により酸化グラフェンを得る方法。まずグラファイト粉末を化学的に酸化することで、酸化グラファイトを得る。酸化グラファイトは酸素含有基の付加により層間が拡大するとともに親水性を持つため、水中で超音波を照射したり、遠心分離と再分散を繰り返したりすることで水分子が層間に浸透し、層構造がバラバラになり、酸化グラフェンとなる。酸化剤として通常は硫酸、硝酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムの混合溶液を使用する。
van der Pauw 法	薄膜、または平板試料の電気抵抗を測定する方法。通常の二端子法や四探針法による電気抵抗測定は電極の接触抵抗や試料形状の影響を受けるが、van der Pauw 法では厚さが一定の試料であれば接触抵抗の影響や試料形状の制約を受けずに測定が可能である。ホール効果測定にも利用可能である。
フォレスト	単層カーボンナノチューブ構造体: 基板上に垂直に配向した単層カーボンナノチューブの集合体
ブラックカーボンモニター	ブラックカーボンなど光吸収性粒子の質量濃度を計測する装置。ブラックカーボンが光を吸収する性質を利用し、フィルタ上に連続的に粒子を捕集しながら、そこに照射した光の減衰量を検出する事により、ブラックカーボンエアロゾルの濃度を計測する。
放電プラズマ焼結法	SPS(Spark Plasma Sintering)と略される、パルス 通電場プロセスの一つとして日本で生まれ育った純国産技術。一般的な焼結に用いられる熱的および機械的エネルギーに加え、パルス通電による電磁的エネルギーや被加工物の自己発熱および粒子間に発生する放電プラズマエネルギーなどを 複合的に焼結の駆動力としている。
ホール移動度	ホール効果測定でキャリア移動度を解析する際、全てのキャリアが同じ速度(平均速度)で動いているという準古典力学的な仮定のもとに、ローレンツ力と電界が釣り合うという関係から求めるキャリア移動度。

マ行

--	--

ヤ行

--	--

ラ行

<p>ラマン 散乱 (ラマン 分光、ラマン解析、ラマン スペクトル)</p>	<p>物質に単色光を照射すると、格子振動による非弾性散乱が生じ、散乱光には照射した光とは異なる波長の光が含まれる。それをラマン散乱という。これを分光器で分光することにより、ラマンスペクトルを得る。単層 CNT では、グラフェンシート内の振動による G-band と、欠陥に由来する D-band が観測され、これらの強度比(G/D)は、単層 CNT にどの程度欠陥が入っているかの目安となる。振動エネルギーが単層 CNT の直径に反比例する振動モードや、ラマン散乱光の強度が励起光の波長に強く依存する「共鳴効果」なども単層 CNT の分析に用いられる。</p>
<p>流動場分離測定</p>	<p>対象のサイズに依存した自己拡散現象と外部から拡散と逆方向に力を与えることによりサイズ分離を行う方法。このとき外部から与える力として流れ、遠心力、熱、磁場、静電エネルギー、パルスなど多々ある。</p>
<p>ロールツーロール法</p>	<p>電子デバイスや薄膜などの量産法の1つ。ロール状に巻いた基材を準備し、送り出しロールから基材と連続的に流しながらデバイスや薄膜を形成し、巻取りロールに巻取る。基材の搬送に伴う手間や装置を大幅に省略可能。</p>

ワ行

--	--

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDOが関与の必要性・制度への適合性

1. 1 NEDOが関与することの意義

カーボンナノチューブ（CNT）、グラフェン、フラーレン等のナノ炭素材料は、その発見、または、その後の研究の進展に日本の研究者が大きく貢献し、日本が世界トップレベルにある材料である。これら炭素材料は、非常に軽量であることから構造部材へ応用することで、高いエネルギー利用効率を期待することができる。また、電気や熱の伝導率が高く、放熱部材への応用や、導電性材料への応用で、省エネルギー効果を高めることも期待できる。資源に乏しい我が国では、無尽蔵ともいえる炭素を利用して、材料産業を活性化することが、国益に大きく貢献すると考えられる。

また、ナノ炭素材料は新しい材料であり、安全性に関する不安が、実用化を阻害する大きな要因となっている。安全性はナノ炭素材料の用途・部材ごとに大きく異なるため、企業が自社で開発している用途の安全性を自主的に評価・管理できることが望まれている。

「2020年CO₂の25%削減の達成に向けたグリーンイノベーションへの取り組み強化」の政府方針に従い、低炭素化社会を実現するという世界に通ずる社会的要請にこたえ、ナノ炭素材料実用化の研究開発を促進し、新産業立ち上げの実現を図るのが本プロジェクトの目的である。

本プロジェクトの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っていながら、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等のナノ炭素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、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行う。

本プロジェクトの後半では、ナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等）が新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、本プロジェクトは新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化を加速する。これにより我が国の炭素産業の活性化を目指す。

また、実用化に通じる安全性、分散体評価技術を共通基盤技術として開発し、試料提供、技術移転等を通じて、実用化を目指す企業をサポートする。

本プロジェクトは平成22年度に経済産業省からの委託事業「低炭素社会を実現する超軽量・高強度融合材料開発プロジェクト」として開始し、平成23年度からはNEDO委託事業「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」として引き継がれ実施している。また、平成26年3月、および6月には、目標を達成した単層

CNT、およびグラフェンに関する基盤技術開発を、1年前倒し終了し、実用化研究を軸とした事業として実施している。

プロジェクト前半に行った単層CNT、およびグラフェンの研究開発は世界的に激しい競争状態にあり、これに勝ち抜いて我が国産業の競争力強化につなげるためには、早期の目標達成が不可欠である。また、最近の物質科学の成果に基づき、新物質を産業化するためには、リスクかつ基礎的な研究開発が要求されるため、民間企業単独の実施は困難なものがある。さらに、産業・社会への波及効果が大きく、他分野への応用が期待される共通基盤技術であることから、総合的な研究開発を産官学提携のもとに推進することが必要である。

これらの課題を克服するために、NEDOが国の資金を活用して産官学の研究機関を取りまとめてNEDOの専門的知見を基に集中的に研究開発を行うことが最も有効であり、NEDOが関与する意義は大きいと考えられる。本プロジェクトの意義は以下のとおりである。

- ① 高い技術力を持った個々の研究機関を取りまとめることにより、相乗的な効果が生まれ、集中的・効率的な研究開発の推進が可能である。
- ② 異業種連携体制をとることにより、実用化のニーズを研究開発に繁栄させることが出来る。
- ③ 集中的な資金投入により、短期間での目標達成が可能となる。

本プロジェクト前半は、単層CNTのすぐれた特性による新しい材料を開発する。単層CNTは様々な分野での応用が期待されているため、研究開発が遅れることにより海外企業によりなされた場合のわが国利益損失は多大なものになると予想され、NEDOが関与して国が推進する意義は大きい。

1. 2 実施の効果（費用対効果）

本プロジェクト(前半)の費用総額は5年間で約70億円であった。出口製品としては各分野にわたることが予想され、透明導電膜、高機能（導電、熱伝導）ゴム・樹脂、高性能ヒートシンク材、印刷エレクトロニクス部材などがある。これら用途の2030年に期待される市場規模は合わせて6,700億円と見込んでいる。

その内訳を見ると、透明導電膜の最終用途としては、タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池用フィルムなどがあり、市場規模は合計2,090億円と予想される。

高機能ゴム・導電フィルムとしての最終商品は、OA機器部材（帯電ロール）、リチウムイオン電池用部材などが考えられ、市場規模は合計3,600億円程度と予想される。

高性能ヒートシンク材としての最終商品はパワー半導体放熱板、液晶・LED等の冷却板、

ヒートシンク・パイプなどが考えられ、年市場規模は合計で 180 億円が予想されている。

印刷エレクトロニクス部材の最終商品としては給電センサーシートが想定されており、市場規模は 840 億円の規模と予想される。

また、CNT と炭素繊維との複合材料の開発が可能となれば、使用される商品としては風力発電風車ブレード、飛行機用構造部材などが予想され、上記に加えてさらに市場規模が数千億円規模で膨らむことも期待される。

これらの低炭素社会実現に向けて実用化が見込まれる CNT、およびグラフェンの用途における CO₂ 削減ポテンシャルは、2030 年度で 188.3 万トン/年と試算されている。

2. 事業の背景・目的・位置づけ

2. 1 事業の背景・目的

本プロジェクト前半は単層 CNT という新しい炭素材料において、各種産業応用においてすぐれた特性を引き出すべくその形状を多様に制御する技術を開発することにより、低炭素社会の実現に資する超軽量・高強度融合材料を初めとする様々な産業応用を可能にする単層 CNT の高品質化・部材化を図り、未来の省エネルギー社会の実現を目指した単層 CNT 産業創生のための基盤研究を実施する。

具体的には、まず、企業等が開発を検討する上で検討事項となる単層 CNT も含めたナノ炭素材料の安全性評価管理技術の開発を実施する。企業でのナノ炭素材料の取り扱いをサポートすることで、基盤研究で開発する材料の企業での応用を促進する。

また、直径・金属・半導体・純度・比表面積などの特性が作り分けされ、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、並びに成型加工・分散技術、既存材料と複合する技術を開発する。

産業技術総合研究所の有する世界最高の単層 CNT 合成（スーパーグローブ法、eDIP S 法）・分離・成型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複合技術を開発する。また、産業技術総合研究所の有するプラズマ CVD 原子層グラフェン成膜技術により、単結晶相当のグラフェン等を開発し、その適切な応用先を見極める。さらに、五員環を有するショウノウから作成される CVD グラフェンの可能性を検討する。

これら基盤技術の上に、様々な応用製品を開発し、我が国発の単層 CNT 産業を創生し、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。

2. 2 事業の位置づけ

表 I-1 に国内外での本プロジェクトの位置づけについて示す。スーパーグローブ法は水

添加により従来の 1000 倍の成長効率を達成しており、国内外を通じて最も低コストな単層 CNT の工業的量产生産手段である。性能的にも高比表面積・高純度であり独自の用途開発が可能となる。eDIPS 法についても高結晶、広範囲な直径制御が可能な技術としてこれを利用した用途開発が期待される。

また、海外では米国、欧州、中国、韓国で開発が著しく推進されているがまだ実用部材開発には至っていない。類似の国内プロジェクトはなく優位な単層 CNT 製造技術と部材研究開発を実施している企業との連携で事業を推進することは重要である。

表 I-1 国内外の研究開発の動向・世界比較概要

課題又は技術等	国内外の位置付け	優位性・特徴
スーパーグロース単層CNT量産技術	単層CNTをkg単位で製造できる実証プラントは、国内、国外を通じて、もっとも低コストな単層CNTの工業的量产手段。競合相手は、欧州（ナノシル）、日本（昭和電工）、アメリカ（ハイペリオン）の300トン/年クラスの多層CNT製造プラント（用途で差別化の必要あり）	水分添加による、従来の1000倍の成長効率の合成法（特許査定） 連続基板搬送合成技術（特許査定）
スーパーグロース単層CNT用途開発技術	スーパーグロース単層CNTは比表面積、純度、長さの特性で、他のCNTに比して優位性を有し、独自の用途が開発できる。比表面積で、Hipeco単層CNT（アメリカ）の倍、多層の5倍以上	高比表面積・高純度の単層CNT（特許査定） 溶液誘導による高密度化技術
CNTデバイス開発	CNTをデバイス用の構造体として、集積化する技術では、世界をリード。MEMSや、マイクロエネルギーデバイスへの応用展開中	微細加工と自己組織化により、CNTを自由自在に配置する技術
eDIPS法による単層CNT精密制御合成技術	国内外を通じて単層CNTの結晶性、直径制御精度や直径制御範囲に最も優れたCVD合成技術。競合相手はSWeNT社（米国）やRaymor社（加国）、Thomas Swan社（英国）	高結晶性（G/D~200） 広範囲な直径制御性
単層CNT複合材料研究開発	国内に類似のプロジェクト無し。海外では米国（Nanocomp社、C3nano社）はじめ、欧州、中国、韓国で著しく開発推進しているが、実用特性の伴った部材開発には至っていない	優位な単層CNT製造技術とCNT部材化研究をしている国内一流の企業群との連携

国内外での研究開発動向を見ると、CNTと異種材料との複合化による新規高性能材料

開発の要請が強い。その例として特に、本事業でも目的としている、導電ゴムでのCNT複合による導電率向上、CNTと金属複合による熱伝導性能向上に関して、その位置付けを以下に述べる。

従来OA機器用ロールなどに使われている導電ゴムの市場要求として、現行カーボンブラックとゴムとの複合材料の導電率 1S/cm 以下のレベルにある既存部材よりも、ゴム特性は維持した上でより高導電性の次世代部材、さらには導電率 100S/cm 程度が要求されるエレクトロニクスデバイス用ゴムの開発が活発化している（図 I-1）。本事業ではそれらのニーズを満たす高導電性のゴム/CNT複合材料を、より低コストで量産するための応用基盤技術開発（図 I-2）を目的としている。

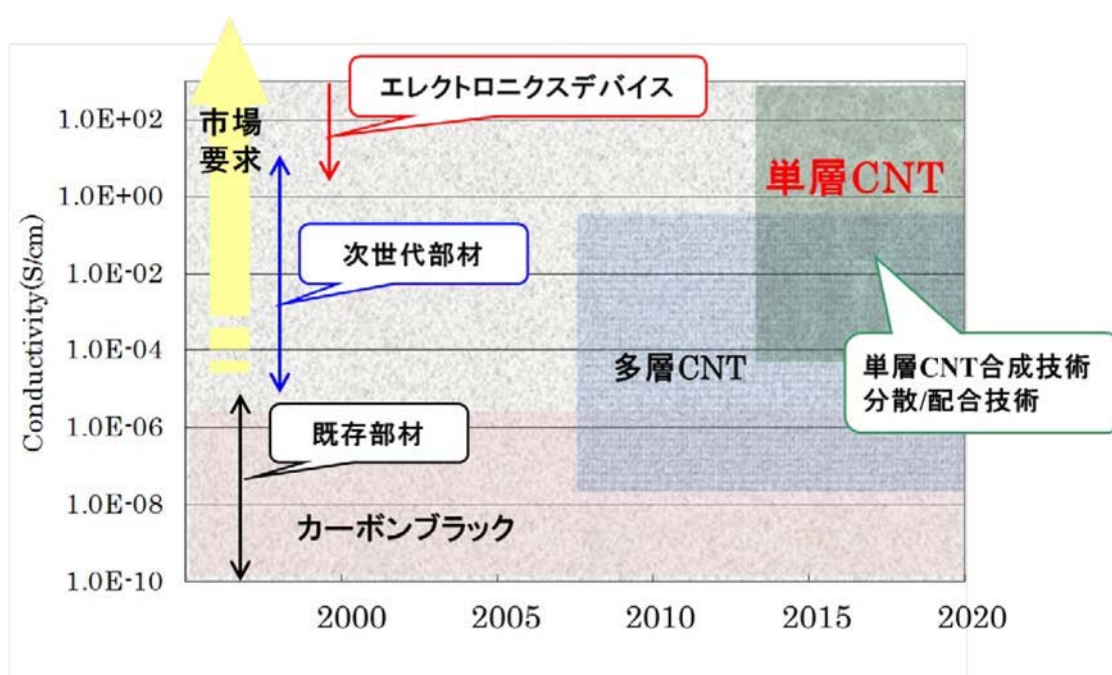


図 I-1 国内外の研究開発動向一例【導電ゴム】

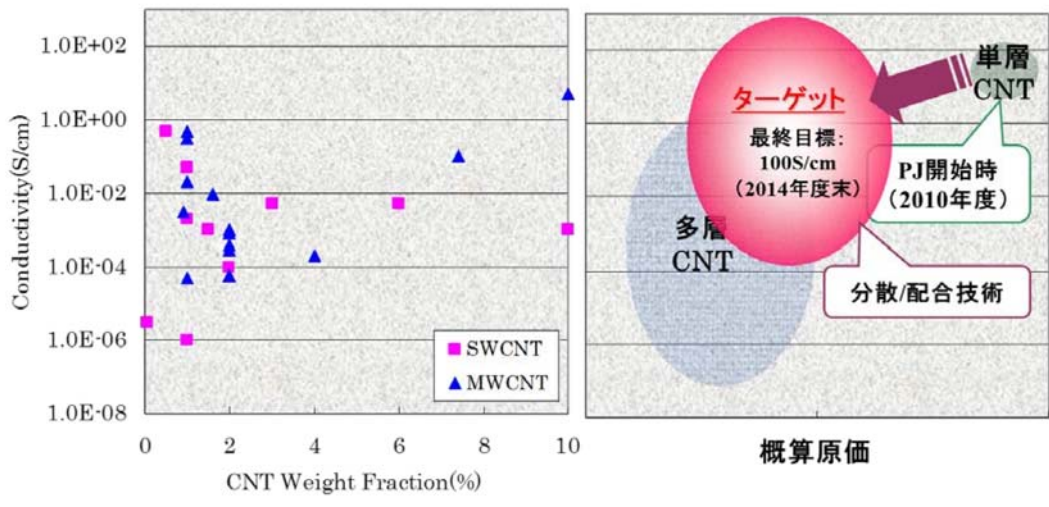


図 I -2 ゴム/CNT 複合材料における研究開発ターゲット

一方、高性能ヒートシンクとしての応用が期待される金属/CNT 複合材料に関しては、これまでグラファイトを含有した部材が上市されているが、熱伝導異方性のため等方向的に熱が伝わらないこと、放熱部材として強度が不十分で加工性に難があること、フィンのロウ付けができないことなどの欠点があり、実用化には多くの課題が残されている。したがって、これらを解決する新しい材料開発が望まれており、本事業では実用的特性として熱伝導率 1000W/m・K 以上のCNTと金属の複合材料(図 I -3)を開発することによって上記の課題を解決し、低炭素社会の実現に貢献することを目的としている。

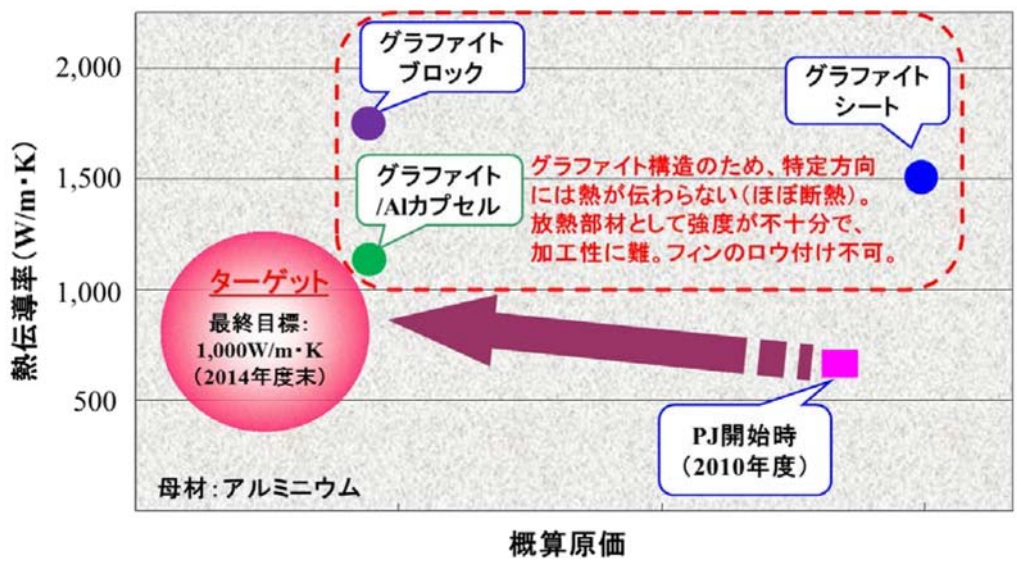


図 I -3 CNT/金属複合材料における研究開発ターゲット

また、上記に代表される様々なCNTの応用分野に最適なCNT形状・物性を実現するCNT形状制御技術や量産技術、関連事業者がCNTを安全に自主管理する技術の構築に関しても併せて開発することがCNTの実用化を達成する上で必要不可欠であることは言うまでもない。

そこで、本プロジェクトでは前述の目的を達成するため下記3つの研究開発項目を実施する。オープンイノベーション施策の下、各研究開発項目の成果を共有し、かつ各企業・産総研間の緊密な連携をとることによって、開発サイクルを効率化、材料・部材・用途と川上から川下まで一気通貫に研究開発を実施する。

- ②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築（旧研究開発項目③）
- ②-3-1 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発（旧研究開発項目①）
- ②-3-2 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発（旧研究開発項目②）

平成22年度から平成23年度の2年間は委託事業による共通基盤研究開発を集中的に実施する。平成24年度からは基盤研究に加えて下記3つの助成事業による用途開発も実施することで、企業による単層CNT、およびその応用材料の実用化、事業化を促進する。

- ①-1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発（旧研究開発項目④）
- ①-2 導電性高分子複合材料の開発（旧研究開発項目⑤）
- ①-3 単層CNT透明導電膜の開発（旧研究開発項目⑥）

さらに、基盤研究で開発した材料のサンプル提供を実施し、プロジェクト外の企業での開発検討を促すことで、平成26年度以降の事業に結び付ける。

また、グラフェンに関しては、図I-4に示すように、プロジェクト開始後、急速に研究開発が進み、世界的に特許公開数が飛躍的に増大している。また、図I-5に示すように、グラフェンの応用分野はCNTの応用分野と類似した傾向が見られる。このため、グラフェンの用途の明確化をすることが重要と考えられる。

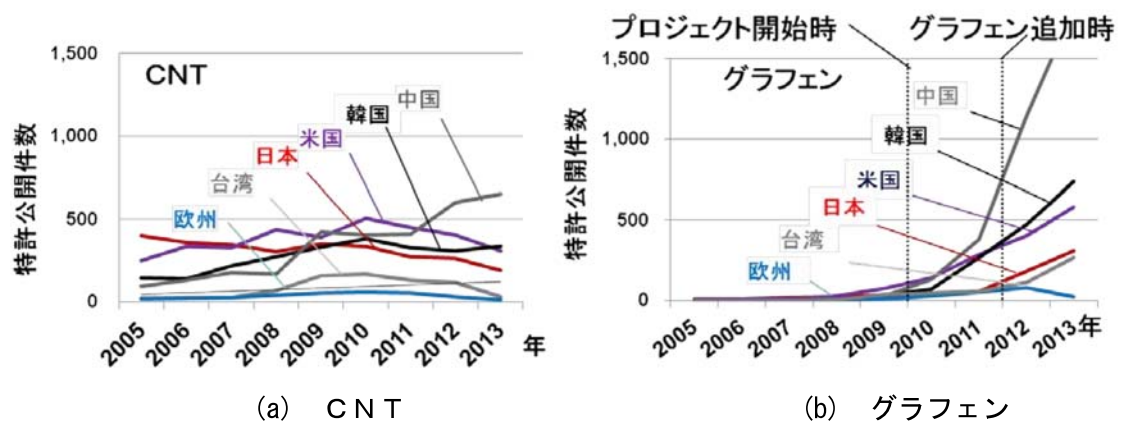


図 I -4 世界の特許公開数 (NEDO 調べ)

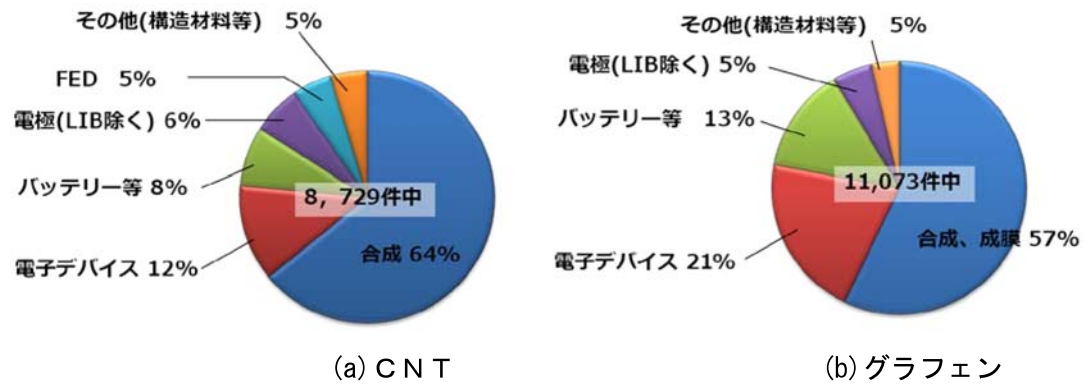


図 I -5 論文の分野内訳(平成 21 年～平成 26 年に出版) (NEDO 調べ)

このため、平成 24 年度から、

②-3-3 グラフェン基盤研究開発(旧研究開発項目⑦)

を実施する。

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本プロジェクトでの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っていながら、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った。また、単層CNTの普及の上で必要な、CNT等のナノ炭素の簡易自主安全管理等に関する技術の開発を併せて行った。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った。また、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行った。

本プロジェクトの後半では、ナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等）が新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、本プロジェクトは新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化を加速する。これにより我が国の炭素産業の活性化を目指す。

以下、本事業原簿は次に示す終了したプロジェクト前半の研究開発項目に関して記載する。

研究開発項目①「ナノ炭素材料の実用化技術開発」

研究開発項目①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

研究開発項目①-2 「導電性高分子複合材料の開発」

研究開発項目①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

研究開発項目②「ナノ炭素材料の応用基盤技術開発」

研究開発項目②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

研究開発項目②-3-1 「単層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②-3-2 「単層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②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」

ただし、本章の記載の順序はまず、基盤研究である研究開発項目②を示し、次にその応用研究である研究開発項目①を示す。

本研究開発では、単層カーボンナノチューブ（単層CNT）という新しい炭素材料において、各種産業応用において優れた特性を引き出すべくその形状を多様に制御する技術を開発することにより、低炭素社会の実現に資する超軽量・高強度複合材料をはじめとする様々な産業応用を可能にする単層CNTの高品質化・部材化を図り、未来の省エネルギー社会の実現を目指した単層CNT産業創成のための基盤研究を行った。具体的には、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され、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、既存材料と複合する技術を開発した。

本研究開発は、産業技術総合研究所の有する単層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複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した。

本研究開発の特徴として、オープンイノベーション施策の元、各研究開発項目の成果を共有し、かつ緊密に連携をとることによって、開発サイクルを効率化し、材料、部材、用途と川上から川下まで一気通貫に技術開発することが挙げられる。

また、CNTと同様のナノ材料であるグラフェンについても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。グラフェンも既存材料を大きく凌ぐ特性を有するとされ産業応用が期待されているが、実際には高品質で大面積のサンプルを再現性良く合成する技術が十分に確立されていない。そのため、企業単独での研究開発はリスクが高いのが現状である。そこで、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を並行して行うこととした。

さらに、CNTの高い伝熱性を利用して、パソコン、サーバー用のヒートシンク、自動車等輸送機器の冷却装置やパワーエレクトロニクス機器の放熱板等に用いられる放熱部材の熱伝導率の向上が可能である。また、冷却に必要な動力の削減や自動車の軽量化等につながり、エネルギー消費の削減が進みにくい民生・運輸部門での省エネルギーを図ることができる。さらに、ゴムや樹脂等の既存の高分子材料に、CNTを複合化させることにより、従来の物性を保持しつつ、高い耐久性、電気伝導性、強度を有する材料となることが明らかになってきた。これらの複合材料は、低コスト、軽量で新機能を有するアプリケーションへと発展し、新たな製品勢力となり得る。このため、実用化研究を実施した。

2. 事業の計画内容

2. 1 研究開発の内容

研究開発の期間は、平成22年度から平成26年度までの5年間とする。本事業の予算は平成22年～26年度で総額81.5億円である。

2. 2 研究開発項目②-1-1「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

(担当機関：TASC (独立行政法人産業技術総合研究所、東レ株式会社))

2. 2. 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

(担当機関：TASC (独立行政法人産業技術総合研究所))

本研究で開発を行う単層CNT及び関連するナノ材料(項目②-1-1では以下、「CNT等ナノ材料」という。)について、製造・取り扱い事業者が自主的に安全管理を実施する

ための、安価でかつ簡便な技術を構築する。具体的には、作業環境等における自主管理基準濃度を、特性の異なるCNT等ナノ材料ごとに設定するために必要な、簡易な有害性評価のフレームワーク、および、作業現場等の濃度をそれ以下に抑えるために必要な暴露濃度の簡易で迅速な予測・計測のための手法を開発する。そのため、主要な対象は、製造・加工関連施設内における作業者に対する、吸入暴露によるヒト健康影響とする。実施する研究開発は、簡易で迅速な有害性評価手法の開発(2.2.1-(イ))と、安価で簡便な暴露評価手法の開発(2.2.1-(ロ))、及び国際動向の把握と国際標準化への取り組み(2.2.1-(ハ))の3つに分ける。

2. 2. 1-(イ) 「簡易で迅速な有害性評価手法の開発」

(担当機関：TASC(独立行政法人産業技術総合研究所))

本研究テーマでは、CNT等ナノ材料の簡易で迅速な有害性評価手法の開発を行う。ナノ材料については、そのサイズが小さいことや形状が繊維状など特殊なものがあることから、化学的な特性による以外に、サイズや形状などの物理的な特性によってナノ材料特有の生体影響が惹起されるのではないかという懸念が広がっている。研究開発の効率性を上げるためには、ナノ材料に対するヒト健康への安全性の検討は、研究開発プロセスの初期段階から組み込んでいくことが必要となるが、多様な物理的、化学的特性をもつナノ材料すべてに対して、通常の化学物質に対して実施しているような長期間かつ高コストな動物実験を実施することは現実的ではない。また、動物実験に際しての3R原則(代替 replacement、削減 reduction、苦痛の軽減 refinement)に基づき、世界的にも動物実験にできるだけ依存しない培養細胞や組織を用いた細胞(in vitro)試験を活用した安全性評価が求められている。

細胞(in vitro)試験においては、細胞培養する培地にナノ材料を添加する必要がある。しかしながら、ナノ材料は、培地中で凝集・凝塊を作り(二次粒子)、細胞に直接沈降する性質をもつと同時に、分散剤にも細胞毒性を持つものが多く、ナノ材料独自の特性を反映した影響評価を行うためには、界面活性剤などの分散剤の使用を制限し、なおかつ、ナノ材料を安定的に分散させる調製方法の開発が必要となる。さらに、ナノ材料の物理化学的な一次的な特性や、培地中での二次的な特性、すなわち、ナノ材料の粒子径や濃度、イオン濃度、および培地や添加剤に含まれるタンパク成分や無機塩類等がナノ材料の吸着により枯渇するために、細胞毒性を及ぼすことが予想される。培地中でのこれらの計測は極めて困難であるため、こうした細胞への有害性を決定する適切な指標を明らかにすることが必要である。

特異的な物理化学的特性をもつナノ材料に対する生体毒性影響の発現メカニズムは、未知の部分が多く、依然として情報が十分ではない。したがって、従来手法による細胞の生存や分化能を見極めることはもとより、ナノ材料の影響を正しく反映する新たな

評価項目（エンドポイント）の選定と、これに基づく測定が必要である。また、ナノ材料間の生体影響や、同じナノ材料に対する細胞種間の比較検討を行うための解析手法の開発も必要となる。さらに、こうしたヒトや動物に由来する細胞や組織を使った細胞（in vitro）試験で得られた有害性試験の結果から生体への影響を予測することへの妥当性について、その評価（validation）を実施することも重要である。これらの目標を実現するために、以下の開発項目を設ける。

(1) 細胞（in vitro）試験のためのナノ材料の分散調製・測定技術の開発

CNT等ナノ材料の細胞（in vitro）試験を実施するために、高精度の測定技術を用いた細胞培地中に安定分散する調製技術を開発する。本研究では、先ず多様なCNT等ナノ材料の物理化学的な成分組成分析を行い、細胞（in vitro）試験に供するCNT等ナノ材料の物理的、化学的特性を正しく把握する。細胞への影響をできるだけ排除するため、界面活性剤などの分散剤の使用を制限し、CNT等ナノ材料を細胞培地中に安定的に分散させる新たな調製方法の開発を行う。さらに、CNT等ナノ材料の細胞培地中での二次的なパラメーター（ナノ材料の粒子径や濃度、イオン濃度、培地中のタンパクや無機塩類等の吸着）を適正に正しく計測（キャラクタリゼーション）して、これらの指標を制御可能な分散調製技術の開発を行う。また、生体内・細胞内のCNT等ナノ材料の分析技術の開発を行う。これらが達成されて初めて、CNT等ナノ材料の特性を正しく反映する細胞（in vitro）試験系が実現される。同時に、研究開発の初期段階から安全性評価を組み込んでいくためには欠かせない、現状よりも少ない量の試料での細胞（in vitro）試験が可能となる。

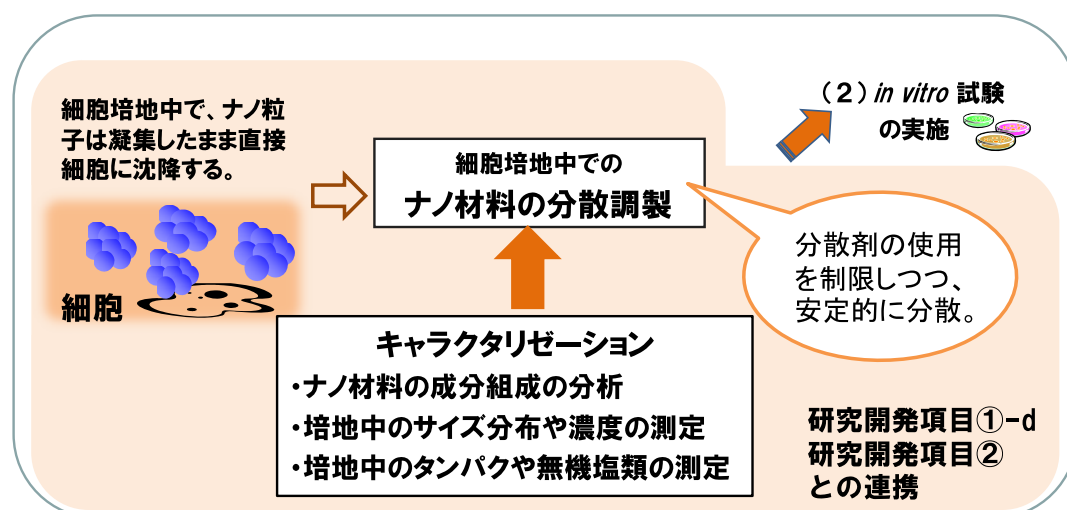


図 II-1 細胞（in vitro）試験のためのCNT等ナノ材料の分散調製・測定技術の開発

(2) 細胞（in vitro）試験を活用した有害性評価手法の開発

新たな分散調製・測定技術により開発された細胞（in vitro）試験系により、CNT等ナノ材料の細胞影響評価のため、吸入暴露によるヒト健康影響を反映する簡易で迅速な細胞（in vitro）試験での有害性評価を行う。

すなわち、吸入暴露による健康影響を想定した各種の細胞種を使って、細胞の生存や分化能を見極めると共に、サイトカインなどの数種類の炎症性マーカーや、酸化ストレス、アポトーシス等、個別のエンドポイントを選定して測定を行ない、各々の生体影響発現メカニズムの観点から、一次的あるいは細胞培地中での二次的なパラメーターを指標とするCNT等ナノ材料の影響を評価する試験系を開発する。多様な特性をもつCNT等ナノ材料の有害性の影響を評価するためには、CNT等ナノ材料間の肺からのクリアランス能について比較検討や、CNT等ナノ材料に特異的な生体マーカーの選定が重要であるため、マクロファージによる貪食能および貪食速度に関する試験や、DNAマイクロアレイなどを用いた網羅的遺伝子発現解析などを実施する。また、本研究で開発を行うCNT等ナノ材料については必要に応じ、ラットなどのげっ歯類を使った気管内投与試験などの動物（in vivo）試験を実施し、細胞（in vitro）試験との相関性を明らかにし、有害性評価手法の妥当性評価（validation）を実施する。これにより、特性が変化したCNT等ナノ材料の、吸入暴露によるヒト健康影響の相対的な強さを、簡易・迅速に評価できる細胞（in vitro）試験での有害性評価手法を確立する。

【最終達成目標】（平成 25 年度）

細胞（in vitro）試験に適したCNT等ナノ材料の分散・調製法を開発したうえで、培養細胞を用いたCNT等ナノ材料の簡易で迅速な有害性評価手法を開発し、必要となる試験項目を含めた自主的安全管理のための評価フレームワークを確立する。

（平成 26 年 6 月）

金属型単層CNTと半導体型単層CNT等の産業利用促進を支援するため、それぞれの有害性の相違を確認するための動物試験等を加速的に実施する。

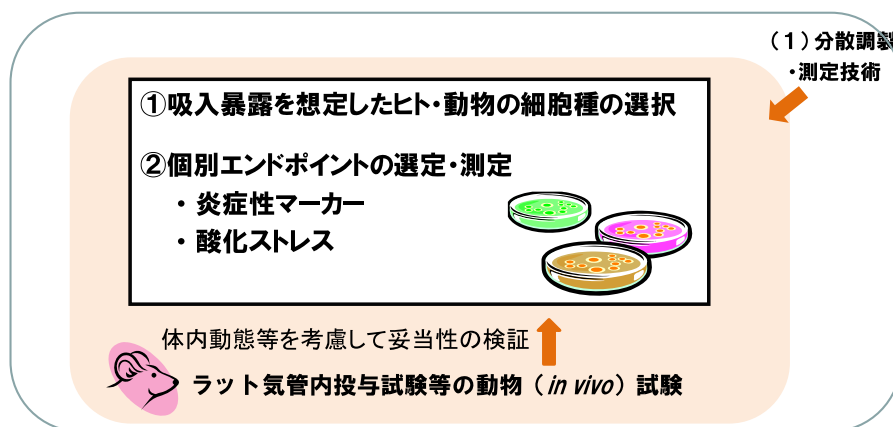


図 II-2 細胞（in vitro）試験を活用した有害性評価手法の開発

2. 2. 1-(ロ) 「安価で簡便な暴露評価手法の開発」

(担当機関：TASC(独立行政法人産業技術総合研究所))

CNT等ナノ材料(その加工品を含む)の実環境(製造から廃棄まで)において、研究開発項目②-1-1-(イ)で設定された管理基準濃度による作業暴露管理を運用するために、CNT等ナノ材料の計測手法、および実環境での粒子飛散や暴露濃度を予測する手法を開発する。

作業環境等の日常的な管理のためには、事業者が自ら実施可能な安価かつ簡便な計測手法が必要である。また、CNT等ナノ材料の適切で安全な作業環境や使用用途の設計および必要な暴露抑制対策を決定するためには、CNT等ナノ材料の製造から廃棄までの飛散特性の把握と、暴露濃度の予測的評価が必要である。そのために、CNT等ナノ材料の実環境プロセスにおける飛散特性を予測する模擬排出試験系を設計し、材料のタイプやプロセスごとの飛散特性を評価する。

(1) 簡便なCNT等ナノ材料計測手法の開発

実環境で事業者が自ら計測可能な安価かつ簡便なCNT等ナノ材料濃度の計測手法を開発する。

比較的安価かつ簡便な既存装置である、粉じん計測に使われているデジタル粉じん計、クリーンルームで使われている光散乱式粒子計数器、ナノ領域まで測定可能な凝縮粒子計数器、カーボンに特異的な応答を示すカーボンモニターなどについて、CNT等ナノ材料の計測応答を評価し、また、カーボンエアロゾル分析装置や走査型移動度粒径分析装置(SMPS)などの高価な装置や電子顕微鏡観察などによる詳細な計測との比較を行うことで、これらの簡便な装置の有効性や適用範囲を評価し、必要に応じて補正係数・換算係数などを導出する。そして、実際にCNT等ナノ材料の製造・取り扱い時の作業環境濃度を計測するとともに、そのノウハウや、注意点も含めて、手順書(手引き)としてまとめる。なお、CNT等ナノ材料の計測応答を評価するためには、それらを気中に発生させる方法が必要であるが、それについては、下記で開発する模擬排出試験系を利用する。



- ・ 小型・簡便な装置のCNTに対する応答や適用範囲の評価
- ・ 元素状炭素濃度計測の条件や方法の検討
- ・ バックグラウンド粒子の低減技術の開発
- ・ 電子顕微鏡観察のための粒子捕集方法の検討
- ・ 計測法の手順書(手引き)の作成

図 II-3 簡便なCNT等ナノ材料計測手法の開発

(2) 粒子飛散および暴露濃度の予測手法の開発

CNT等ナノ材料(その加工品を含む)の実環境(製造から廃棄まで)における飛散特性(濃度、サイズ分布、形態など)を予測する模擬排出試験系として、安価かつ簡便に予測できる方法を開発する。CNT等ナノ材料の飛散や暴露が特に予想されるいくつかの実環境プロセスについて、それぞれ対応した模擬排出試験系を設計する。そして、実際に、様々なCNT等ナノ材料を対象に飛散特性の計測を行い、材料のタイプやプロセスごとの飛散特性を評価する。そして、評価手法と得られた結果をとりまとめた評価文書を作成する。

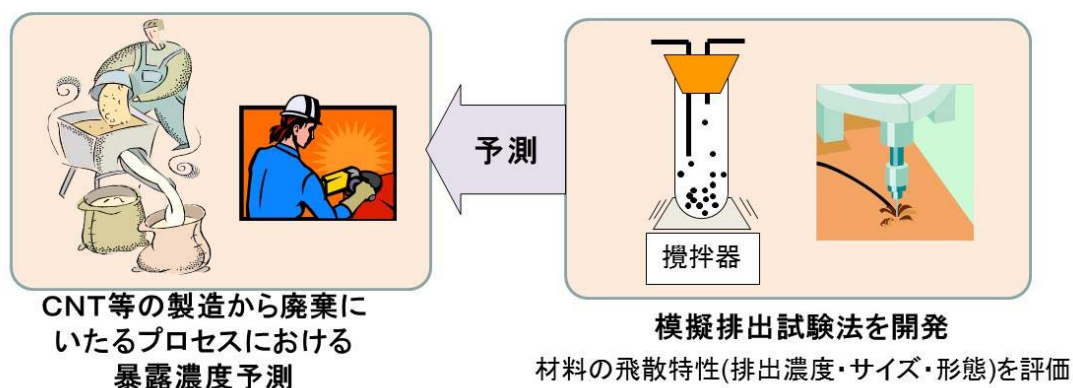


図 II-4 粒子飛散および暴露濃度の予測

【最終達成目標】(平成 25 年度)

CNT等ナノ材料の作業環境濃度の安価で簡便な計測手法を開発し、計測の手順書(手引き)としてまとめる。CNT等ナノ材料(その加工品を含む)の飛散特性を予測する簡易な評価手法と様々なCNT等ナノ材料の飛散特性の試験結果をとりまとめた評価文

書を作成する。

2. 2. 1-(ハ) 「国際動向の把握と自主安全評価技術の適用」

(担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所）)

諸外国の法規制や自主的取り組みの動向、および、国際機関における議論の動向を迅速に的確に把握するために、ナノ安全に関する情報収集を体系的・継続的に実施し、そこで得られた知見をウェブサイト等で公開する。これらの目標を実現するために、以下の項目を実施する。

(1) ナノ安全情報の収集と発信

諸外国におけるナノ材料の安全性に関わる政策的な対応や、事業者による自主的なリスク対応の取り組み、国際機関（OECDやISO）における議論の独高に関する調査を体系的・継続的に実施し、得られた知見はデータベース化し、原則的に公開する。

(2) 国際標準化への取り組み

ISO（国際標準化機構）のTC229（ナノテクノロジー技術委員会）のWG3（ナノテクノロジーの健康、安全、環境側面ワーキンググループ）やOECD（経済開発協力機構）のWPMN（ナノ材料作業部会）において議論される、本プロジェクトと関連するナノ安全関連の議題に対して、意見の提出を行い、本事業において開発された手法に関する情報を発信するとともに、不足しているデータについては、データの収集に努める。

【最終達成目標】（平成25年度）

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、国際標準化に向けた取り組みを行う。

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

(担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所、東レ株式会社）)

本研究テーマでは、CNT等ナノ材料の安全性を確保するための具体的な管理手順を確立し、それらを各種関係者へ説明するための手法を開発する。

研究開発項目③-1における具体的な研究開発の内容は、ここで決定される評価戦略に従って行われる。CNT等ナノ材料が実用化されるためには、その安全性を確認するとともに、顧客・労働者・消費者等の各種関係者に対して、科学的根拠に基づいて、製品の安全性を説明し納得してもらうことが必要不可欠である。これらの目標を実現するために、以下の項目を実施する。

(1) 自主管理基準濃度の設定およびその管理のための手順の確立

研究開発項目③-1で開発された手法および既法に基づき、CNT等ナノ材料の自主的な管理を実施するための一般的な手順を確立する。

動物 (in vivo) 試験に基づいて設定された、CNT等ナノ材料の許容暴露濃度および細胞試験 (in vitro) データをベースとし、CNT等ナノ材料の作業環境における自主管理基準濃度を設定する。また、暴露濃度を、設定された自主管理基準濃度以下に管理するための、作業環境中濃度の計測手法と濃度予測手法を組み合わせた手順を確立する。手法の妥当性については、産業衛生や医学的見地からの検討も必要であり、折に触れ外部の専門家との相談を通じた戦略の再検討を行う。

(2) 個別材料に関するケーススタディ報告書の作成

個別CNT等ナノ材料について、その安全性に関する知見と根拠となる科学的データを各種関係者に説明するためのケーススタディ報告書を作成する。ケーススタディ報告書は、図II-5のような目次からなり、これらは、製品のMSDSの補完情報として、あるいは社内外や消費者とのリスクコミュニケーションツールとして、さらに、今後事業者自らが新規ナノ材料の自主安全管理を行う際のモデルケースとして活用されることも想定している。また、研究開発の初期段階から商業化に至るまでの段階に応じて、適用可能なリスクの事前評価およびリスク管理の手法をまとめる。

1. 材料の基本的情報

製造方法と用途

材料のライフサイクル予測

2. 対象材料の物理化学的特性

3. 有害性評価

*in vitro*試験と*in vivo*試験を組み合わせ

作業環境での自主管理基準濃度の導出

4. 暴露評価

作業現場での暴露濃度計測の結果

モデルを用いた作業者の暴露濃度予測

5. リスク管理

作業環境におけるリスク管理策の選定

自主管理基準濃度と暴露濃度の比較

6. 結論

図 II-5 ケーススタディ報告書の目次案

【最終達成目標】(平成25年度)

自主的な安全性評価手法に基づき、CNT等ナノ材料の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。

2. 3 研究開発項目②-3-1「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

(担当機関：TASC (東レ株式会社、帝人株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所))

2. 3-(イ) 「実用化にむけてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術開発」

(担当機関：TASC (東レ株式会社、帝人株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所))

本研究テーマでは単層CNT産業化や応用研究開発の基盤となる単層CNT連続合成技術および実用化に必要な特性(性能・構造・コスト)を実現する単層CNT精密合成技術を目指して、eDIPS法による形状制御連続合成装置を開発することで実用化に必要な特性に単層CNTをチューニングしうる合成基礎技術を獲得し、単層CNTの形状制御における開発要素のうち、直径・結晶性・長さにおける形状制御に関して開発を行い、実用化に必要な要求特性を満たす単層CNTを実現する。

産業技術総合研究所の斎藤らによって開発されたeDIPS法は従来の流動気相法の長所である量産性や生成物結晶性の高さをそのまま維持し、且つ、反応場の精密制御によって生成物純度を極めて高純度まで高めることのできる新しい単層CNT合成技術である。また反応場の精密制御によってある程度の直径制御合成も可能である利点を有し、これまでの検討で達成された直径制御範囲(1~1.8nm)や高結晶性(G-bandとD-bandの強度比(以下、G/D比という。)100以上)は従来をはるかに凌ぐ技術である。

本研究テーマではこの精密な直径制御性と高結晶性というeDIPS法による単層CNT合成技術の特徴に着目して、以下の研究開発によりさらに高度なレベルにまで単層CNT形状制御技術を発展させ、種々に構造が制御された、実用化に必要な要求特性を満たす単層CNTを合成する技術を開発する。具体的開発項目の概要について以下に説明する。

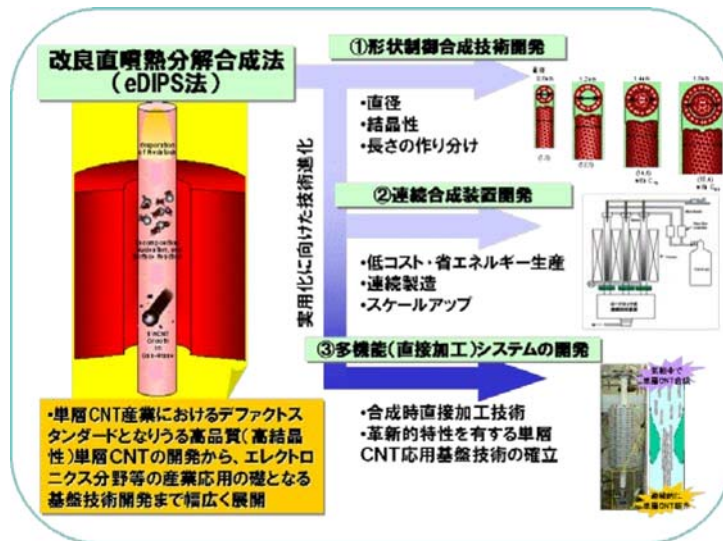


図 II-6 e D I P S 法研究開発計画スキーム

(1) e D I P S 法形状制御合成技術開発

バンドギャップ等電気特性の均一性が重要となる用途に向けた直径および直径分布の制御と結晶性の向上を、反応場の制御の要となる3つの反応条件、すなわち炭素源濃度、水素流量、反応温度などの検討によって達成し、さらにその後反応器の形状改良や原料の炭化水素および触媒検討によって下記に示す最終目標レベルまで達成する。また長さに関しては上記合成技術開発と平行して限外濾過膜法やカラムクロマトグラフィーなどの長さ分級技術も探索する。

(2) e D I P S 法連続合成装置開発

実用化に向けたスケールアップにおける課題の抽出を行い、少なくとも12時間以上の連続運転を可能にする技術を確立する。また、実用化には製造プロセスにおける省エネルギー技術探索や低コスト生産技術の開発も必要であり、これらの基礎検討も併せて行い、(1)で開発する単層CNT形状制御合成技術と融合させる。

(3) e D I P S 法直接加工装置を含む多機能システムの開発

直接紡糸や直接成膜など材料加工技術等々を実現する合成時直接加工装置を組み合わせた多機能システムを開発し、単層CNT実用化の基盤を構築する。この検討において(1)で得られる単層CNT形状制御技術開発の知見を利用することによって、極めて高い導電性・熱伝導性など革新的特性を有する単層CNTでなければ達成し得ない用途である塗布型電子デバイス応用開発(透明電極、薄膜トランジスタ)や超軽量高強度構造材料応用等への単層CNT実用化のために必要となる単層CNT形状制御技術への課題抽出を行うとともに、実用化の基盤となる単層CNT製造技術の確立を目指した(1)

へのフィードバックを行う。

これら (1) ~ (3) による総合的なアプローチによって、実用上の要求特性を満たす単層CNTの形状制御技術の開発を行い、下記の最終目標を達成する。

上記の検討項目の他にも、新技術を用途に応じて複数組み合わせ得られる最適な高品質の単層CNTを研究組合内外との種々の共同研究において提供し、連携を推進するなど、他の技術と融合しながら、透明導電膜や高弾性率強度部材などをはじめとする各種用途での実用化のポテンシャルの見極めを行うことも重要である。本研究ではeDIPS法で合成した単層CNTのポテンシャルの評価や研究項目①-2へ試料提供するとともに、それらの結果も形状制御技術にフィードバックさせることによって融合的な研究発展と実用化研究に繋げる。

【最終達成目標】(平成25年度)

- ・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。

2. 3-(ロ) 「単層CNT品質管理評価技術の開発」

(担当機関：TASC(独立行政法人産業技術総合研究所))

本研究テーマでは1本の単層CNTの基礎物性について、精密かつ迅速に評価する技術を開発する。ここ10年来、1本の単層CNT計測手法については分光法を中心として大きく発展してきた。しかしながら、単層CNT材料の質を客観的に評価する基準については、未だ開発途上の段階にあり、完全に確立したとは言い難い。そこで、単層CNT材料実用化に向けて品質管理の確立を目指した以下の物性評価手法の確立を目指す。

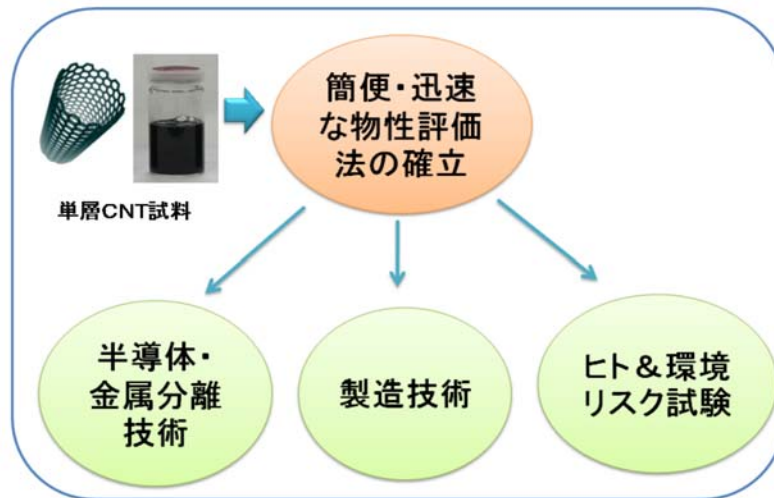


図 II-7 評価法開発と材料開発の関係

(1) 直径およびカイラル指数評価法の開発

発光法、光吸収法およびラマン散乱などの分光法を用いることによってこれを達成する。特に、単層CNTの分光評価においては用いる光の波長によって、検出可能な単層CNTの種類が異なるため、多波長励起を可能にする広帯域分光評価システムを構築する。

(2) 純度および金属・半導体特性を効率的に計測できる手法の開発

光吸収法、ラマン散乱などの分光法を用いることで、純度(単層CNTと不純物との比)および金属・半導体特性を効率的に計測することを達成する。同等の直径をもつ単層CNTでも金属と半導体では吸収帯が大きく異なることなどを利用する。

(3) 長さ分布評価法の開発

アンテナ効果による赤外吸収が存在することを利用し、従来的一本一本数え上げる顕微鏡による評価にくらべ、簡便かつ迅速に試料の長さ分布を評価する方法を確立する。これらの評価技術は本研究プロジェクトで合成された単層CNTの物性評価やナノ材料簡易自主安全管理技術に対し活用する。

【最終達成目標】(平成25年度)

単層CNTの精密計測評価技術として、直径及びカイラル指数評価技術に加え、長さ分布を広範囲(100nm-10 μ m)にわたって、迅速に評価する手法、更には、単層CNT中に含まれる吸着分子、原子空孔、転位および不純物を検出する技術を開発する。

2. 3-(ハ)「炭酸ガスレーザー蒸発法を用いたCNT形状制御基盤技術開発」

(担当機関：国立大学法人名古屋大学)

本研究テーマでは極めて高結晶性で直径が精密に制御されたCNTの実現が見込まれ

る炭酸ガスレーザー蒸発法による超高品質なCNTの合成技術を開発する。

CNTの生成法にはアーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法が知られている。近年、上記のeDIPS法が開発されたことによってCVD法でもG/D比が100を超えるような構造欠陥の極めて少ないCNTがある程度直径制御されて製造できるようになってきたが、それでも構造欠陥の量がデバイスや製品の性能に直結してしまう、主に1～少数のCNTで構成される応用・用途に関しては、極めて直径制御され且つ構造欠陥の極めて少ない超高品質のCNTを合成することが必要となり、このような超高品質CNTの合成には、高エネルギーが必要なレーザー蒸発法が最適である。

そこで本提案では、これまで試みられていない炭酸ガスレーザー蒸発法による直径分布の極めて狭い超高品質(G/D比300以上)のCNT製造法の開発、およびそのスケールアップ技術を確立する。本提案研究によって平均径2nm程度の比較的太くかつ結晶性の優れたCNTの生成が期待できる。更に、G/D比と高収率においても従来のレーザー蒸発法をはるかに勝る。

【最終達成目標】(平成25年度)

・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。

2. 3-(二) 「スーパーグロース法による単層CNT形状制御合成基盤技術開発」

(担当機関：TASC(独立行政法人産業技術総合研究所、日本ゼオン株式会社))

本研究テーマでは、産業技術総合研究所で開発されたスーパーグロース法を用いて、単層CNTの垂直配向集合体(フォレスト)を合成し、純度・比表面積、直径、長さ、配向性、結晶性そして集積状態の形状を制御する技術開発を行う。スーパーグロース合成法は、成長雰囲気中にごく微量の水分を添加するという簡便な方法で、従来技術の約1500倍の結晶成長速度で、99.98%の高純度に配列した単層CNTの集合体(フォレスト)を合成できる。

さらには、フォレストは形状加工性に優れ、集積状態を整えることが容易なため、合成後に板状に成形加工・配列化したり、網目構造を作成することが容易のみならず、既存材料と分散・複合させる原材料としても最適である。

スーパーグロース法によるフォレストの合成では、触媒が基板上に配設され、かつ合成の各工程が独立に制御可能なため、合成の設計自由度が極めて高い。

本研究テーマでは、かかる優れた設計自由度を十分に活用することで、直径、長さ、表面積、純度、配向性、集積状態などの実用化のために不可欠な課題を解決する。また、以下の開発項目を設けることで、目標を実現するための技術を開発する。

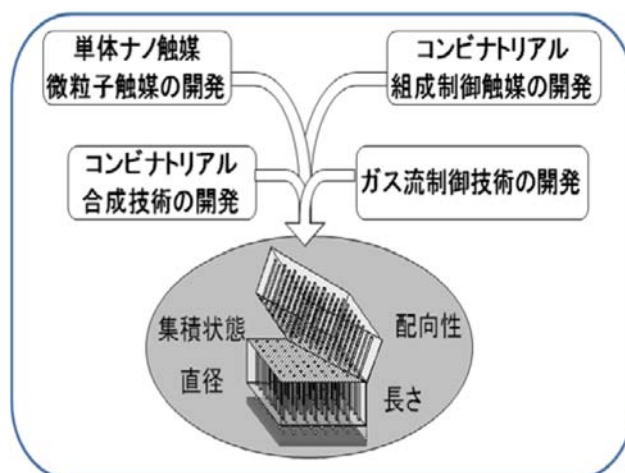


図 II-8 スーパーグロース法を用いた単層CNT形状制御

(1) コンビナトリアル合成技術の開発

合成条件探索を系統的かつ迅速に行うための、コンビナトリアル合成技術を開発する。スーパーグロース法では、炭素源、助触媒、触媒、触媒賦活物質をはじめとする多数の制御可能な合成条件が存在し、広範囲の合成条件探索は非常に時間がかかり困難である。そこで、炭素源量、触媒賦活物質量の2軸、温度を含めた3軸の主合成条件を広範囲にわたって迅速に網羅できる合成装置、合成手法、および評価手法を開発する。この技術開発により、広範囲の合成条件を短時間で調査可能になり、技術開発の大幅な加速が可能となる。

(2) ガス流制御技術の開発

熱流体シミュレーションを活用し、炭素源、触媒賦活物質の独立した供給技術を開発する。単層CNTの気相合成において、触媒に供給されるガスの熱履歴が極めて重要であり、これを制御することでより高精度で再現性の良い合成技術を実現する。

(3) 単体ナノ触媒微粒子の開発

アークプラズマ放電法などにより、制御された粒径を持つ単層CNT成長用触媒微粒子を合成し、基板に塗布する技術を開発する。これにより、従来の薄膜微粒子よりも、サイズ、密度を制御できる触媒系を実現する。

(4) コンビナトリアル組成制御触媒の開発

パルスレーザー蒸着法などを用いて、制御された組成を持つ触媒薄膜を製造する技術を開発する。これにより、従来の鉄よりも広範囲の触媒組成を使用可能とする。

合成基盤技術((1)～(4))により、従来からのスーパーグロース法の特徴の、高純度・高比表面積を維持しつつ、フォレストを構成する単層CNTの直径、長さ、配向性、集積状態を制御する技術を開発する。

(5) 後工程プロセスの技術開発

合成後の単層CNTの結晶性を改善するための、連続化可能で安価な、後工程プロセ

スを開発する。

(6) 連続合成技術開発

合成基盤技術（(1)～(4)）で合成された単層CNTを、将来工業材料として、1万円/kgを下回るコストで生産するための、連続合成の基盤技術を開発する。

また上記の合成基盤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な軽量複合材料、高熱伝導な複合材料等に最適な単層CNTを開発する。

【最終達成目標】（平成25年度）

- ・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。

2. 3-(ホ) 「金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術」

（担当機関：TASC（日本電気株式会社（NEC）、独立行政法人産業技術総合研究所））

単層CNTは極めて高い移動度、直径によるエネルギーギャップ制御、強固な構造等、電子材料としての優れた特徴を持つことから、シリコンを凌ぐ次世代半導体材料やナノ配線材料、透明電極用材料として期待されているが、合成された単層CNTには、電気伝導特性の全く異なる金属型と半導体型の二種類がほぼ1:2の割合で混在しており、そのままでは単層CNT本来の性能を十分に活用する事ができない。

本研究課題では、産業技術総合研究所で開発された全く新しい単層CNTの分離法である、ゲルカラムクロマトグラフィー分離法を礎とし、金属型単層CNTと半導体型単層CNTを高純度・高収率で、かつ安価に大量に分離する技術を開発し、単層CNTの電子デバイス応用に向けた、世界最先端材料技術を確立する。

純粋な半導体型単層CNTはトランジスタやセンサの原料に、純粋な金属型単層CNTは透明導電膜に利用可能で、特にプリンタブルエレクトロニクスへの適用により、大幅な省エネルギー・省資源化を実現し、低炭素社会実現に貢献する基盤技術開発を行うことを目的とする。

産業技術総合研究所では、ゲルを用いた独自の全く新しい金属型・半導体型分離技術を開発しており、この分離技術を礎に、産業応用可能な高純度・高効率・大量かつ安価な分離法を確立する。特にゲルカラムクロマトグラフィー分離法では、分離純度を損なうことなく、処理時間および分離コストを従来技術の1/10以下に抑えることに成功しており、しかも大量処理が可能な唯一の分離法である。

また、NECが開発した無担体電気泳動法は、デバイス応用時に問題となるイオンを含まない状態で単層CNTの金属型・半導体型の分離が可能である。この手法で分離した単層

CNTを用いる事により、分離された単層CNTの真の伝達特性を調べる事が可能になる。

本研究課題では、最終的に超大量分離装置開発を行うが、連続大量分離では分離の状況を常時モニタするために、純度評価を迅速に行う技術を開発する必要がある。産業技術総合研究所では国際標準化を見据え、分光学的手法による単層CNT純度評価法を世界に先駆けて確立しており、その技術を分離純度評価に応用する事により、迅速かつ正確な純度評価技術の開発が可能である。一方で、分離純度評価は分光学的検証だけでは不十分であり、実際に分離された単層CNTが実使用に適しているかどうかをデバイス構造に作り込んで評価する事が必要である。NECは、これまでの単層CNTデバイス開発を通して培ったデバイス作製の基盤技術を有しており、その基盤技術を活かし、分離単層CNTの輸送特性について、実証デバイスレベルで迅速に評価する基礎技術開発が可能である。

本研究課題で作製された半導体型単層CNTおよび金属型単層CNTは、NECをはじめ、本プロジェクト内で必要とするチームに積極的に提供し、性能試験、用途開発を行うとともに、外部に向けても積極的に配布し用途開発を促進する。本研究課題では、具体的には以下の技術開発を行う。

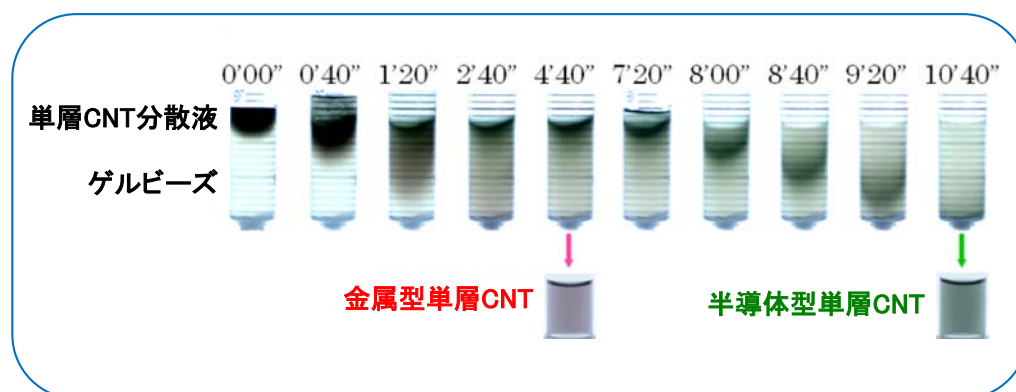


図 II-9 単層CNTのゲルカラムクロマトグラフィー分離の様子

(1) 高純度・高効率・大量・安価な金属型・半導体型単層CNT分離技術開発

産業技術総合研究所で開発した全く新しい独自のゲルカラムクロマトグラフィー法を改良、発展させることにより、高純度の金属型・半導体型単層CNTを高収率に短時間でしかも安価に大量に分離する基盤技術を開発する。

(2) イオンを残留しない金属型・半導体型単層CNT分離技術開発

ゲルカラムクロマトグラフィー法では、分離に使用した薬剤が残留し、分離された単層CNTの輸送特性に影響を及ぼす可能性が高い。そこで、NECが開発した無担体電気泳動法を発展させ、単層CNTをイオン等で汚染すること無しに、単層CNTを高純度に分離する技術を開発し、得られた真に高純度の分離単層CNTを用いて輸送特性試験を

行うことにより、分離単層CNTの真の輸送特性を検証する。また、ゲルカラムクロマトグラフィー分離法で得られた分離単層CNTによるデバイス性能と比較することにより、残留イオンの影響について調べる。

(3) 金属・半導体分離純度の短時間計測技術開発

産業技術総合研究所で開発したラマン散乱強度の変化を利用した単層CNT純度評価法を分離純度評価に応用し、単層CNTの分離純度を短時間で測定し、分離状態をモニタするための基盤技術を開発し、超大量分離装置に組み込む。

(4) デバイス形状での輸送特性検証技術開発

単層CNT電子デバイスの性能には、金属型、半導体型の純度だけではなく、単層CNTの結晶性の高さや、長さ・太さ分布、分離に用いた薬品の残留など、分離された単層CNTの「品質」が大きく関わっている。そのため、分離した単層CNTを純度だけで評価するのではなく、実際にデバイスの形状に作り込んで輸送特性を調べ、所望の特性が発揮されるかどうかを確認する必要がある。ここでは、デバイス化した際の特性を評価するための基盤技術開発を行う。

【最終達成目標】（平成25年度）

平成25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/日以上処理能力で分離できる技術を確認する。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確認する。

2. 4 研究開発項目②-3-2「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

（担当機関：TASC（日本ゼオン株式会社、住友精密工業株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所）、国立大学法人九州大学）

研究開発項目②-3-2においては、多層CNTをはじめとする競合材との比較を行い、単層CNTの特長を際立たせることを常に念頭に置いて検討する。

2. 4-(イ) 「ポリマーに分散する技術の開発」

（担当機関：TASC（日本ゼオン株式会社）、国立大学法人九州大学）

本研究テーマでは、CNTをポリマー、ゴム等の高分子系材料中に高度に融合させるための分散剤設計、合成技術を開発する。CNTは従来にはない高いアスペクト比、高純度、高配向性、高表面積を有することから、種々のデバイスへの応用が期待されており、CNTと既存材料の複合化技術の構築が求められている。しかしながら、CNTの

持つ高い凝集力、さらに各種高分子系材料固有の特性のため、CNTの特性を維持したまま融合化することが困難であるという問題を抱えている。

本研究では、CNTの特長を維持したまま、ポリマー、ゴム等の各種高分子系材料に高充填、かつ均一に融合させるためのコア技術である分散剤の設計、合成技術確立を目指す。目標を実現するために、以下の研究項目を設ける。

(1) 分散剤の設計、合成技術開発

各種高分子系材料とCNTを高充填、かつ高度に融合するための分散技術を開発する。具体的には、CNTと各種高分子系材料との親和性に優れた分散剤の設計、合成の基盤技術開発を行う。これにより、高性能融合材料に最適な分散剤設計、合成技術の確立、従来にない高性能融合部材を実現する。

(2) 分散、工業化基盤技術の開発

本研究テーマでは、CNTを高分子系材料中に高度に融合させるための分散技術、高分子系材料中に分散したCNTの分散状態を評価する技術、並びに工業化における基盤技術を開発する。特に、分散剤を用いたCNTと既存材料の複合化技術を目指し、最終的には工業的量产が可能な生産技術開発を行う。目標を実現するために、以下の研究項目を設ける。

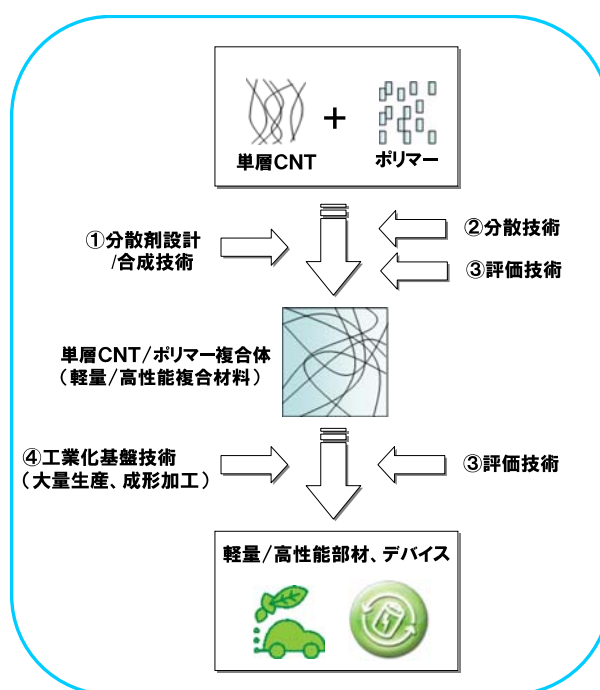


図 II-10 ポリマーに分散する技術の開発

【最終達成目標】(平成 25 年度)

平成 25 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。
- ・スーパーグロース法による単層 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. 4-(ロ) 「スーパーグロース単層 CNT 樹脂・ゴム複合材料技術の開発」

(担当機関：TASC (独立行政法人産業技術総合研究所))

「網目」構造構築技術では、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」構造を構築する技術と、ポリマー等の既存材料との複合化 (特に高充填) を行う技術開発を行う。

単層 CNT は溶媒中に非常に分散しづらく、単分散させると単層 CNT がダメージを受け、本来の特性を十分に引き出せない。しかしながら、多くの用途においては、単層 CNT を完全に単分散させる必要はなく、スラリーもしくはペースト状の単層 CNT の分散液を成形体に加工すればよい。ペースト状の単層 CNT の製造工程は、収率も高く、かつ、単層 CNT に与える損傷も少ないため、単層 CNT の優れた特性を最大限発揮できる。目標を実現するために、以下の開発項目を設ける。



図 II-11 単層 CNT 「網目」構造制御技術

(1) 「網目」構造構築技術の開発

ジェットミル、高せん断流動場等を用いた、「網目」構造を有する単層 CNT の分散液を製造するための分散技術を開発する。スーパーグロース法で合成された単層 CNT フォレストの長尺、高比表面積、高純度等の優れた特性を損なわないような技術を開発し、これにより、単層 CNT の特性を最大限に保持した単層 CNT 「網目」構造を実現する。

(2) 「網目」構造制御と評価技術の開発

「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する。具体的には、単層 CNT 「網目」のつなぎ目密度、「網目」サイズ、長さ等の構造と特性の関係を解明し、得られた知見を「網目」構造構築技術にフィードバックし、最適な網目構造を実現する。

(3) 「網目」構造を有する複合材料の製造技術開発

ポリマー、ゴム、炭素繊維等の既存材料と、単層CNT「網目」構造を高充填で複合する技術を開発する。特に既存材料と単層CNTの両方と親和性を持ち、相溶を可能にするイオン液体等の分散剤を開発し、単層CNTを高充填した複合材料を実現する。

(4) 3元系複合材料の製造技術開発

単層CNT、炭素繊維、ポリマー等の3元系複合材料を製造する技術を開発する。これにより、2元系を凌駕する機能を持つ複合材料を実現する。

【最終達成目標】(平成25年度)

- ・ 垂直方向の熱伝導率が20W/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。
- ・ 高濃度(1重量%以上)単層CNT分散液を開発し、塗布することで、電子デバイス等を開発するのに十分な、サイズが200mm×200mm以上(または8インチウェハー相当)の板状単層CNTを開発する。板状単層CNTは、純度99%以上、比表面積 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、密度 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、配向度0.7以上、平坦性Ra15%以下などの所望の用途に必要な特性を複数最適化されたものとする。板状単層CNT・エポキシ樹脂複合材料を開発し、単層CNT繊維の層間に適応し、雷対策に十分な導電性を付与する。
- ・ スーパーグローブ法による単層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. 4-(ハ) 「金属中に分散する技術の開発」

(担当機関：TASC(住友精密工業株式会社)、大阪府立産業技術総合研究所、国立大学法人北海道大学)

単層CNTは高い熱伝導特性を有し、パワー半導体の冷却用等、高熱伝導性材料への応用が期待されている。本研究テーマでは、研究開発項目①で得られる様々な物性をもった単層CNTをアルミニウム等の金属中に分散・配向し、高熱伝導性材料とする技術を開発する。金属中の単層CNTの過度な分散は、金属との界面抵抗増大により熱伝導低下を招くと考えられ、最適な分散状態を確保することが重要である。また、最適な分散を保ったまま、単層CNTを配向させることにより、特定方向の熱伝導性のみを高くすることができる技術も求められる。目標を実現するために、以下の開発項目(1)～(5)を設ける。

なお、これまで、住友精密工業株式会社は、大阪府立産業技術総合研究所および北海

道大学との共同研究を行って多くの知見を蓄積してきている。前者とは単層CNT分散・配向の基礎的試験や放電プラズマ処理および焼結の最適化等（下記項目（1）、（2）、（4））について、後者とは、単層CNTの界面抵抗が熱伝導性や強度に及ぼす影響等（下記項目（3））について共同研究を行う。開発期間を通して、単層CNTと金属との複合材料のサンプルをユーザーに提供し、評価結果などをフィードバックすることで用途開発を促進する。

（1）分散技術

等方性の高熱伝導性材料を得るためには、単層CNTと焼結前の金属粉末をあらかじめ十分混合することが重要となる。一般に、単層CNTのポリマーへの分散では、溶融し流動するポリマー中へ単層CNTの分散を行うため、あらかじめポリマー粉末と単層CNTを混合・分散する必要はない。しかし、金属の場合、ポリマーに比べて著しく融点が高く、プロセスの消費エネルギーの点から、また、設備上の制約から、溶融した金属、流動する金属中に単層CNTを分散することは困難である。このことを回避するため、金属粉末を用いることとし、金属粉末と単層CNTを混合し、最適な分散状態とする技術を開発する。

（2）配向技術

特定の方向の熱伝導性のみを向上させた材料とするためには、単層CNTの配向化技術および板状配向単層CNTに金属粉末を最適に分散する技術が重要となる。金属粉末に最適となる単層CNTの分散状態および板状配向単層CNTを得るため、超微細気泡を単層CNT束間に侵入させて分散し、気泡を含む水流の制御によって板状配向単層CNTとする手法を開発する。そして、金属粉末を板状配向単層CNT内に一様に分散する技術を開発する。なお、大阪府立産業技術総合研究所との共同研究により、超微細気泡を含む水流の流速や気泡直径などの最適化による単層CNT配向シート製作方法、また、板状配向単層CNTへの金属粉末の分散方法等を検討する。

（3）界面制御技術

真空中で、単層CNTに大きなパルス電流（2万A程度）を与え、昇温する放電プラズマ処理により、単層CNTを改質し、金属との界面を改良する技術を開発する。この放電プラズマ処理によって、単層CNTの欠陥が減少して剛性が上がり、分散性が向上すると予想される。また、単層CNT表面の僅かな汚れが清浄化されることも、単層CNTの分散性に影響すると予想される。既に、放電プラズマ処理を施した単層CNTを用いた場合、最終的に得られる複合材料の熱伝導率が向上することを確認しているが、単層CNTと金属との密着性向上による界面抵抗の減少や単層CNT同士の接触抵抗の減少により、熱伝導ネットワークが形成されやすくなることが推定される。そのため、放電プラズマ処理前後の単層CNTのSEM観察やラマン分析などの評価を行い、処理条件の最適化を図る。また、この際、単層CNTと金属との密着性向上による界面強度が

十分となるよう放電プラズマ処理条件を考慮する。なお、北海道大学との共同研究により、単層CNTの分散性や界面／接触抵抗が熱伝導に及ぼす影響や界面強度が引張強度に及ぼす影響について、コンピュータによる熱特性解析等を行う。単層CNTの放電プラズマ処理技術については、共通基盤技術として、例えば、他の開発項目（d）ポリマーに分散する技術の開発において、導電性の向上などに適用する。

（4）金属との複合化技術

単層CNTが最適分散した金属粉末を、放電プラズマ焼結によって金属の融点以下で固相拡散を促し、複合材料とする技術を開発する。金属の融点温度以下に保って放電プラズマ焼結することにより、単層CNTと金属の界面反応を防ぎ、熱伝導を阻害する界面生成物の生成を抑制する。また、金属の溶融による流動を避け、単層CNTの配向を維持したまま焼結することにより、配向方向の熱伝導性が高い複合材料とする。また、マトリックスとなる金属と同等の引張強度となるよう、放電プラズマ焼結条件を最適化し、十分に緻密な材料とする。なお、大阪府立産業技術総合研究所との共同研究により、放電プラズマ焼結時の負荷圧力、温度制御技術などを検討する。

（5）工業化基盤技術

板状配向単層CNTおよび金属粉末からなる放電プラズマ焼結原料の生産技術、連続放電プラズマ技術、高熱伝導性材料の低コスト化および量産化技術、品質安定化技術を確立する。これまでの市場調査では、パワー半導体の放熱板などを中心に、高熱伝導性材料の適用が考えられる一般的な最終製品の大きさはA4サイズ相当であることが判明しているが、特に、このサイズに一樣な放電プラズマ電流を与え、一定の温度とする制御技術を開発することが重要となる。一樣な放電プラズマ電流が得られないと、複合材料内部で単層CNTと金属の剥離が生じる。X線CTなどで、金属内部の状態を確認し、一樣な放電プラズマ電流となる最適な条件を確認する。そして、このサイズでの放電プラズマ焼結原料の生産技術、連続放電プラズマ技術、低コスト化、量産化対応を図る。

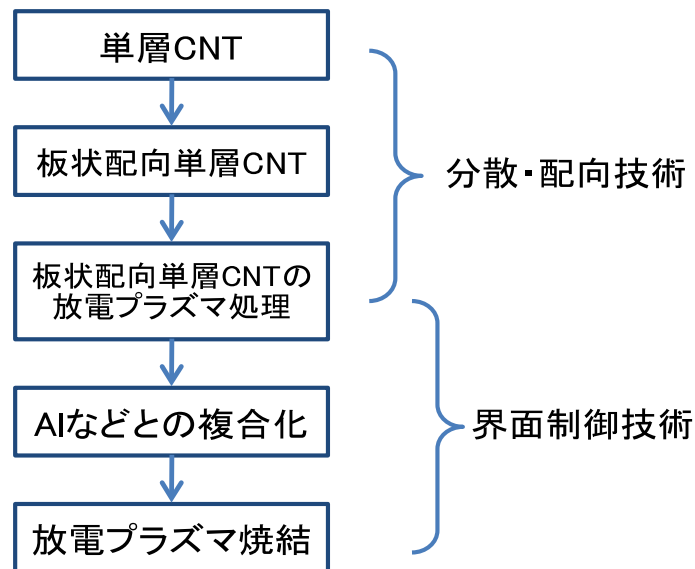


図 II-12 高熱伝導性材料の製造プロセス案の一例

【最終達成目標】（平成 25 年度）

平成 25 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 15ppm 以下の高伝熱単層 CNT・アルミニウム複合材料を開発する。

2. 5 平成 25 年度以降の体制再編について

研究開発項目②-1-1、②-3-1、②-3-2 は、単層 CNT の実用化を目指して平成 23 年度まで、①用途に合わせて特性を最適化された単層 CNT 合成技術と工業的量産技術、②単層 CNT の特性を損なわない成形加工技術、③安全性を確保するためのリスク評価法の確立、④コスト競争力のある具体的な用途開発に取り組んできた。これらの技術を、オープンイノベーション施策により、研究組合内外と得られた成果を共有してきた。平成 23 年度までの取り組みにより、単層 CNT の特長、ビジネス性のある用途が明らかになり、平成 24 年度から、企業による、用途開発の助成事業も開始されている。そこで、出口を明確にした上で、実用化への課題を抽出し、研究の選択と集中を行うために、図 II.13 に示すように研究テーマの再編を行った。研究テーマの再編の指針は以下の通りである。

研究開発項目①-1-1 は、スーパーグロスおよび eDIPS の単層 CNT に関するデータ取得に注力し、出口企業にとって意味のあるものにする。(c)の「成果の活用」は、安全性評価手法の技術移管、国際的な取り組みも含め、(a)の中に取り込む。

研究開発項目②-3-1、②-3-2 は助成事業と共同で実用化・事業化(低コスト化)へ向けた活動を行う。単なる「高品質化」あるいは「評価手法開発」「基盤技術開発」という

目標設定はせずに、出口製品を反映させたテーマを設定する。

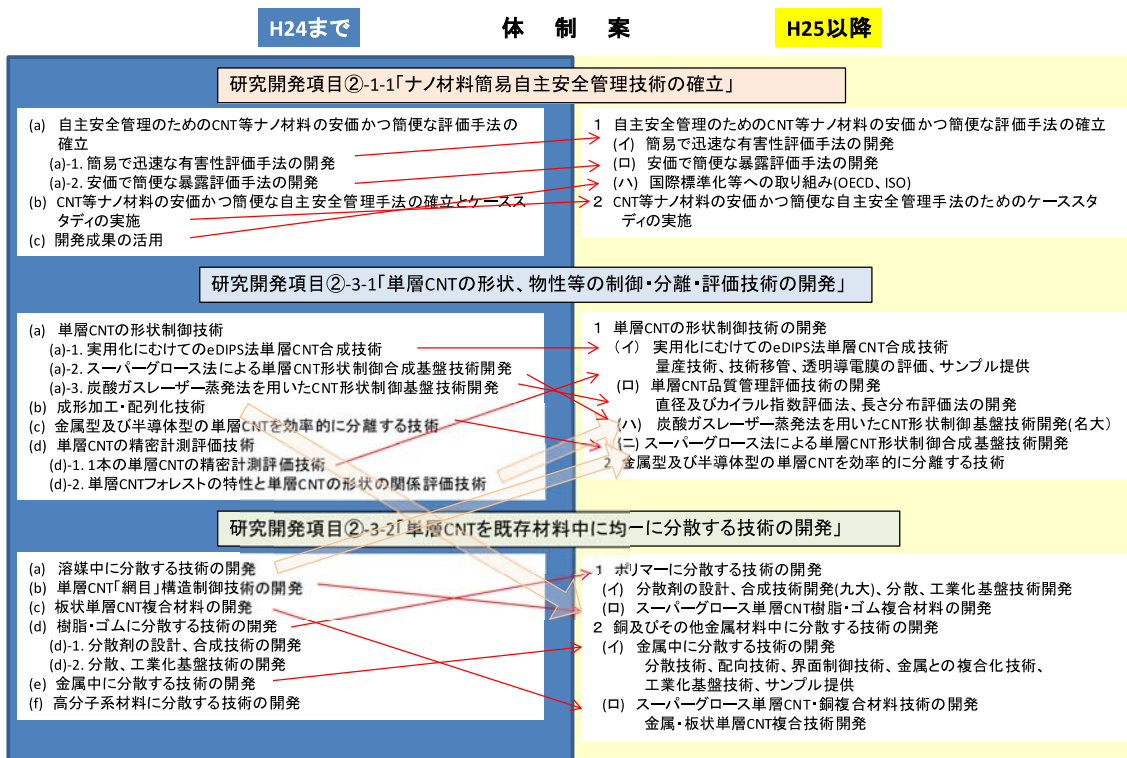


図 II-13 研究体制

2. 6 研究開発項目②-3-3「グラフェン基盤研究開発」

(担当機関：TASC(産総研、尾池工業、カネカ、大日本印刷、東レ)、中部大学、名古屋工業大学、神港精機)

本研究開発項目はグラフェンの特長の一つであるフレキシブルという性質を生かした応用先として、工業的インパクトがたいへん大きい「フレキシブル静電容量タッチパネルの実現に向けた数層の高品質グラフェンによるフレキシブル透明導電フィルム」、および、「LEDやLSIの熱問題に対処するための新しいコンセプトに基づく高熱伝導性多層グラフェン放熱材」への利用を念頭としたグラフェンの高品質合成技術と層数制御技術を確立し、平成26年6月までに最終目標を実現するため、後述の研究開発項目を実施する。

2. 6-(イ) 「フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発」

(担当機関：TASC(産総研、尾池工業、カネカ、大日本印刷、東レ))

本項目では、単層から数層グラフェン合成に対する制御性に優れたプラズマCVD法

を基本合成技術として利用し、フレキシブル静電容量式タッチパネルの実現に向けた数層の高品質グラフェンによるフレキシブル透明導電フィルムの作製技術を開発する。これにより、上記の用途に必要なグラフェンの世界最高レベルの特性、すなわち単結晶グラフェン相当の特性を実証する。特に、プラズマプロセスの精緻化やドーピング等によるグラフェンの高品質化、合成用基材の改良、さらに転写プロセスに起因する欠陥発生等の問題を解決することによって、最終目標を達成する。またサンプル評価可能な実用サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムの試作に取り組む。

【最終達成目標】（平成 26 年 6 月）

グラフェン 3 層を制御し、グラフェンのみの透過率 93%以上でシート抵抗 $150\ \Omega/\text{sq}$ 以下を目標とする（グラフェンへのドーピングを含む）。グラフェン透明導電フィルムを形成し、5mm 角で透過率 88%以上、シート抵抗 $150\ \Omega/\text{sq}$ 以下を目標とする（転写後のドーピングによる低抵抗化、および光学調整用 AR 処理などによる透過率向上を含む）。また、円筒型マンドレル法（マンドレル径 12mm）によるフレキシビリティ評価試験でシート抵抗変化がないことを目標とする。また、実用サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムを実現する。

2. 6-（ロ）「高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発」

（担当機関：TASC(カネカ、産総研、大日本印刷、東レ、尾池工業)）

本研究項目ではエレクトロニクス分野の大きな課題である LED や LSI の熱問題解決の一助とするため、従来の層間熱接続材料（TIM: Thermal interface material）とは異なる新しい概念に基づく TIM を開発する。具体的には、高熱伝導性で耐久性に優れた多層グラフェン（グラファイト超薄膜）を高分子超薄膜の高温熱処理法（高分子焼成法）を用いて実現し、さらに、開発された高熱伝導性多層グラフェンの TIM としての基本特性（熱抵抗、耐久性、など）を評価し、既存の TIM に対する特徴・優位性を明らかにする。

高分子焼成法を用いグラフェン実用化に向けての課題を以下の方法で解決する。①薄膜高分子フィルムのグラファイト化反応や挙動を明らかにし、 $3\ \mu\text{m}$ 以下の超薄膜グラファイトフィルム作製技術の確立に取り組み、最終目標である世界最高の熱伝導度である $2000\text{W}/\text{mK}$ （すなわち単結晶グラフェン相当の特性）を達成する。②超高温熱処理（最高温度 3100°C ）を利用する事でグラフェンの品質の課題を解決する。③大面積フィルムの作製が可能な方法である高分子焼成法を用いる事によりグラフェン試料の大きさの問題を解決する。

【最終達成目標】（平成 26 年 6 月）

厚さ $100\text{nm}\sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲、面積 $2\times 2\text{cm}^2$ 、面方向の熱伝導度 $2000\text{W}/\text{mK}$ 以上、厚さ方向の

熱伝導度 5W/mK の多層グラフェンの作製。それとともに T I M として必要な性能を確認・評価し、機能の検証を行う。

2. 6- (ハ) 「グラフェン高品質化のための評価技術の開発」

(担当機関：TASC(産総研、カネカ))

2.5-(イ) および 2.5-(ハ) で作製された高品質グラフェンシートや多層グラフェン膜について各種分光法等を利用した評価手法により、基材を除去することなく非破壊計測手法による層数計測手法を確立する基盤技術を開発する。また、5mm 角以上の面積を有する高品質グラフェンのシート抵抗やキャリア密度等の電気物性、光透過率や吸光度等の光学物性、熱伝導度等の熱物性をそれぞれ評価することで、単層から多層までの幅広い層数を持つ高品質グラフェンの層数と電気物性、光学物性および熱物性との相関を明らかにする。これらの成果をもとに、電気物性、光学物性、熱物性制御に資する層数計測技術の確立に取り組み、最終目標達成を目指す。

【最終達成目標】(平成 26 年 6 月)

高品質グラフェンを単層から多層の範囲で、5mm 角以上の面積を基材の除去をすることなく、非破壊で高速に層数を計測する手法を開発する。

2. 6- (ニ) 「ショウノウを原料としたグラフェン作製技術の開発」

(担当機関：中部大学、名古屋工業大学、神港精機)

グラフェン基盤研究開発に係る、大面積かつ単結晶のグラフェンを作製する技術の確立を図るため、平成 25 年末までにショウノウから製膜したグラフェンの優位性を明らかにする。

上記を達成するために、以下の研究項目の目標設定を行う。

(1) 大面積単結晶グラフェンの成膜技術の研究開発

Cu箔基板を用いて、レーザー光照射マイクロ波CVDによるグラフェンの製膜を行う。マイクロ波表面波プラズマCVDにおける、ショウノウガスをマスフローコントロールし、1~10層程度のより精密制御を行うとともに、平坦化したCu箔基板の表面エネルギーをレーザー照射によって低減し、結晶成長を促進してグラフェンドメインの大面積化を可能とする成膜技術を開発する。

成膜したグラフェンの結晶性及び層数は、(2)によって評価する。以上により、26年度終了時に目標を満たすグラフェンを成膜する技術及び成膜装置を開発する。

(2) グラフェン結晶の分析・物性評価と構造評価

(1)で成膜したグラフェンについて、各々の項目について分析・物性評価を実施してAFM等からドメインサイズの測定を行うと共に目標値を確認し、熱CVDやメタンのマイクロ波プラズマCVDから成膜されたグラフェンの欠陥、構造および導電性の評価を行い、物性の比較を実施する。

具体的な評価項目は、①ラマン散乱光マッピングによる結晶性評価、②電子顕微鏡観察による詳細構造評価による層数の評価、および③光透過率及びシート抵抗の評価を実施して、最終目標達成を目指す。

(3) グラフェン透明導電膜の転写

高品質グラフェンを絶縁体基板への高効率転写技術を開発し、例えばPET等プラスチック基板に転写する。転写後のグラフェンの光透過率及びシート抵抗を、(2)によって評価する。

【最終達成目標】(平成25年度)

光透過率80%以上かつシート抵抗 $10\Omega/\text{sq}$ 以下、または光透過率90%以上かつシート抵抗 $100\Omega/\text{sq}$ 以下の可能性を示し、ショウノウから製膜したグラフェンの物性の優位性を明らかにする。

2. 7 ナノ炭素材料の実用化技術開発

実用化技術開発においては、次の①-1から①-3した。

研究開発項目①-1「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

研究開発項目①-2「導電性高分子複合材料の開発」

研究課初項目①-3「単層CNT透明導電膜の開発」

各々の開発内容と体制は以下の通りである。

2. 7. 1 研究開発項目①-1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発

(担当機関：住友精密工業株式会社)

高熱伝導率複合金属材料の実用化に供するための周辺技術を開発し、高熱伝導率単層CNT複合金属材料を用いたヒートシンク等の放熱部材を設計・試作する。またヒートシンクを製造するためのろう付け、溶接、表面処理技術の信頼性を評価し、周辺技術を確立する。

2. 7. 2 研究開発項目①-2 導電性高分子複合材料の開発

(担当機関：東レ株式会社、日本ゼオン株式会社、アルプス株式会社、東海ゴム株式会社)

ゴム、樹脂等の高分子材料とCNT融合新材料研究開発機構を複合化し、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。

2. 7. 3 研究開発項目①-3 単層CNT透明導電膜の開発

(担当機関：日本ゼオン株式会社、東レ株式会社、富士化学株式会社)

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として開発する。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。

2. 8 研究開発の実施体制

本プロジェクトは、図II-14、図II-15に示す研究体制を構築し、研究を実施した。また、表II-1、2に委託先及び分担先における研究体制を記す。

独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター副センター長をプロジェクトリーダーとして、基盤研究開発に加えて各企業からのグループリーダーにより実用化への研究開発を促進した。開発項目②-1-1に関してはサブプロジェクトリーダーとして産業技術総合研究所本田一匡の指導のもと検討を推進する。研究開発項目②-3-1、②-3-2に関してはサブプロジェクトリーダーとして産業技術総合研究所畠賢治の指導のもと検討を推進する。②-3-3に関しては産業技術総合研究所長谷川雅孝の指導のもと検討を推進する。

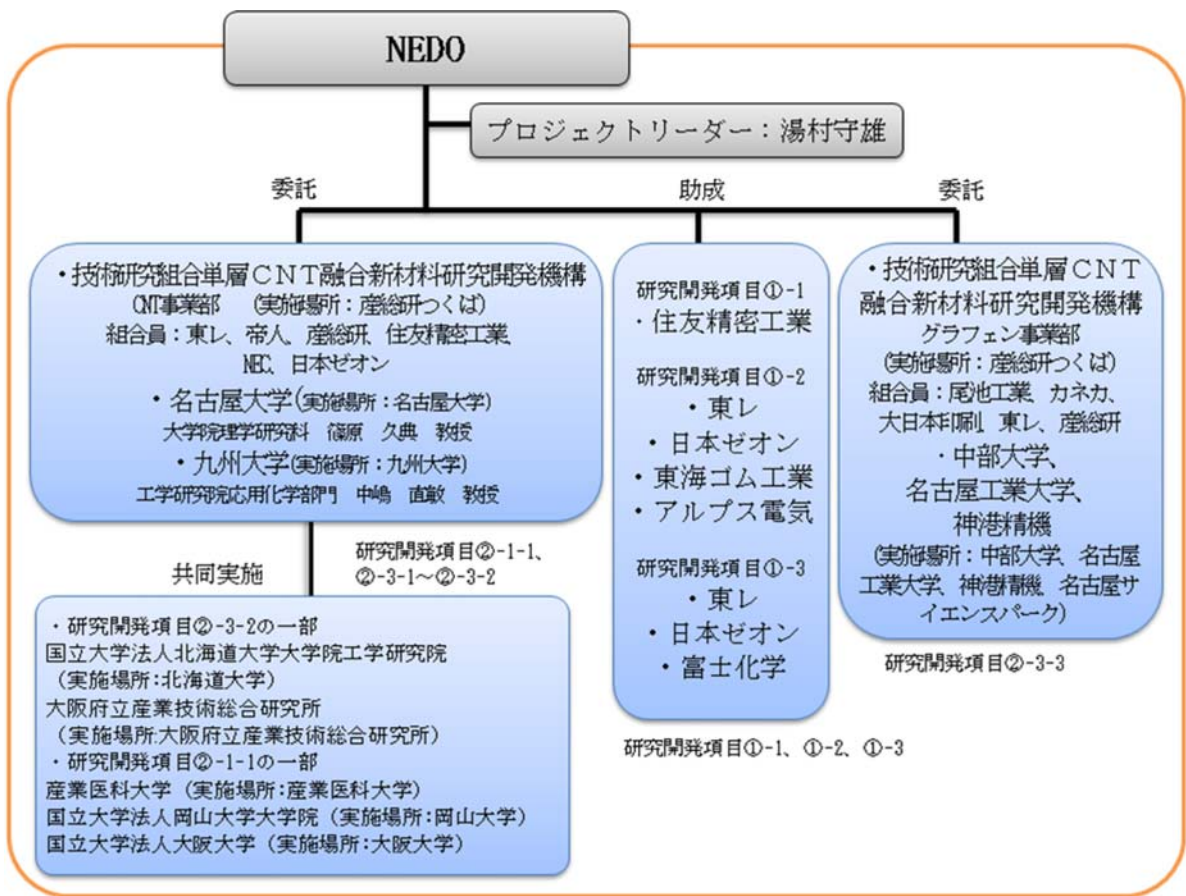


図 II-14 「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト(前半)」実施体制

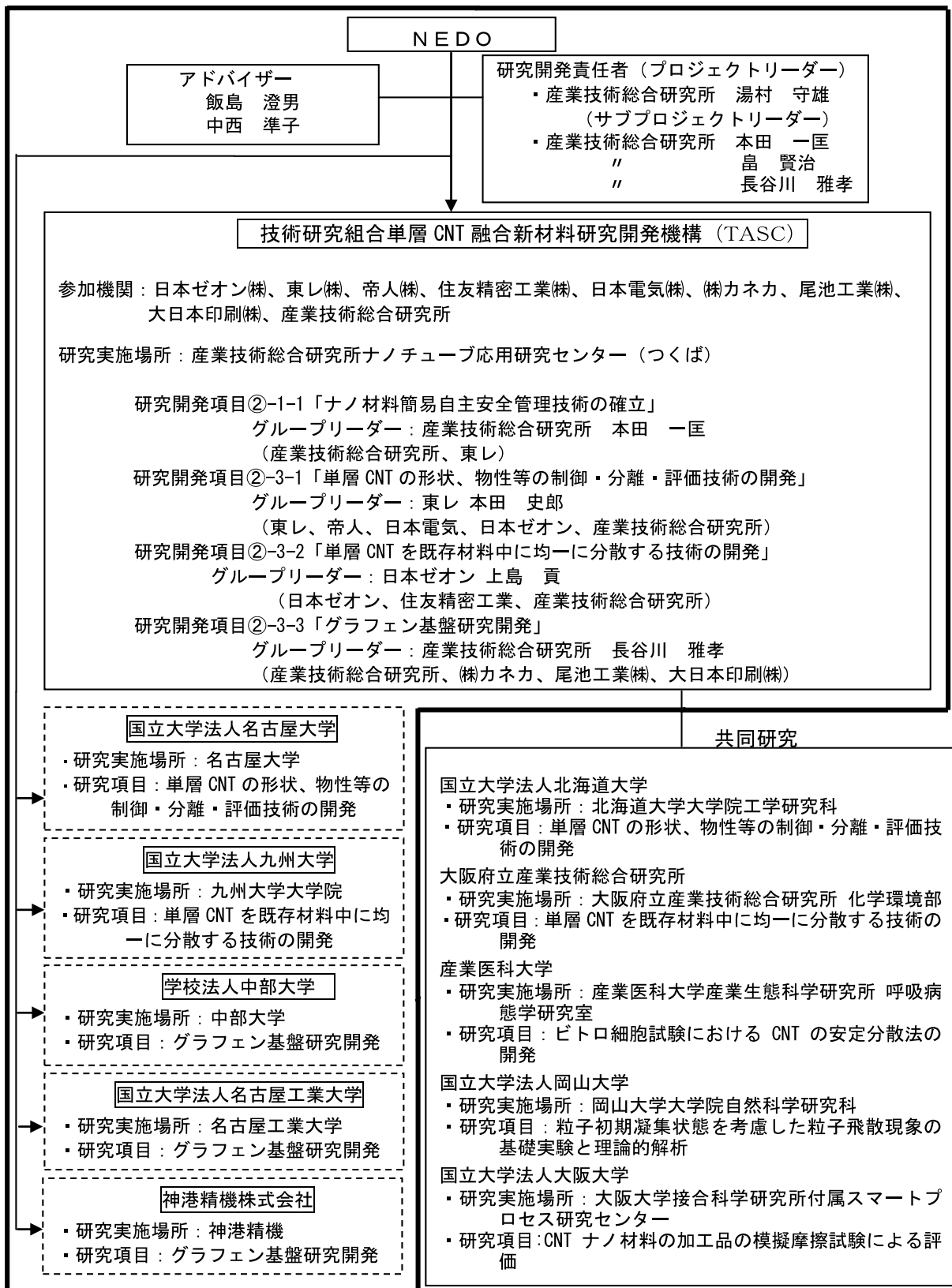


図 II-15 研究開発項目②実施体制

表 II-1 実施体制（技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構（TASC））
（研究開発項目②）

PL等	氏名	所属・役職
PL	湯村 守雄	独立行政法人産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター 副センター長
サブPL	本田 一匡	独立行政法人産業技術総合研究所安全科学研究部門 部門長
	畠 賢治	独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用 研究センター上席研究員
	長谷川 雅孝	ナノチューブ応用研究センターナノ物質コーティン グチーム チーム長
グループリ ーダー	本田 史郎	東レ株式会社 化学品研究所 ケミカル研究室長
	上島 貢	技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構（日 本ゼオンから出向）
	本田 一匡	独立行政法人産業技術総合研究所安全科学研究部門 部門長

表 II-2 TASCの共同研究先における実施体制(研究開発項目②)

共同研究先名	国立大学法人 北海道大学		
研究実施場所及 び代表研究者	住所 北海道札幌市北区北13条西8丁目		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	佐々木 克彦	大学院工学研究院人間機 械システムデザイン部門 教授	研究項目②-3-2-(e)
共同研究先名	国立大学法人 東京大学		
研究実施場所及 び代表研究員	住所 東京都目黒区駒場4-6-1		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	酒井 康行	生産技術研究所・教授	研究項目 ②-1-1-(a)-1
共同研究先名	大阪府立産業技術総合研究所		
研究実施場所及 び代表研究員	住所 大阪府和泉市あゆみ野2丁目7-1		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容

	垣辻 篤	化学環境部 化学材料系 (セラミックス分野) 主任研究員	研究項目②-3-2-(e)
共同研究先名	国立大学法人 岡山大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 岡山県岡山市津島中 3-1-1		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	後藤 邦彰	大学院自然科学研究科・教授	研究項目 ②-1-1-(a)-2
共同研究先名	国立大学法人 大阪大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11 番 1 号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	内藤 牧男	接合科学研究所附属スマートプロセス研究センター 教授	研究項目 ②-1-1-(a)-2
共同研究先名	学校法人 産業医科大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 北九州市八幡西区医生ヶ丘 1 番 1 号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	森本 泰夫	産業生態科学研究所 教授	研究項目 ②-1-1-(a)-1

表 II-3 実施体制 (TASC以外) (研究開発項目②)

委託先名	国立大学法人 名古屋大学		
研究実施場所及び代表研究者	住所 名古屋市千種区不老町		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	篠原 久典	大学院理学研究科 教授	研究項目②-3-1
委託先名	国立大学法人 九州大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 福岡市西区元岡 744		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	中嶋 直敏	大学院工学研究院 応用化学部門・教授	研究項目 ②-3-2
委託先名	学校法人 中部大学		
研究実施場所及び	住所 愛知県春日井市松本町 1200		

び代表研究員			
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	梅野 正義	総合学術研究院 客員教授	研究項目②-3-3
委託先名	国立大学法人 名古屋工業大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 愛知県名古屋市昭和区御器所町		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	曾我 哲夫	工学研究科 教授	研究項目②-3-3
委託先名	神港精機株式会社		
研究実施場所及び代表研究員	住所 神戸市西区高塚台3丁目1番35号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	竹内 達也	装置事業部 課長	研究項目②-3-3

2. 9 研究開発の運営管理

本プロジェクトでは、独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内に集中研究拠点を設置するとともに、各研究機関との共同研究も実施した。研究開発項目②-1-1、②-3-1、②-3-3 に関しては、技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）の運営機関である技術委員会・発明委員会を定期（原則1回/月）で開催、また月度報告会は毎月開催、共同研究先の参加も含めて1/4年ごとに研究開発進捗報告会にて進捗の確認、検討事項、方向性などの協議を実施した。研究開発項目②-3-3 に関しては、全研究者参加の定例ミーティング（毎週）で進捗の報告、議論を行い、研究委員会（毎月）（各参加機関の代表研究者、テーマ担当者、NEDO、METI、産総研企画）による月ごとの進捗管理、開発目標と達成度のチェックを行った。

3. 情勢変化への対応

平成23年3月の大震災被災により設備導入遅れ、開発遅れが発生し、平成22年度計画は平成23年度6月まで延期となった。

震災による設備補修、インフラ補修などの業務が発生、また東京電力管内の電力事情から、研究開発項目②「単層CNTを既存材料中に均一分散する技術の開発」のうち、金属との複合化技術開発に用いる放電プラズマ焼結装置を産総研つくば事業所から大阪府立産業技術総合研究所に移設実施するなどにより、研究計画が数カ月遅れとなった。後半研究開発を促進し遅れをほとんど取り戻しているが、一部設備導入が遅れ次年度繰越しとなった。

OECD工業ナノ材料作業部会のプロジェクトとして細胞毒性試験の一種であるコロニー系性能試験の国際試験所間比較が実施された。当該国際試験所比較に参加し、本事業で開発した技術を適用して2か月間の分散安定性を保証したスーパーグロース単層CNTの試験液を共通供試サンプルとしてEC傘下の研究機関を通じて参加機関へ提供した。

中間評価において、培養細胞試験のバリデーションを動物試験により早急に実施するよう提言された。このため平成25年度の実施計画を変更し、開発した分散調製方法により調製した二次物性の異なるスーパーグロース単層CNTやeDIPS単層CNT、多層CNTを被験材料として、ラット肺への影響を調べる動物試験を実施した。動物試験においても、実際にばく露するCNTの物理的性状により、生体影響は異なることが示された。

平成24年から急激に海外、および国内の研究開発が活発になったグラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行った。

最終目標を達成した研究開発項目②-3-1、②-3-2を前倒し終了し平成25年度までとし、平成26年度からは研究開発項目①-1-1に関しては、加速として目標追加した半導体・金属分離CNTの安全性試験、および企業ユーザーの安全性に係る調査、研究開発項目②-3-3に関しては、実用に耐えるサイズのグラフェン製膜を6月までの実施とした。さらに、多層CNT、フラーレン等も新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、本プロジェクトは新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化を加速した。これにより我が国の炭素産業の活性化を目指した。また、実用化に通じる安全性、分散体評価技術を共通基盤技術として開発し、試料提供、技術移転等を通じて、実用化を目指す企業をサポートする事業とした。

グラフェンに関しては、委託事業実施中の企業ヒアリング、展示会で要望の調査を行い、新たな実施内容の追加（5mm角→A4サイズ透明導電フィルム）を行った。また、多層グラフェンの加速器用ビームセンサー用途検討を行い、実用化、商品化へ結びついた。

4. 評価に関する事項

4. 1 技術推進委員会

NEDOが選定した外部有識者（大学研究者、技術ジャーナリスト）により構成された技術推進委員会を平成24年1月13日に開催した。この中で、多層CNTに対する単層CNTの優位性を明確にすること、CNTのみならず他の素材との比較での応用用途の可能性、海外との比較での開発状況の位置づけなどの明確化が必要との指摘があり、以後の研究で検討を加えた。

4. 2 中間評価

NEDOが選定した外部有識者（大学研究者、企業研究者）により構成された中間評価分科会を平成24年7月20日に開催した。既存材料との複合化のための分散技術は世界をリードするもので、国のプロジェクトとして意義あるものであり、概ね計画通り実施して良いとの評価を受けた。

一方で、安全性培養細胞試験のバリデーションを動物試験により早急に実施するよう提言された。このため平成25年度の実施計画を変更し、開発した分散調製方法により調製した二次物性の異なるスーパーグロース単層CNTやeDIPS単層CNT、多層CNTを被験材料として、ラット肺への影響を調べる動物試験を実施した。

III. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 プロジェクトの概要

本プロジェクトの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っていないが、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等のナノ炭素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、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行う。

本プロジェクトの後半では、③で記載したようにナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等）が新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、本プロジェクトは新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化を加速する。これにより我が国の炭素産業の活性化を目指す。本事業原簿は終了したプロジェクト前半の研究開発について記載する。

前半の研究開発では、低炭素社会の実現に資する超軽量・高強度複合材料をはじめとする様々な産業応用を可能にする単層CNTの高品質化・部材化を図り、未来の省エネルギー社会の実現を目指した単層CNT産業創成のための応用基盤研究を行う。

1.2 研究開発の目標

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され、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、既存材料と複合する技術を開発する。本研究開発は、産業技術総合研究所の有する単層CNT合成・分離・成形加工に関する各種コア技術と、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複合材料製造の基盤技術を開発し、更に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産業の創成、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。

1.3 研究開発内容

上記目標を達成するために、以下の研究開発項目を実施する。

研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発（NEDO負担率1/2）

（平成23年度から平成26年度）

①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

- ①-2 「導電性高分子複合材料の開発」
- ①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

研究開発項目② ナノ炭素材料の応用基盤技術開発

(平成22年度から平成26年度)

- ②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

(平成22年度から平成25年度)

- ②-3-1 「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」
- ②-3-2 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

(平成24年度から平成26年度)

- ②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」

1.4 各研究開発項目の課題内容

上記目標の達成のため、オープンイノベーション施策の元、各研究開発項目の成果を共有し、かつ緊密に連携をとることによって、開発サイクルを効率化し、材料、部材、用途と川上から川下まで一気通貫に技術開発する。それぞれの研究開発項目において以下に示す研究開発を実施する。

1.4.1 ナノ炭素材料の応用基盤技術開発

- ②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

- ・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 (2.1.1)
 - ・簡易で迅速な有害性評価手法の開発 (2.1.1.1)
 - ・安価で簡便な暴露評価手法の開発 (2.1.1.2)
 - ・国際動向の把握と自主安全評価技術の適用 (2.1.1.3)
- ・CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法のためのケーススタディの実施 (2.1.2)

- ②-3-1 「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

- ・単層CNTの形状制御技術の開発 (2.2.1)
 - ・実用化にむけてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術開発 (2.2.1.1)
 - ・単層CNT品質管理評価技術の開発 (2.2.1.2)
 - ・炭酸ガスレーザー蒸発法を用いたCNT形状制御基盤技術開発 (2.2.1.3)
 - ・スーパーグロース法CNTの形状制御技術と形状評価技術開発 (2.2.1.4)
 - ・スーパーグロース法による単層CNT形状制御合成基盤技術開発 (2.2.1.4.1)

- ・ 単層CNTフォレストの特性と単層CNTの形状の関係評価技術 (2.2.1.4.2)
- ・ 金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術 (2.2.2)

②-3-2 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

- ・ ポリマーに分散する技術の開発 (2.3.1)
 - ・ 分散剤の設計、合成技術の開発及び分散工業化技術の開発 (2.3.1.1)
 - ・ 分散工業化基盤技術の開発 (2.3.1.1.1)
 - ・ ポリマーに分散する技術の開発 (2.3.1.1.2)
 - ・ スーパーグロス単層CNT樹脂・ゴム複合材料技術の開発 (2.3.1.2)
- ・ 銅及びその他金属材料中に分散する技術の開発 (2.3.2)
 - ・ 金属中に分散する技術の開発 (2.3.2.1)
 - ・ スーパーグロス単層CNT・銅複合材料技術の開発 (2.3.2.2)

②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」

- ・ フレキシブルグラフェン透明電極フィルムの開発 (2.4.1)
- ・ 高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発 (2.4.2)
- ・ グラフェン高品質化のための評価技術の開発 (2.4.3)
- ・ ショウノウを活用した単結晶グラフェンの研究開発 (2.4.4)

1.4.2 ナノ炭素材料の応用基盤技術開発

①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

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。

①-2 「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。

①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

タッチパネル、電子ペーパー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。

1.5 各研究開発項目の成果要約

本プロジェクトの各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。

1.5.1 ナノ炭素材料の応用基盤技術開発

1.5.1.1 研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

- ・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 (2.1.1)

CNTをケーススタディとして、培養細胞に影響を与えない分散調製方法を用いた迅速簡易な有害性評価手法を開発し、試験液の特性評価及び細胞試験における最低限必要な試験項目と試験系を確立した。また、事業者による自主安全性評価支援のために、試験手順をとりまとめた安全性試験手順書を作成し公開した。

- ・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 (2.1.1)【平成26年度実施分】

半導体型および金属型CNTをケーススタディとした動物試験を実施し、簡易な有害性評価手法としての細胞試験の補完することができた。

- ・単層CNT品質管理評価技術の開発 (2.2.1.2)

飛散CNTの簡便な計測法を開発すると共に、実際の現場でその有用性を実証した。また、CNT粉体及びCNT複合材料の使用や加工時等の粒子飛散性評価手法を開発し、評価事例を示した。そして、計測法と計測事例をとりまとめた「CNTの作業環境計測の手引き」(日本語版と英語版)を作成・公開した。

- ・国際動向の把握と自主安全評価技術の適用 (2.1.1.3)

諸外国および国際機関における工業ナノ材料を対象とした法規制やガイドラインの策定に関する情報を収集し、ウェブサイトやtwitterを利用した発信を継続している。また、国際標準化機構(ISO)のTC229(ナノテクノロジー技術委員会)の第3作業部会(健康安全環境)の会議に出席するとともに、回覧される文書を国内関係者に配布し、コメントを提出するプロセスを継続している。細胞(in vitro)試験用分散液の評価指針に関する新規技術仕様書(TS)を提案し、規格化に向けて順調に進んでいる。経済協力開発機構(OECD)の工業ナノ材料作業部会(WPMN)のスポンサーシッププログラムにおいて日本がスポンサーとなっている単層CNTについて、スーパーグロース単層CNTをプリンシパル材料に提案し、そのために必要なデータを作成・提供した。

- ・CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法のためのケーススタディの実施 (2.1.2)

炭素系ナノ材料の有害性に関する文献調査をもとに、動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の簡易評価手法の開発戦略を立案し、2.1.1.1で設定した自主安全管理評価のために必要な試験項目や試験系を選択する上で必要な背景データの提供を行った。また、SG単層

CNT及びeDIPS単層CNTをモデル化合物として、MSDSの追加情報として顧客に配布するケーススタディ報告書を作成し公開した。

1.5.1.2 研究開発項目②-3-1 単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発

・実用化にむけてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術開発 (2.2.1.1)

(1) eDIPS法によって反応条件を様々に検討し、単層CNTの直径制御合成技術を開発し、量産化に向けた基盤技術を構築した。

(2) 単層CNTの形状と導電性に関する探索研究を行い、CNT透明導電膜としての性能が最も高かった直径1.3nmの単層CNTの形状制御合成技術を確立し、従来よりも一桁高い合成スループットを達成した。

(3) 以上の成果を生かして、本研究テーマでは他のグループに多数サンプル提供を行うことによりプロジェクト内のシナジー効果を発揮することに努め、さらに外部へのサンプルワークとして多数のサンプル提供を行った。

・単層CNT品質管理評価技術の開発 (2.2.1.2)

(1) 遠赤外領域におけるアンテナ効果を利用することによって、単層CNT長さおよび品質を100nm~10 μ mの広範囲で簡便に測定できる手法を確立した。

(2) 様々な直径分布をもつ単層CNTに対応可能な直径・カイラル指数測定システムや、金属・半導体特性評価法を開発し、単層CNTとフラーレンなどの吸着分子・不純物との相互作用を検出する手法およびCNT壁中の空孔を効率的に計測できる手法を確立した。

・炭酸ガスレーザー蒸発法を用いたCNT形状制御基盤技術開発 (2.2.1.3)

(1) 炭酸ガスレーザー蒸発法により、直径：1.8nm（半値幅：0.2nm）や直径：2.0nm（半値幅：0.6nm）、G/D比：130の特徴を持つ単層CNTの製造条件を確立した。

(2) 電気炉を使用しないコンパクトな量産化装置を製作した。

(3) 東レ(株)にて透明導電膜の測定を実施した。

・スーパーグローブ法による単層CNT形状制御合成基盤技術開発 (2.2.1.4.1)

単層CNTフォレスト合成において、スーパーグローブ法に基づく広範囲の構造制御技術を開発し、すべての最終目標を達成した。

・単層CNTフォレストの特性と単層CNTの形状の関係評価技術 (2.2.1.4.2)

(1) 熱、電気、力学（接着性、粘弾性）特性、および分散性の標準評価技術やバッキーペーパーの作製・評価技術を開発した。

(2) 無配向構造に起因する密度制御によって調整可能な温度不変の粘弾性CNT材料を開発し、従来の粘弾性材料と異なり、密度の増加とともに貯蔵弾性率(剛性)と減衰比(エネルギー散逸性能)がともに増加することを明らかにした。

(3) 構造と特性の関係を解明し、導電率、熱伝導率、力学強度の向上に必要なCNT構造をそれぞれ明確にした。

・金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術(2.2.2)

(1) ゲルカラムクロマトグラフィー法の分離原理説明により、TASCで作製したeDIPS単層CNTを純度95%以上、収率80%以上で分離する技術を開発し、さらに長さ分離を同時に行う事で、長尺・高純度半導体型CNTの分離技術を確立した。得られたCNTによる薄膜トランジスタで、ポリシリコン並の高性能が容易に得られた。また、大型カラムの試験を行い、10g/日の分離処理が可能である事を示した。

(2) イオンを残留しない金属型・半導体型単層CNT分離技術を開発した。界面活性剤の影響が抑制された状態で、移動度・オンオフ比など半金分離単層CNTのデバイス特性を評価することに成功した。

(3) 可動部分を持たないラマン分光器を用いて、迅速にCNTのラマン散乱を測定し純度を評価する技術を開発した。また、オンラインで金属型および半導体型のCNT固有の吸収をオンラインで測定することにより、金属型および半導体型CNTの濃度をオンラインで評価する技術を開発した。

(4) デバイス形状での輸送特性を検証するための技術を開発した。プラスチックフィルム上印刷デバイスへの応用に向け、デバイス構造の検討、均一性向上、欠陥率低減などの基盤技術を開発し、アレイ動作および高速動作の確認に成功した。

(5) 単層CNT分散液を加圧して微少な穴を通すだけで分散する(ナノマイザー)手法により、G/D比が分散前よりも劣化すること無く、収率50%以上で単分散する技術の開発に成功した。

1.5.1.3 研究開発項目②-3-2 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発

・ポリマーに分散する技術の開発(2.3.1.1.1)【日本ゼオン】

本開発項目において、水系プロセスであるラテックス法を用いて高導電性ゴム複合物を高スループットで製造する基礎技術を構築できた。当該手法は、ゴム系、樹脂系いずれのポリマーにも適用可能であり、汎用性の高い技術であることが確認された。kgスケールでの製造プロセスで最適化を行い、CNTの分散、CNT分散液とラテックスの混合、複合材料回収に関する各工程で基盤技術を確立し、複合材料製造プロセス基盤技術確立を達成した。また、水系プロセスが適用できない有機溶媒系で使用できる、安価かつ効果的なCNT分散剤を見出し、作用メカニズムを推定した。

実際の用途展開を想定した樹脂・ゴム等に、電気伝導率を 10^{10} (100 億) 倍以上改善することを目標として研究開発を行ったが、 10^{-13} S/cm程度の導電率の樹脂、ゴムへSGCNTを配合して101S/cm以上に導電率を向上できた。また、SGCNTと導電性添加剤を併用することにより、最大145S/cmまで導電率を向上させた。本手法で得られる複合材料は、安価な導電性添加剤を使用していることから、材料コストを大幅に低減する付帯効果もある。

・ポリマーに分散する技術の開発 (2.3.1.1.1) 【九州大学】

本研究により、これまで実現されていなかった、多環芳香族分子や樹脂とSGCNTとの相互作用の高速・少量解析技術の確立に成功した。多環芳香族分子とSGCNTとの相互作用においてはSGCNTが太いという特長と曲率が小さいという特長の両方を分子が感じていることが明らかとなり、興味深い結果を得た。また汎用高分子とSGCNTとの相互作用解析においてはPVCやPVPが効率的な可溶化をもたらす理由がより強い相互作用にあるというメカニズムを明確に説明した。

従来、樹脂とCNTとの相互作用解析には超音波分散・ろ過といった手間のかかる作業が必須であったが、本研究で確立した技術を使うことにより、ポリマーの低濃度溶液をカラムにフローさせるのみという効率的かつコンビナトリアル的な最適樹脂選択手法を手に入れたことになる。これにより、分子構造のカスタマイズや、樹脂・SGCNT混練作業に入る前の予備検討が迅速かつ少量で行えることになり、開発スピードのアップにおいて極めて意義が大きい。

・スーパーグロス単層CNT樹脂・ゴム複合材料技術の開発 (2.3.1.2)

本研究項目を通じて、SGCNTを用いた塗膜、および複合材料の大きな可能性を明らかにすることができた。塗膜は他のCNTに比べて強度があり、自立可能であり、さらに高い平滑性を有する。このような塗膜は、例えばスクリーン印刷技術などと併用することにより塗布型の配線の構築などの可能性を秘めている。

複合材料に関しては、少ない添加量で種々のマトリックス中で導電パスを形成させることができることが明らかになった。また高い熱伝導性や伸縮させても導電性が低下しないなど、SGCNTのみで達成可能な優れた特性を明らかにすることに成功した。このような特性は、SGCNT以外のCNTでは達成できない特性であり、SGCNTの実用化に対して大きな寄与をすることが期待される。

・金属中に分散する技術の開発 (2.3.2.1)

(1) 主にパワー半導体用等の高効率放熱板への適用を目的とし、単層CNTであるSGCNTを用いた高熱伝導材料の開発を進め、高熱伝導特性を有するCNT-金属複合材料の基盤となる基礎的な知見を得ることができた。

(2) 放電プラズマ装置を用いたSGCNTの改質処理による高結晶化技術を開発した。また改質処理後CNT他カーボンファイバーの最適な分散技術を開発することができた。

(3) 粉末冶金法による複合化技術を開発し、CNT複合材の高熱伝導化を達成することができた。

(4) CNT複合材の熱膨張率を5~15ppmにすることができ、最終目標を達成した。これによりパワー半導体等の用途に適用する際に必要となる、熱膨張差による剥離等を最小限とし、密着性を保持することの目的を得た。

・スーパーグロス単層CNT・銅複合材料技術の開発 (2.3.2.2)

スーパーグロス法単層CNTを銅などの金属を電気めっきにより複合化し、軽量で高導電率のCNT銅複合材を製造することに成功した。CNT銅複合材をリソグラフィでパターン形成する微細加工プロトコルの開発に成功し、微小電子デバイスの配線や回路のような任意の形状や寸法を持つ様々なパターンの形成が可能となった。CNT銅複合材料は1~20 μm の寸法(精度0.3 μm)でパターン形成することができる。

CNT銅複合材組成が銅60vol%、CNT約40vol%のとき、導電率は $4.7 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ を示し、これは純銅の導電率($5.8 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$)とほぼ同等であり、バルク密度は5.2g/mLで、純銅(8.9g/mL)に比べて42%も低く、また電流密度耐性は600MA/cm²であり、これは純銅(6.0MA/cm²)の100倍の値であり、軽量で高導電性の導電部材として有望な特性を有することが明らかになった。更に線膨張係数が $6.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と純銅($17.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)よりも60%も低くシリコン($3.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)と同等であることから、優れた熱サイクル耐性が期待される。

1.5.1.4 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発

本研究はグラフェンの特長を生かした応用先として、フレキシブル透明導電フィルム、および、高熱伝導性多層グラフェン放熱材への利用を念頭として下記の研究開発項目を実施し、目標を達成した。

(1)フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発

プラズマCVDによるグラフェン合成に関して、不純物取り込み抑制・低温合成による高品質化、合成用基材表面の最適化・前後処理の高度化などに取り組んだ。透明導電フィルムの開発においては、ドーピング・改質・複合化・転写技術の高度化、欠陥制御・高品質化処理などの技術開発に取り組んだ。これらにより、グラフェンのみの透過率93%以上・シート抵抗150 Ω 以下、5mm角で透明基材を含めた透過率88%以上・シート抵抗150 Ω 以下を達成した。円筒型マンドレル法(マンドレル径12mm)によるフレキシビリティ評価試験で、シート抵抗の変化がないことを確認した。さらに大面積グラフェンフィルムの評価を行い、有望な応用先の検討を行った。

(2)高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発

超高温処理と昇温プロセスの改良、炭素化およびグラファイト化過程での皺発生を抑制する技術を開発し、多層グラフェンフィルム（厚さ：0.9、1.4、2.1 μm ）の面方向で2000W/mK以上の熱伝導性を達成した。ここでは周期加熱法ならびにレーザーフラッシュ法での測定結果を比較検証しながら精度の向上を図った。また厚さ方向の熱伝導度5~7W/mKを得た。面積については2 \times 2cm²以上を達成した。また1~3 μm の多層グラフェンについてそのTIMとしての特性（熱抵抗特性）を評価した。

(3) グラフェン高品質化のための評価技術の開発

分光エリプソメトリー法などの光学的手法により、光透過率とTEM断面観察で層数を見積もったグラフェン膜を評価した結果、酸化していないグラフェンの屈折率 n と消衰係数 k はHOPGの値と同じであることを明らかとした。従来評価が困難であった多層グラフェン膜の熱伝導度の適切な評価法を確立した。レーザーラマン散乱スペクトル測定により、銅箔上のグラフェンの層数を簡便に非破壊で評価する手法を開発した。プラズマCVDで合成したグラフェン膜の微細構造をプローブ顕微鏡により解析し、ドメインサイズが数nmから100nm程度であることを明らかにした。

(4) ショウノウを原料としたグラフェン作製技術の開発

平成24年度は、製作するマイクロ波プラズマ装置の仕様の検討を行った。既存の装置に対して、大きな設計変更が必要な箇所は、レーザー光導入とショウノウ供給器の二つが挙げられる。それらの仕様決定および概要設計を行った。平成25年度に、装置本体を8月初旬、ショウノウ供給器を10月初旬に名古屋サイエンスパーク連携リサーチセンターに設置した。レーザー光導入部については、既存装置ではプラズマ源のサイズが Φ 300mmであったところを Φ 125mmまで小型化し、プラズマ源から50mmの位置のステージの中心に、22.5°でレーザー光を導入することができた。ショウノウ供給器については、ページおよびキャリアガスを出来るだけショウノウチャンバーの下部へ導入し、チャンバー内ガスが攪拌されるように考慮した。

今回作製した装置で成膜を行い、ラマン分光法によりグラフェンの成分が含まれていることを確認した。ショウノウを原料に用いた熱CVDにより合成したグラフェン試料の層数、質をラマン分光分析により評価した。合成されたグラフェンの質に関しては、いずれの位置についても欠陥密度に比例するDバンド強度が低く高品質なものが合成されていることが確認できた。Gバンドと2Dバンドのピーク比（ I_G/I_{2D} ）からも、良好なグラフェンが形成されていることがわかった。

大きな単結晶グラフェンの成長を目的として、大気圧下で、ショウノウをゆっくり蒸発させることにより、ショウノウからCu箔上にサイズが80 μm の大きい単結晶グラフェンを作製することに成功した。

大きな単結晶グラフェンをPET上に転写することにより、グラフェン膜のシート抵抗は520 Ω/sq 程度であることを確認した。転写したグラフェン膜の光透過率は、波長550nmにおいて約90%であった。Cu箔上に形成されたグラフェン膜の表面にポリメチルメタクリレ

ート (PMMA) をコート・乾燥し、一方 Cu 箔は硝酸鉄水溶液にてエッチングし、PET 基板上に転写した。グラフェン膜に PMMA や金属粒子が残ってグラフェンの特性に影響するので、転写グラフェン膜の低いシート抵抗や高い光透過性を達成には希釈した硝酸処理とアセトンを含め処理することが重要であった。

新しく設置されたレーザー照射器付マイクロ波プラズマCVD装置を用いて、GaN半導体レーザー光 (波長 $0.4\ \mu\text{m}$, 出力 10W) を直径 5cm に拡大して触媒金属Cu上に照射して、グラフェンの成膜実験を行った。ラマン分光、転写グラフェンのシート抵抗、光透過率を求め、これまでレーザー励起グラフェンの成長に使用されたレーザーパワー密度より $1/10^6$ の微弱の光でも、グラフェンの膜質を改善することができた。5員環、6員環を持っているショウノウによるグラフェンは、小分子のメタンによるグラフェンに比べて、膜質が優れていることが分かった。

レーザーを照射しない状態で紫外線カットをすると、無ドーピングでシート抵抗 $1.3\text{k}\Omega/\text{sq}$ (最良値 $0.47\text{k}\Omega/\text{sq}$)・光透過率 92.5%が、ドーピングによりシート抵抗 $0.46\text{k}\Omega/\text{sq}$ 、光透過率 91.8%と向上し、初期 (平成 25 年末) の目標 (シート抵抗 $1\text{k}\Omega/\text{sq}$ 以下・光透過率 90%以上) を達成した。

今後の研究開発 (紫外線カットやレーザー光照射等) で、ITO の理論値 (シート抵抗 $100\ \Omega/\text{sq}$ ・光透過率 90%) 以上の良質なグラフェンが得られると思われる。

1.5.2 ナノ炭素材料の実用化技術開発

ナノ炭素材料は軽量で、優れた導電性、伝熱性を持つ。その高い伝熱性を利用して、パソコン、サーバー用のヒートシンク、自動車等輸送機器の冷却装置やパワーエレクトロニクス機器の放熱板等に用いられる放熱部材の熱伝導率の向上が可能である。また、ナノ炭素材料の応用により、冷却に必要な動力の削減や自動車の軽量化等につながり、エネルギー消費の削減が進みにくい民生・運輸部門での省エネルギーを図ることができる。さらに、ゴムや樹脂等の既存の高分子材料に、ナノ炭素材料を複合化させることにより、従来の物性を保持しつつ、高い耐久性、電気伝導性、強度を有する材料となることが明らかになってきた。これらの複合材料は、低コスト、軽量で新機能を有するアプリケーションへと発展し、新たな製品勢力となり得る。また、ナノ炭素材料の導電性を利用して、フラットパネルディスプレイやタッチパネル等で利用される透明導電膜へも応用が可能である。現在、透明導電膜としてレアメタルであるインジウムを使用したITO (酸化インジウムスズ) が広く用いられているが、新たな透明導電膜の開発が急務である。このような背景を鑑み、以下の研究開発を行った。

1.5.2.1 研究開発項目①-1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発

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した。具体的には、他の金属材料

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った。

高熱伝導率複合金属材料の実用化に供するための周辺技術を開発し、高熱伝導率単層CNT複合金属材料を用いたヒートシンク等の放熱部材を設計・試作した。またヒートシンクを製造するためのろう付け、溶接、表面処理技術の信頼性を評価し、周辺技術を確立した。

1.5.2.2 研究開発項目①-2 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した。

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した。

1.5.2.3 研究開発項目①-3 単層CNT透明導電膜の開発

タッチパネル、電子ペーパー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を用いて開発した。

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として開発した。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た。

1.6 プロジェクト成果の位置づけ

上記に示した本プロジェクトにおける成果は、主に産業技術総合研究所や大学の有する単層CNT合成・分離・成形加工に関する各種コア技術と、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た結果として結実したものである。また、平成24年度から同時進行的に実施した企業による実用化技術開発は、応用基盤技術開発によって生み出された試料、技術を取り入れており、産学官連携・オープンイノベーションによる優れた成果が上がっているという意味できわめて意義深い。企業による実用化技術開発や、サンプル提供による普及活動により、民間企業での研究開発をサポートする重要な基盤として位置づけられる。

プロジェクトが後半の事業へ移行するにあたり、基盤技術開発から応用技術開発へフェーズが移行したケース、普及活動から応用技術開発化されたケースがあり、今後の実用化、事業化が期待できる。

2. 研究開発項目ごとの成果

2. 1 研究開発項目②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

2. 1. 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」

【平成26年度実施分】

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(1) CNTを安定に分散調製する手法を、応用材料である半導体型および金属型CNTに適用することができた。

(2) 半導体型および金属型CNT調製液の分散安定性を確認し、CNT調製液の特性評価手法を、CNT応用材料に適用することができた。

(3) 半導体型および金属型CNTを対象材料として、ラット気管内投与試験を実施し、投与後1週間での肺組織における炎症をエンドポイントとした病理観察や生化学的解析を行った。生体影響が半導体型および金属型CNTで異なることを明らかにした。

2) 研究開発成果

CNTをはじめ、カーボン素材は、電気を通しやすく、軽くて、強度があるなどさまざまな特性から、電子デバイスをはじめとしたさまざまな分野で、応用が模索されている。国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)委託事業「低炭素化社会を実現する革新的CNT複合材料開発プロジェクト」(P10024)では、「金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術」(担当機関: TASC、(日本電気株式会社(NEC)、独立行政法人産業技術総合研究所)をテーマに掲げ研究開発を行っている。本課題では、産業技術総合研究所で開発された全く新しい単層CNTの分離法である、ゲルカラムクロマトグラフィー分離法を礎とし、金属型単層CNTと半導体型単層CNTを高純度に高収率で、かつ安価に大量に分離する技術を開発し、単層CNTの電子デバイス応用に向けた、世界最先端材料技術を確立することを目的としている。これにより、純粋な半導体型単層CNTはトランジスタやセンサの原料に、純粋な金属型単層CNTは透明導電膜に利用可能で、特にプリンタブルエレクトロニクスへの適用により、大幅な省エネルギー・省資源化を実現することが期待されている。

一方、ナノ材料のリスク評価の中で、CNTなどの繊維状ナノ材料がアスベストと形状が似ていることから同様の有害性を発現するのではないかという繊維病原性仮説が提案されているが、その信憑性を科学的に検証することは、CNTのリスク評価に新しい局面を切り開くために必要不可欠である。また、金属型単層CNTと半導体型単層CNTそれぞれの有害性に関する情報は現在のところ世界的にも皆無である。産業利用を安心して進め

るために、金属型および半導体型単層CNTの有害性の相違を早期に確認することは、社会の要請に対する回答のひとつであると共に、製品開発メーカー等の事業者のイノベーションに役立つものと考えられる。

半導体型および金属型単層CNTの有害性の相違を早期に確認することをこの課題のアウトプット目標とし、その達成によって、TASCにおいて開発した新たな単層CNTの金属型および半導体CNTに安全性情報を負荷することで、その事業展開を飛躍的に加速させることをアウトカム目標とする。

試験概要は、以下の通りである。TASCで開発した単層CNTを基にして分離した金属型単層CNTと半導体型単層CNTを、動物試験用に分散調製を行う。分散調製および分散調製液のキャラクタリゼーションは、TASCで公開した「安全性試験手順書」に準拠した。金属型単層CNTや半導体型単層CNT、その元となる単層CNTや対照物質等を被験物質として、ラット気管内投与試験を実施し、呼吸器への炎症を中心とした有害性の評価を行った。投与後、7日までラットを飼育し、その間、経時的にラットの肺組織等の器官の切除や観察、さらに肺の炎症を中心とした項目を検査した。また、動物試験試料について、生化学的な検査を実施した。さらに、肺胞内での単層CNTの移行を調べるために、これらに局在するマクロファージ等の各種細胞について電子顕微鏡を使った解析を行った。

(1) 動物試験のためのCNT分散調製手法の開発

一般的にCNTを含めたナノ材料は非常に不安定であり、大きな凝集・凝塊化が進行する。この結果、沈降したナノ材料が細胞に直接堆積することになり、安定的な動物試験による有害性評価を実施することが困難である。再現性の高いナノ材料の簡易で迅速な分散調製方法の開発は、動物試験による安全性評価の必須である。

・TASC研究開発グループから供給を受けたeDIPS単層CNTを由来とする半導体型および金属型単層CNT試料、およびeDIPS単層CNTをケーススタディとした(図2.1.1.4-1)。調製原液中でのCNTの二次的特性や細胞培地中の組成変化などの計測を行いながら、分散調製手法を開発した(図2.1.1.4-2)。本手法の特徴は、毒性を持つ可能性のある合成界面活性剤などの分散剤は使用せず、培養液中の成分であるウシ血清アルブミン(BSA: Bovine Serum Albumin)を分散剤として用いることや、超音波処理や遠心分離とろ過を組み合わせ、「細胞培地中でのナノ材料の凝集体サイズ」等をコントロールできることである(遠藤茂寿ら, 超音波により水中分散されたCNTの形態評価, 粉体工学会誌, 49, 483, 2012)。さらに、本手法は、培養細胞を用いた*in vitro*試験による安全性評価と同様の手法のため、細胞試験と動物試験のそれぞれの結果について、異なる物理化学的な要因を介せずに比較検討が可能となる。

・実施例として、(1)で開発した簡易で迅速な単層CNT分散調製方法により、二次粒子の形状が異なるようにeDIPS単層CNTを由来とする半導体型および金属型単層CNT試料、およびeDIPS単層CNT試料を10mg/mLのBSA水溶液中に分散し、試験

試料となるCNT懸濁液を調製した。ここでのCNTの液中分散では、何れの試料も、1.4～1.5mg/mLでBSA水溶液中に仕込み、超音波ホモジナイザー（Branson SONIFIER 250）によって5時間、超音波照射を行った。なお、超音波照射中における温度上昇を抑えるため、分散容器は氷水によって冷却された。その懸濁液を遠心加速度 $6,000\times g$ で15分間、遠心分離し、上清を回収した。そして得られた上清・懸濁液から動物試験において必要とされる濃度の試験用分散液を調製した。

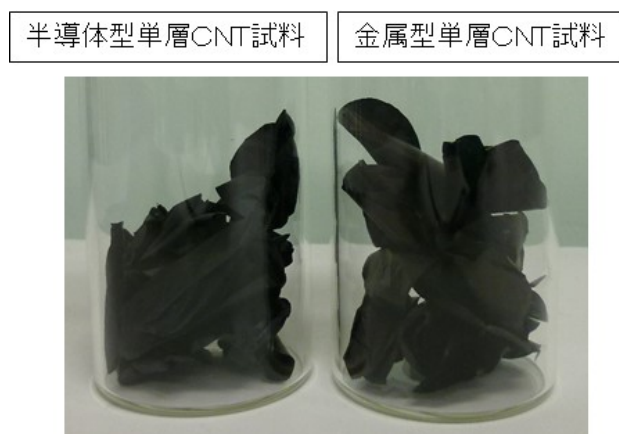


図 2.1.1-1 半導体型および金属型単層CNT試料

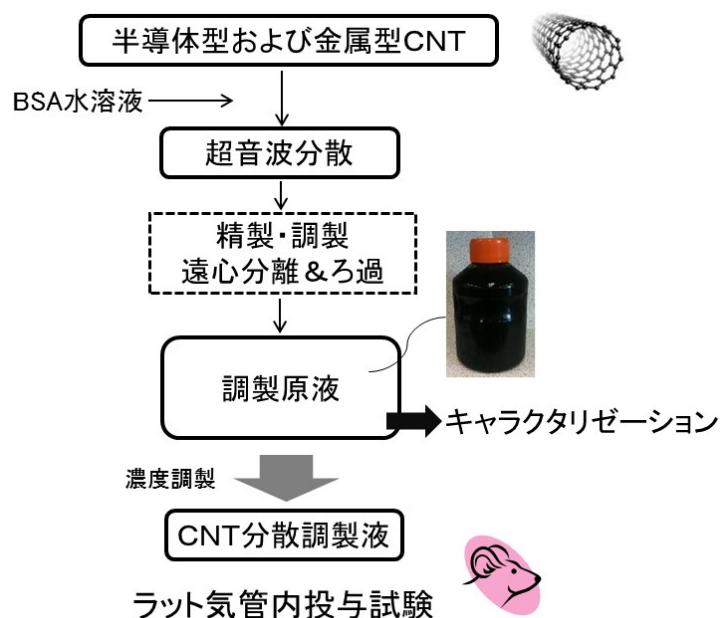


図 2.1.1-2 ラット気管内投与試験のためのCNTの調製とキャラクターゼーション

(2) CNT分散調製液の特性評価

・(1)の開発手法に基づいて調製したeDIPS単層CNTを由来とする半導体型および金属型単層CNT試料、およびeDIPS単層CNTの分散調製をケーススタディとし、分散調製原液に分散することで生じる二次的な特性変化(特に有害性評価期間内の経時変化)を以下の物性パラメータを指標として計測した。すなわち、(1)動的光散乱法による評価:試験期間内におけるサイズに大きな変動がなく、希釈による粒径変化は観測されないことの確認。(2)全炭素濃度変化の評価:有害性試験期間内におけるCNT分散調製液が安定に分散されていることの確認。(3)電気泳動光散乱測定による評価:分散調製液に分散されたCNT二次粒子の表面電位は全ての試料でほぼ同一にマイナス帯電しており、CNT表面は全て同じ表面状態であることの確認。(4)ICP測定による評価: CNT分散調製液中の金属イオン成分の変化量が有害性評価に影響のないことの確認。(5)電子顕微鏡(TEM)による評価: CNT分散調製原液中のCNTの長さの確認である。

・実施例として、(1)で開発した簡易で迅速な単層CNT分散調製方法により、次粒子の形状が異なるように調製したeDIPS単層CNTを由来とする半導体型および金属型単層CNT試料、およびeDIPS単層CNT試料の二次的な特性について評価した。分散調製液中のCNT長さは、各試料とも1,000本以上のCNTのTEM像を画像解析で求めた。半導体型単層CNT(以下、SeDIPSと称する)および金属型単層CNT(以下、MeDIPSと称する)の長さは、それぞれ幾何平均で約 $0.5\mu\text{m}$ であり、eDIPS単層CNT(以下、eDIPSと称する)の長さは約 $0.2\mu\text{m}$ であった(図2.1.1-3)。また、CNT分散試料における相対的吸光度の経時的な変化を測定した結果、共に全ての評価値についての大きな変化は観測されなかった。

原料粉末や分散調製液中の金属分析を行った結果、原料粉末中の鉄がほぼ同じ割合で分散液に含有したことが分かった。主なキャラクタリゼーションの結果を表2.1.1-1に示す。これらの結果により、開発した分散調製方法は、有用な手法であることを証明することができた。また、同様の調製を繰り返し行い、その都度、分散試料の二次的特性について評価を行った結果、再現性を得ることができた。

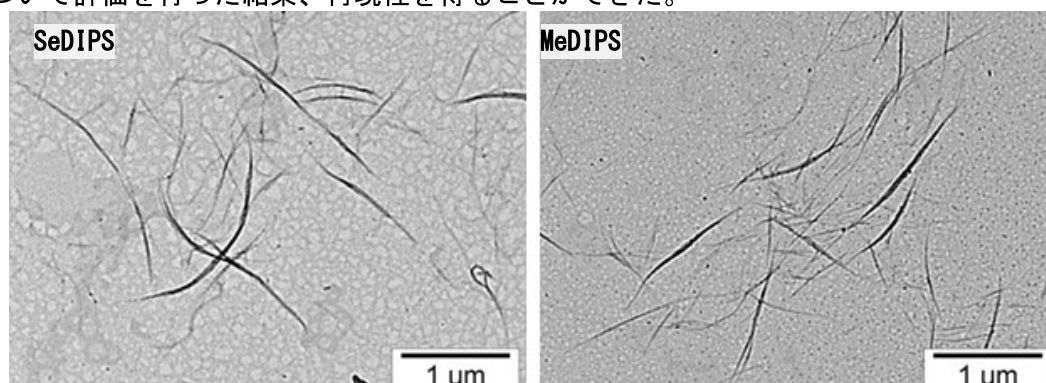


図 2.1.1-3 安定に分散した調製液中の半導体型単層CNTおよび金属型単層CNT

表 2.1.1-1 分散調製液中の CNT のキャラクターゼーション

試料	SWCNT 濃度 ($\times 10^{-2}$ mg/mL)	鉄 (μ g/mL)	動的光散乱法による 個数平均粒子径 (nm)	幾何平均長さ (μ m)
SeDIPS	1.00	25.3	1146	0.533
MeDIPS	1.00	50.4	1732	0.573
eDIPS	1.00	172	854	0.207

(3) ラット気管内投与試験による有害性影響評価

開発した CNT 調製液を用いて、eDIPS 単層 CNT を由来とする金属型および半導体型単層 CNT 試料などに対する吸入影響評価をラット気管内投与試験により実施した。試験の概要は、以下の通りである。

3 種類の単層 CNT 材料を雄性 S I c : Wistar ラットの気管内に単回投与し、投与後 7 日までの期間における肺を主体とした有害影響について評価した。3 種類の単層 CNT である (1) eDIPS 単層 CNT、(2) 半導体型単層 CNT、(3) 金属型単層 CNT を投与した投与群、およびこれらの分離調製の際に使用したコール酸ナトリウム (以下、SC と称する) を投与した群を 2 用量 (0.1 mg/mL および 0.25 mg/mL) 設定し、媒体を投与した陰性対照 N 群と比較した。投与は、それぞれの投与液をすべて動物 1 匹あたり 0.4 mL の容量で、イソフルラン麻酔下にて気管内に投与した。その後のラットの一般状態観察および体重測定を実施した。また、経時的 (Day1、3、7) に剖検を行い、病理学的検査 (器官重量測定および肉眼的観察) に併せて臓器の採取、血漿の採取、胸腔洗浄液 (TCLF) 検査、気管支肺胞洗浄液 (BALF) 検査、肺の網羅的遺伝子発現解析等を実施した。

・観察期間を通じて、いずれの動物にも一般状態の異常は観察されなかった。N 群と比較した結果、Day1 における SeDIPS 投与群の体重および体重増加量、SC 投与群の体重増加量、Day3 における SeDIPS 投与群の体重増加量が低値を示した。TCLF 検査において、陰性対照群と比較した結果、いずれにも有意な差は認められなかった。N 群と比較した結果、全解剖日を通じていずれの単層 CNT 投与群においても、肺の絶対/相対質量が高値を示した。また、Day1 において SeDIPS 投与群で肝臓の絶対/相対質量が、材料 MeDIPS 投与群で肝臓の相対質量が低値を示した。SC 投与群では、いずれにも有意な差は認められなかった。

・肉眼的観察において、SC 群では、全解剖日を通じて肺の褐色/赤色斑点が 14 例中 7~12 例に観察された。また、Day1 においてリンパ節の赤色化が 2 例に認められた。いずれの

単層CNT投与群において、全解剖日を通じて肺の黒色斑点が14例全例、気管の黒色斑点がほぼ全例に観察され、肺の褐色／赤色斑点が3～11例に認められた。さらに、肺の白色斑点がDay1ではMeDIPS投与群の1例、Day7ではeDIPS投与群の1例に観察された。いずれの単層CNT投与群に共通して胸腔内のリンパ節の黒色化／黒色斑点、赤色化および腫大が観察された。これらリンパ節における所見は、Day1ではSeDIPS投与群の1例、Day3ではいずれの単層CNT投与群で4例、Day7ではいずれの単層CNT投与群の5～6例に観察され、時間の経過とともに発症例数が増加した。SC投与群では、全解剖日を通じて肺の褐色／赤色斑点が8例中1～5例に観察された。無処置群では肺の褐色／赤色斑点が14例中7例に観察された。その他、自然発生性の変化と考えられる所見として、各群に肝臓または脾臓の白色斑点、眼の赤色斑点、腎臓の陥凹巣、肝横隔膜結節および腹腔内の腫瘍が散見された。投与直後の死亡例における剖検では、肺の赤色化／赤色斑点が3例全例に認められたが、その他の臓器に異常は認められなかった。

・BALF中の細胞検査において、N群と比較した結果、全解剖日を通じて有核細胞数がいずれの単層CNT投与群で高値であり、また3日目でSC投与群で低値を示した(図2.1.1-4)。BALFの生化学的検査において、N群と比較した結果、全解剖日を通じて総タンパク量がいずれの単層CNT投与群で高値であり、1日目でSC投与群で低値を示した(図2.1.1-5)。

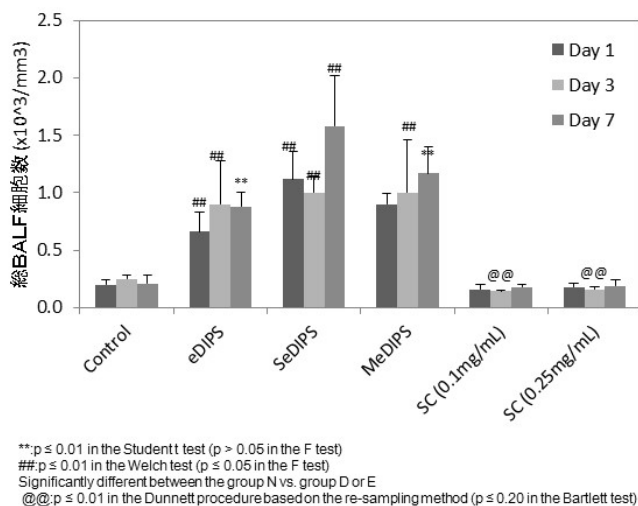


図 2.1.1-4 BALF中の総細胞数

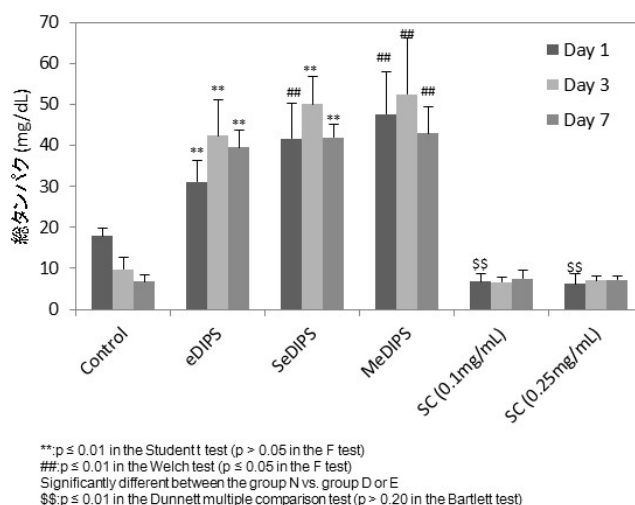


図 2.1.1-5 BALF中の総タンパク

・BALF中の炎症性サイトカインにおいて、N群と比較した結果、全解剖日を通じていずれの単層CNT投与群で高値であり、SC投与群では有意な増加が認められなかった。Day1ではSeDIPS投与群のMIP- α やIL-1 β 、TNF- α において、有意な高い値を示した。また、Day7ではSeDIPS投与群とMeDIPS投与群はいずれも高い値を示したが、両者の有意な差は認められなかった（図2.1.1.4-6）。

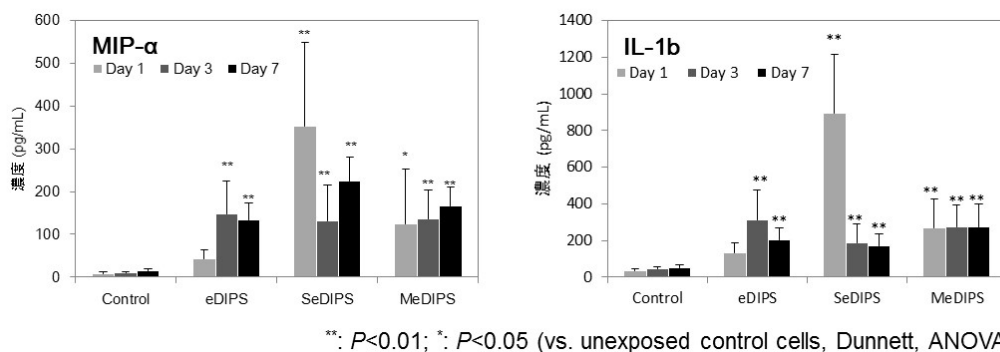


図 2.1.1-6 BALF中の炎症性サイトカイン

・網羅的遺伝子発現解析等の結果、炎症反応 (G0:0006954) に関する遺伝子の発現は、Day1において、半導体型単層CNT \gg 金属型単層CNT \approx eDIPS単層CNT、Day3において、半導体型単層CNT \approx 金属型単層CNT \approx eDIPS単層CNT、Day7において、半導体型単層CNT \approx 金属型単層CNT \approx eDIPS単層CNTであった（図2.1.1.4-7）。

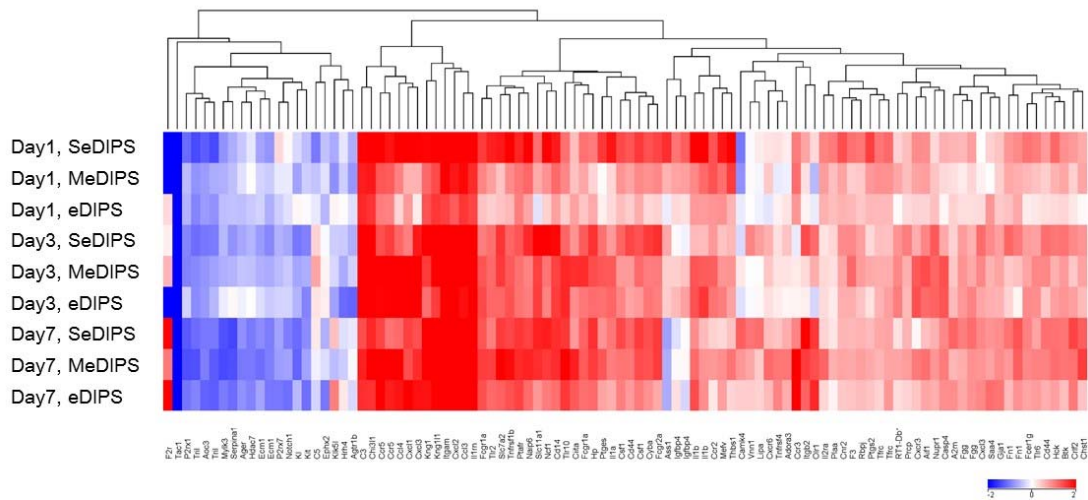


図 2.1.1-7 炎症反応に関する遺伝子の発現

・ TEMにより、BALF中の細胞の観察を行った結果、いずれの単層CNT投与群においても、マクロファージや好中球などに、単層CNTを確認することができた(図 2.1.1-8)。これらの単層CNTの形態は、投与したCNT調製液中もものとほぼ同一と考えられた。

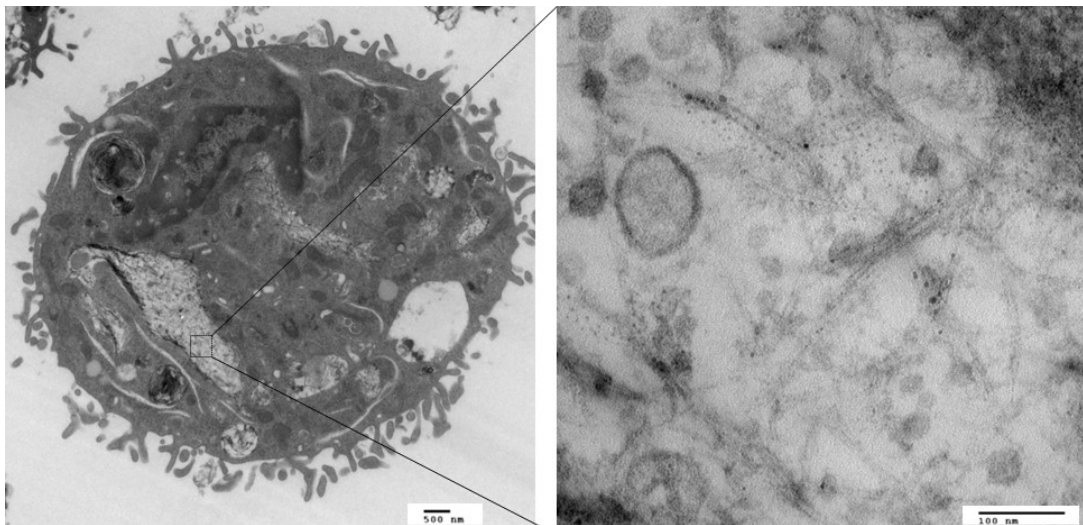


図 2.1.1-8 半導体型単層CNT投与後7日目のBALF中のマクロファージ

・ 以上の試験結果から、(1) 投与後7日間の観察期間を通じて、いずれの単層CNT投与群において、一般状態の異常は観察されなかった。(2) BALF中の各細胞数や、炎症性サイトカインの経日変化、病理学的検査、網羅的遺伝子発現解析等の結果から、投与後直後1日目の肺の炎症性変化の程度は、半導体型単層CNTが、金属型単層CNTおよびeDIPS単層CNTに比べてやや強かった。投与後7日目で、両者の炎症の程度は、ほぼ同等となったが、陰性対照群より強く、炎症が持続していると考えられる。(3) 半導体型単層

CNTおよび金属型単層CNTの分離調製に使用されるコール酸ナトリウムは、その使用濃度域においては、肺組織に強い影響を及ぼすものではないことが明らかになった。本研究の手法や結果を参考に、今後、投与後中長期の影響評価が必要と考える。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

最終目標：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。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。

研究成果：

- ・CNTを安定に分散調製する手法を、応用材料である半導体型および金属型CNTに適用することができた。
- ・半導体型および金属型CNT調製液の分散安定性を確認し、CNT調製液の特性評価手法を、CNT応用材料に適用することができた。
- ・開発した調製方法により分散させた半導体型および金属型CNTを対象材料として、ラット気管内投与試験を実施し、投与後1週間での肺組織における病理観察や生化学的解析を行った。肺組織を中心とした生体影響が半導体型および金属型CNTで異なることを明らかにした。

達成度：達成

(まとめ)

CNT調製液の調製や特性評価手法を、CNT応用材料である半導体型および金属型CNTに適用し、動物試験を実施することができた。

(今後の展開)

ナノ炭素材料の製造開発に携わる事業者の自主安全管理支援のための迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）の開発を目的に、応用製品に使用されるナノ炭素材料の動物試験を実施し、培養細胞試験の補完となる結果を得る。応用製品に使用するナノ炭素材料の培養細胞試験および補完する動物試験の試験項目や結果を反映した「安全性試験総合手順書」（仮称）を作成し、事業者の自主安全管理を支援する。

2. 1. 1. 1 「簡易で迅速な有害性評価手法の開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(1) CNTを対象として、細胞毒性を示さないウシ血清アルブミンを分散剤とした迅速簡便に分散調製する技術を開発した。

(2) CNT調製液の特性評価するための計測項目の決定と評価手法の確立を行い、開発した手法により作製したCNT調製液の分散安定性を確認した。

(3) 安定に分散したCNT調製液を用いた培養細胞試験により、生体影響が細胞培地中のCNTの物性パラメーターに関連することを明らかにし、最低限必要な培養細胞試験項目やエンドポイントを設定することができた。

(4) 安定に分散したCNT調製液を用いたラット気管内投与試験により、肺組織における炎症をエンドポイントとした各種の病理観察や生化学的解析を行った。生体影響が調製液中のCNTの物性パラメーターに関連することを明らかにした。

(5) 「カーボンナノチューブの安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験の手順」(略称：安全性試験手順書)の作成・公開や、国際機関との連携活動および国際標準活動により、CNTおよびその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性評価を把握する方法を提示し、CNTの適切な安全管理の支援と、応用開発の促進に貢献した。

2) 研究開発成果

ナノ材料については、そのサイズが小さいことや形状が繊維状など特殊であるため、化学的な特性による以外に、サイズや形状などの物理的な特性によってナノ材料特有の生体影響が惹起されるのではないかという懸念が広がっている。研究開発の効率性を上げるために、ナノ材料に対するヒト健康への安全性の検討は、研究開発プロセスの初期段階から組み込んでいくことが必要となるが、多様な物理的、化学的特性をもつナノ材料全てに対して、通常の化学物質に対して実施しているような長期間かつ高コストな動物実験を実施することは現実的ではない。また、動物実験に際しての3R原則(代替、削減、苦痛の軽減)に基づき、世界的にも動物実験にできるだけ依存しない培養細胞や組織を用いた細胞(*in vitro*)試験を活用した安全性評価が求められている。そこで、我々は、図2.1.1.1-1に示す研究戦略である「有害性試験のための単層CNTの分散安定化手法の開発から、簡易で迅速な自主管理支援技術の開発まで」に基づき、これまで研究を実施した。成果の概要を以下に示す。

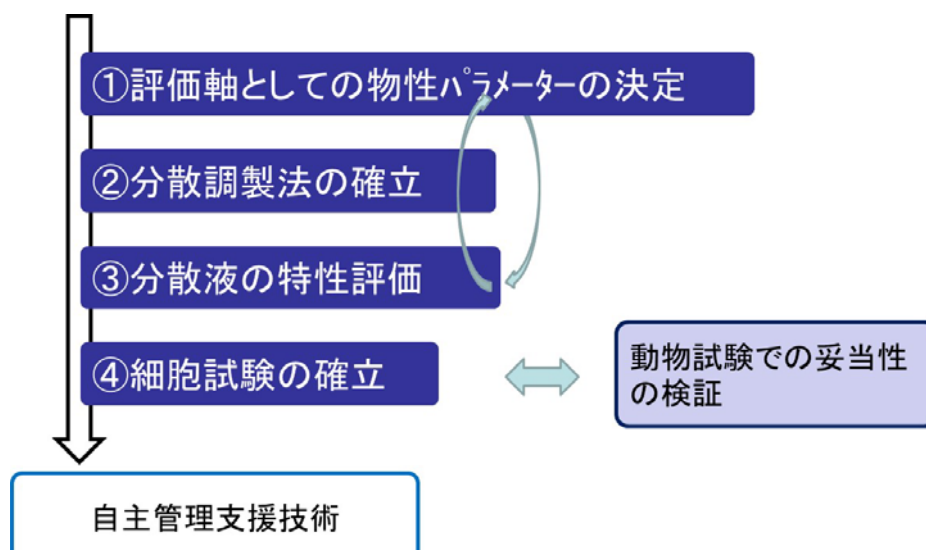


図 2.1.1.1-1 簡易で迅速なナノ材料の有害性評価手法の開発のための研究戦略

(1) 培養細胞を用いたインビトロ試験のためのCNT分散調製手法の開発

一般的にCNTを含めたナノ材料は、イオン濃度の高い細胞培地中では非常に不安定であり、大きな凝集・凝塊化が進行する。この結果、沈降したナノ材料が細胞に直接堆積することになり、安定的な細胞有害性評価を実施することが困難である（図 2.1.1.1-2）。再現性の高いナノ材料の簡易で迅速な分散調製方法の開発は、培養細胞を用いたインビトロ試験による安全性評価の必須である（図 2.1.1.1-3）。

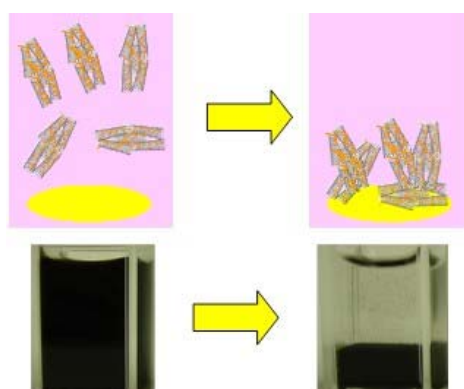
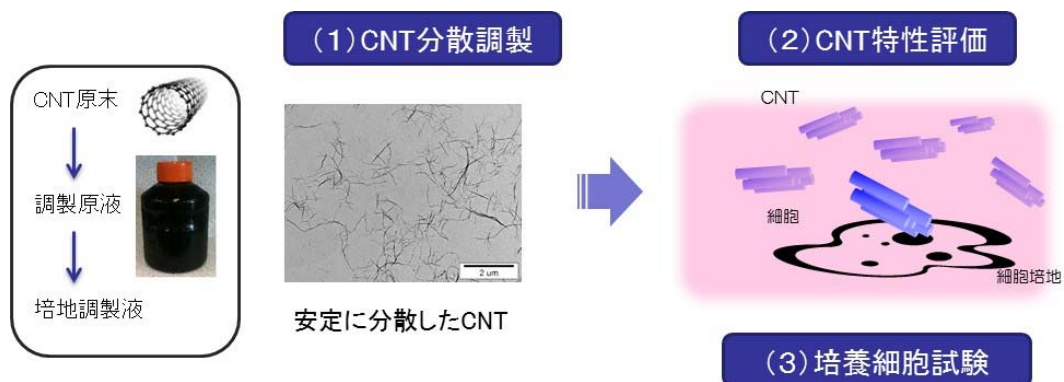


図 2.1.1.1-2 CNTは不安定で沈降しやすい



(2)と(3)は同時に実施する

図 2.1.1.1-3 インビトロ試験のためのCNTの簡易で迅速な分散調製法の開発

・TASC研究開発グループから供給を受けたスーパーグロース単層CNT（以下、SG単層CNT）試料や、eDIPS単層CNT、さらに各種市販単層CNTをケーススタディとして、細胞培地中でのCNTの二次的特性や細胞培地中の組成変化などの計測を行いながら、分散調製手法を開発した（図 2.1.1.1-4）。本手法の特徴の第一は、細胞毒性を持つ可能性のある合成界面活性剤などの分散剤は使用せず、培養液中の成分であるウシ血清アルブミン（BSA：Bovine Serum Albumin）を分散剤として用いることである。第二は、超音波処理や遠心分離とろ過を組み合わせて、「細胞培地中でのナノ材料の凝集体サイズ」等をコントロールできることである（図 2.1.1.1-5、遠藤茂寿ら、超音波により水中分散されたカーボンナノチューブCNTの形態評価，粉体工学会誌，49，483，2012）。

・実施例として、TASC研究開発グループから供給を受けたSG単層CNTに対してBSA水溶液中における分散を行い、長さの異なるCNT懸濁液を調製した。超音波ホモジナイザー（Branson SONIFIER 250）によって超音波を、CNT長さの短い試料の場合には2時間、及び、CNT長さの長い試料の場合には0.5時間、それぞれ、照射した。次に、遠心加速度及び処理時間を変えた遠心分離によって回収する懸濁CNTの長さを調製した。試料SG1の場合、遠心加速度 $6,000 \times g$ で15分間遠心分離した上清を $40 \mu\text{m}$ のセルストレーナー（BD Falcon™社製）でろ過したろ液を試験試料（調製原液）とした。他方、試料SG2の場合は、まず、遠心加速度を $3,000 \times g$ で15分間遠心分離した上清を $70 \mu\text{m}$ のセルストレーナー（BD Falcon™社製）でろ過し粗大な凝集体を除去した。更に、遠心加速度 $22,000 \times g$ で10分間遠心分離し、その沈下物に 10 mg/mL BSA水溶液を添加し、再分散を5分程度行った後、 $100 \mu\text{m}$ のセルストレーナーでろ過し、ろ液を試験試料（調製原液）とした。

図 2.1.1.1-6 には得られた懸濁SG単層CNTの長さ分布の一例を示す。同様な分散・調製条件によって、長さが幾何平均で $300 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ である短尺CNT（以下、SG1と称する）、他方、幾何平均で $800 \text{ nm} \sim 1.5 \mu\text{m}$ である長尺CNT（以下、SG2と称する）をそれぞれ、得ることができた。なお、何れのCNTにおいてもCNT長さ分布の幾何標準偏

差は、2.0~2.4であった。

上記の様に分散されたCNT懸濁液を生物影響試験に使用する際のキーファクターであるCNT濃度は、紫外-可視UV-Vis領域における吸光度に基づいて評価した。10 mg/mLのBSA水溶液で調製したSG単層CNT懸濁液のUV-Vis吸光スペクトル(図2.1.1.1-7(a))に示す(島津製作所、UV-2550で測定)。このスペクトルの波長600~800nmにおける平均吸光度から、CNT質量濃度と懸濁液の吸光度との関係から求めた検量線(図2.1.1.1-7(b))を用いて、調製原液の濃度を測定、あるいは、調整する。

・BSA以外の分散剤によるCNTの水中分散の実施例として、1 mg/mLの(Pluronic® F-127)水溶液中にSG単層CNTを超音波分散した。10 mg/mL BSA水溶液を使用した場合とほぼ同様分散状態を得ることができた。

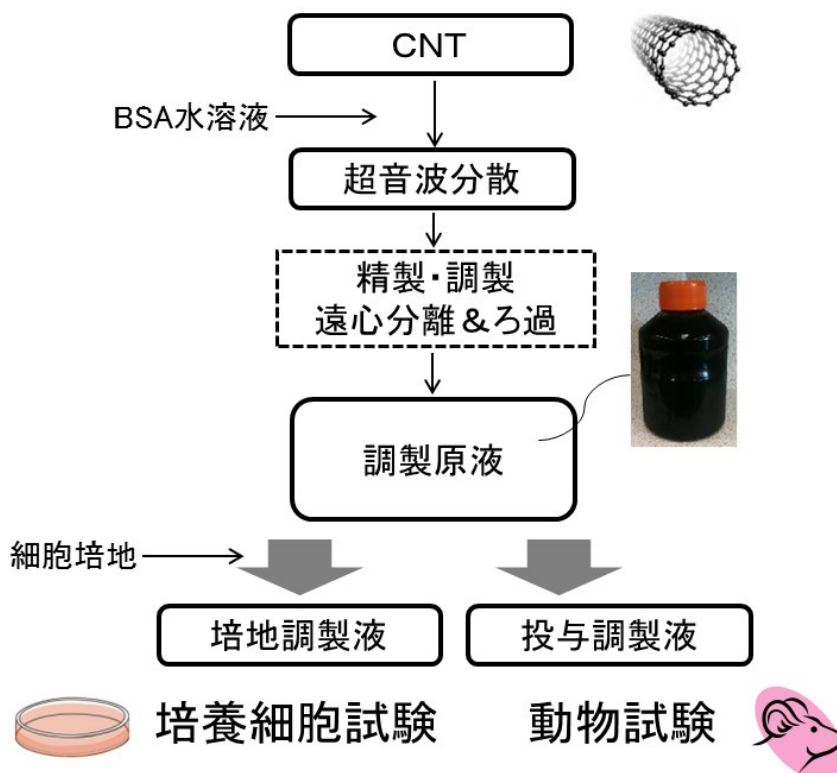


図 2.1.1.1-4 培養細胞および動物試験のためのCNT試料の調製手順

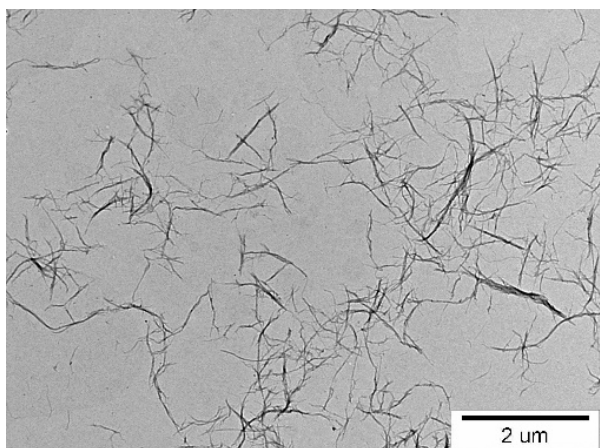


図 2.1.1.1-5 培養細胞試験のための安定に分散した単層CNT

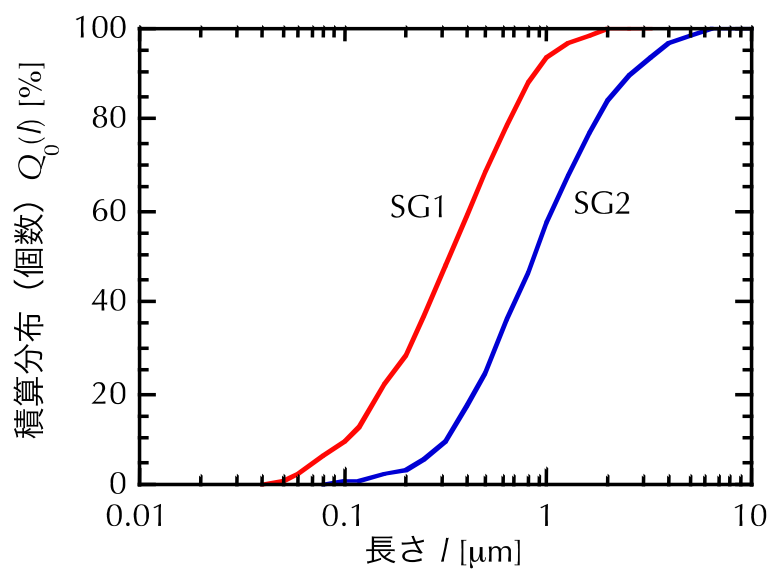


図 2.1.1.1-6 長さの異なるSG単層CNT懸濁液の調製例（長さ分布）

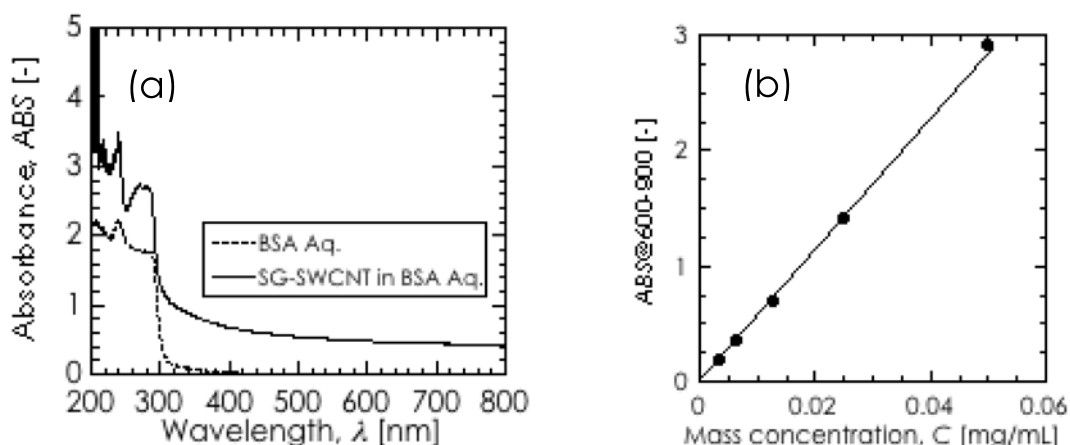


図 2.1.1.1-7 SG 単層 CNT 懸濁液、及び、BSA 水溶液の UV-Vis スペクトル (a) ; CNT 懸濁液の 600~800nm における平均吸光度と CNT 質量濃度との関係 (b)

(2) CNT 分散液の特性評価

事業者が自主安全管理に使用できる細胞有害性評価において、調製したナノ材料の分散安定性の再現性や経時的な二次的物性変化を把握することは重要である。そのために、調製した分散液の物性パラメータを適切に評価する手法を確立しなければならない。

・ナノ材料の凝集体形成や、濃度変化、細胞培地のタンパク成分や無機塩類等がナノ材料に吸着し、枯渇化して細胞影響をもたらすことなど、細胞培地中での物性パラメータは非常に多岐にわたる。全てのパラメータの細胞有害性影響評価を実施することは困難であるため、評価軸としての物性パラメータを絞り込み、決定する必要があると考えた。そこで、

ISO/TR13014:2012 Nanotechnologies — Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale

materials for toxicologic assessment や平成 17~23 年の有害性評価に関わる既存論文 250 報の網羅的な調査に基づき、培養細胞を用いたインビトロ試験における有害性評価軸として必須となるナノ材料の物性パラメータを選定した。この結果、CNT 系を用いた有害性評価における特性評価項目としては、サイズ（直径や長さ）に関わる項目は 80%以上の文献で評価されており、残触媒等の不純物評価についても 70%近い文献で評価が実施され、さらに有害性評価のために様々な分散剤が利用されている、等のトレンドを見出した（図 2.1.1.1-8、2.1.1.1-9、2.1.1.1-10、2.1.1.1-11、2.1.1.1-12）。

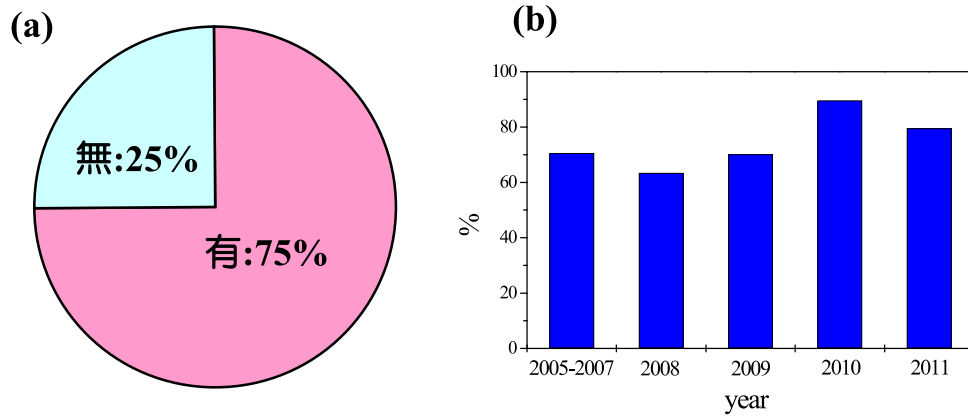


図 2.1.1.1-8 (a) 評価対象論文におけるCNT直径評価の有無の相対評価、
(b) 各年度における相対的なCNT直径評価割合

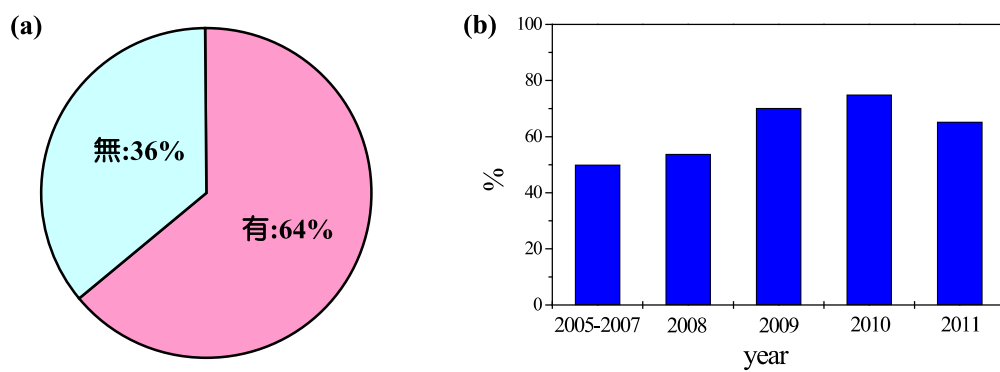


図 2.1.1.1-9 (a) 評価対象論文におけるCNT長さ評価の有無の相対評価、
(b) 各年度における相対的なCNT長さ評価割合

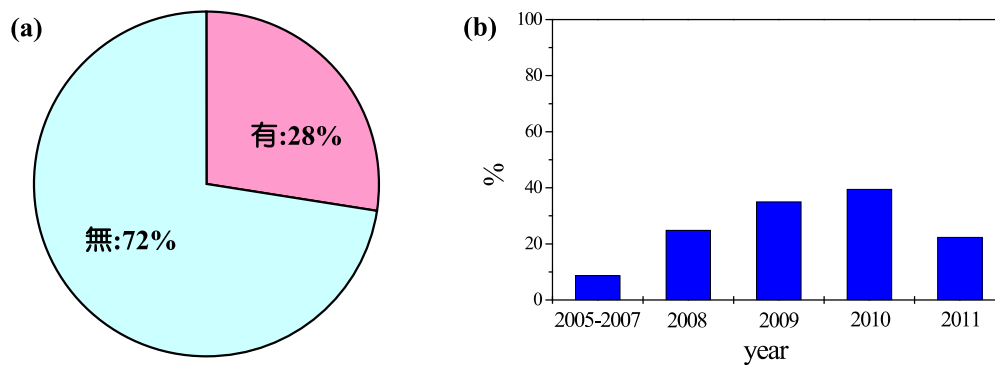


図 2.1.1.1-10 (a) 評価対象論文におけるCNT比表面積評価の有無の相対評価、
(b) 各年度における相対的なCNT比表面積評価割合

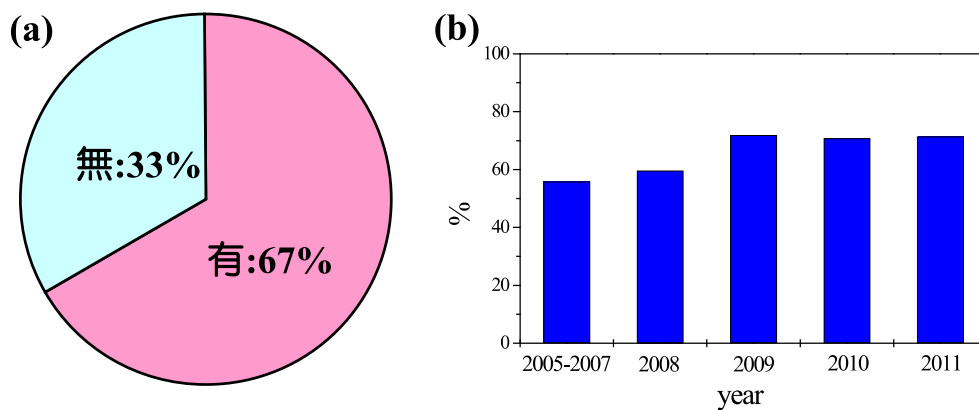


図 2.1.1.1-11 (a) 評価対象論文におけるCNT不純物評価の有無の相対評価。
評価されている不純物は約70%が残触媒、30%が二層CNT混入(単層CNT対象)や
アモルファスカーボン、(b) 各年度における相対的なCNT不純物評価割合

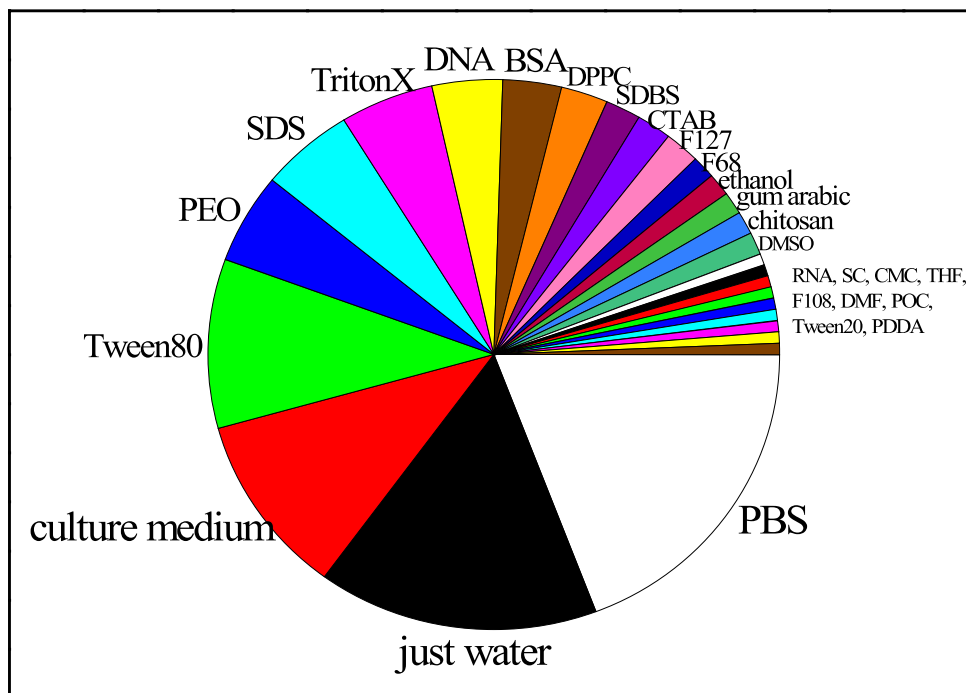


図 2.1.1.1-12 CNTの分散に使用されている分散剤

・ これらを参考にして、(1)の開発手法に基づいて調製したSG単層CNT試料や、各種市販単層CNTの分散調製をケーススタディとし、各種の単層CNTを細胞培地中に分散することで生じる二次的な特性変化（特に有害性評価期間内の経時変化）を以下の物性パラメータを指標として計測した。すなわち、(1) 動的光散乱法による評価：試験期間内におけるサイズに大きな変動がなく、希釈による粒径変化は観測されないことの確認。(2) 光吸収特性・光散乱特性・全炭素濃度変化の評価：有害性試験期間内におけるCNT分散液が安定に分散されていることの確認。(3) 電気泳動光散乱測定による評価：細胞培地に分散されたCNT二次粒子の表面電位は全ての試料でほぼ同一にマイナス帯電しており、CNT表面は全て同じ表面状態であることの確認（表 2.1.1.1-1）。(4) 流動場分離測定による評価：細胞培地中のタンパク（BSA）が枯渇していないことの確認（図 2.1.1.1-13）。(5) ICP測定による評価：細胞培地中の金属イオン成分の変化量が細胞有害性評価に影響のないことの確認である。

表 2.1.1.1-1 SG単層CNT分散試料のゼータ電位値測定結果例

sample	測定回数(回)	ゼータ電位(mv)	電気移動度(cm^2/Vs)	電気伝導度(mS/cm)	ベース周波数(Hz)
SWCNT	1	-2.38	-1.85E-05	0.0128	243.9
	2	-3.05	-2.37E-05	0.0015	243.3
	3	-3.00	-2.34E-05	0.0060	243.4
	Avg	-2.81	-2.187E-05	0.0068	243.5

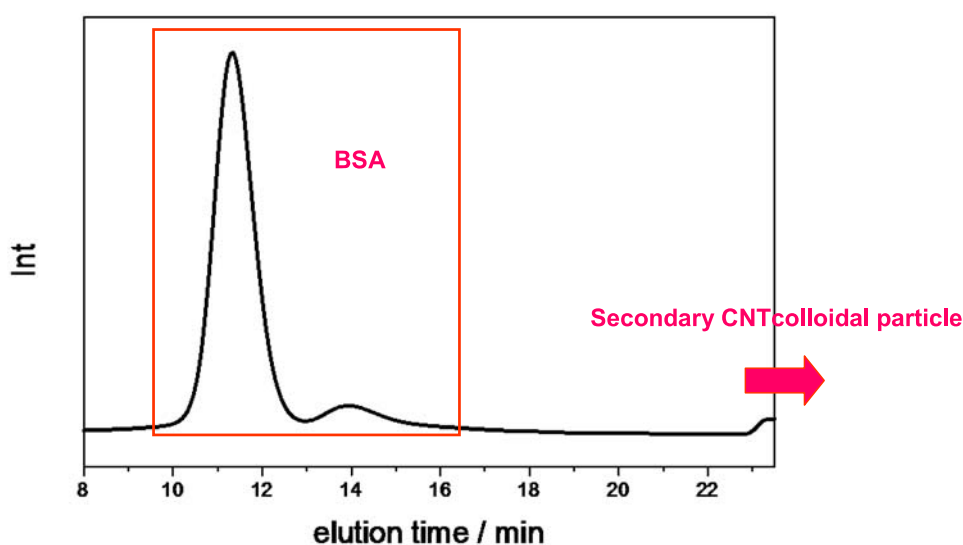


図 2.1.1.1-13 SG単層CNT試料培地分散試料におけるフリーBSA量のFFFFによる定量結果例。検出はUV検出器 ($\lambda=210\text{nm}$) により測定した。16分前にフリーBSAのピーク、20分以降に束縛BSAのピークが現れ、その強度比より定量した。

・実施例として、(1)で開発した簡易で迅速な単層CNT分散調製方法により、二次粒子の形状が異なるように調製した2種類のSG単層CNT分散試料の二次的な特性について評価を行った。分散調製液中のTEMによる画像解析により、2種類のSG単層CNTは、それぞれ幾何平均で約 $0.2\mu\text{m}$ の比較的短いもの(SG1)と、幾何平均で約 $1.7\mu\text{m}$ の比較的長いもの(SG2)であることが分かった(表2.1.1.1-2、図2.1.1.1-14)。また、2種類のSG単層CNT分散試料における相対的吸光度の経時的な変化を測定した結果、共に全ての評価値についての大きな変化は観測されなかった(図2.1.1.1-15、2.1.1.1-16)。さらに、SG単層CNTの分散調製液の8週間の長期間に渡り冷蔵保存した後の安定性を動的光散乱(DLS)の測定により確認することができた。これらの結果により、開発したナノ材料分散調製方法は、異なる二次粒子の形状を制御できる有用な手法であること

を証明することができた。また、同様の調製を繰り返し行い、その都度、分散試料の二次的特性について評価を行った結果、再現性を得ることができ、上述の物性パラメータは、適切な分散調製の指標として有効であると証明した。

・単層CNTの細胞影響評価の結果は、近年少しずつ明らかになっているが、本研究のように、適切な計測技術による特性評価を基に、細胞培地中でのCNTの凝集体サイズなど異なる物性パラメータによる細胞有害性の相違については、世界的にも未だ詳細な報告はない。このため、ナノ材料分散液調製方法の確立の証明と同時に、分散液の有害性評価適用への妥当性を確認することができたことは大きな成果である。

表 2.1.1.1-2 細胞培地中のSG単層CNTのキャラクタリゼーション

試料	SWCNT 濃度 ($\times 10^{-2}$ mg/mL)	鉄 (mg/L)	ゼータ電位 (mV)	光散乱強度に よる平均粒子 径 (nm)	幾何平均長 さ (μm)
SG 1	9.8	0.25	-10.7 ± 1.2	345.6	0.2
SG 2	10.9	0.18	-13.4 ± 0.3	763.6	1.7

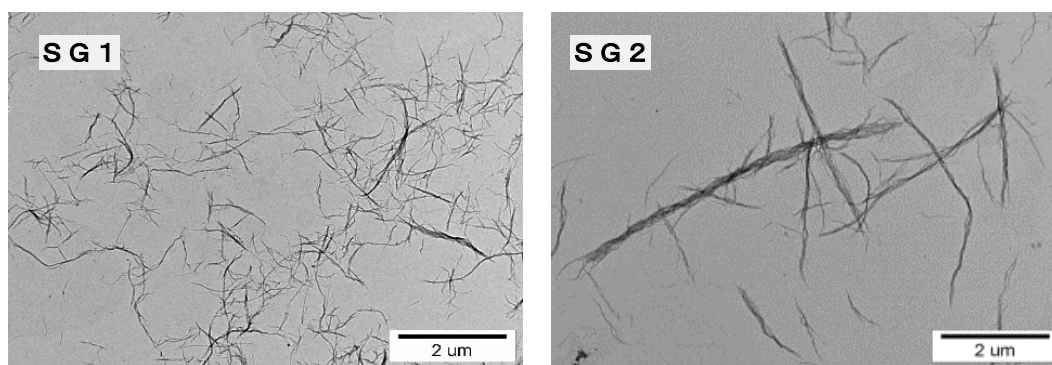


図 2.1.1.1-14 細胞培地中に安定に分散したSG単層CNT

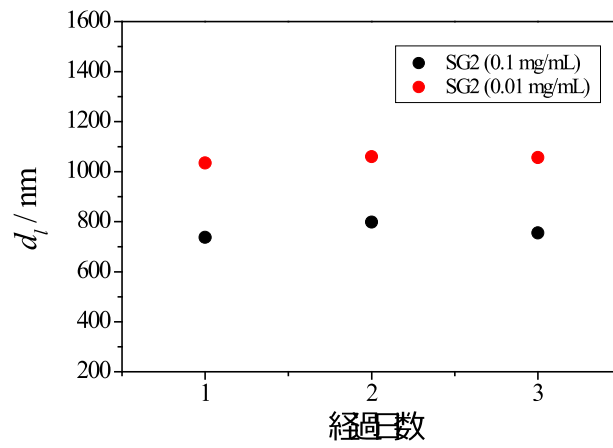
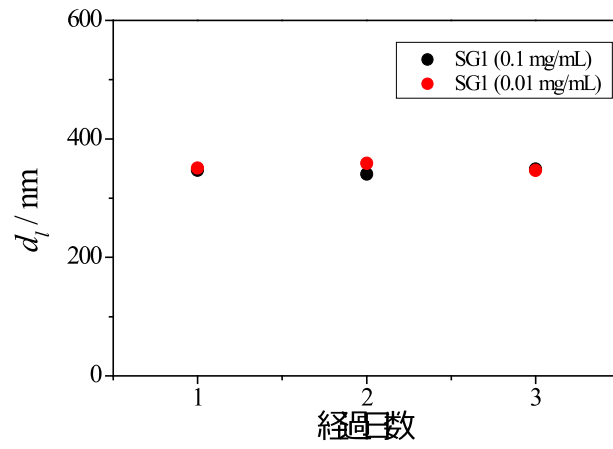


図 2.1.1.1-15 動的光散乱法により評価された細胞培地中でのSG単層CNT試料の粒径安定性。3日間で粒径値はほぼ変動していない。

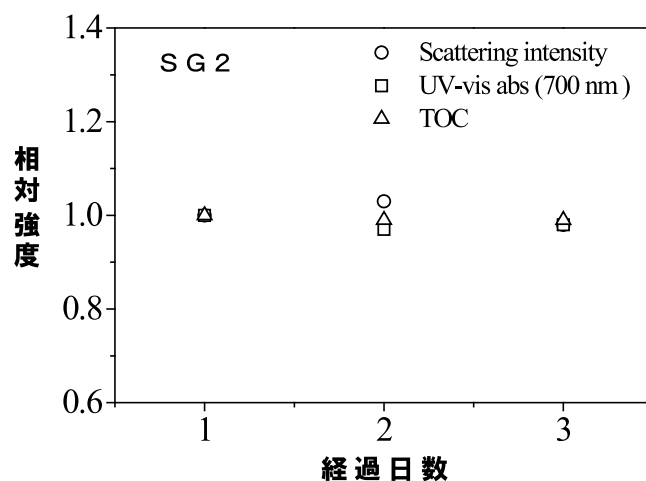
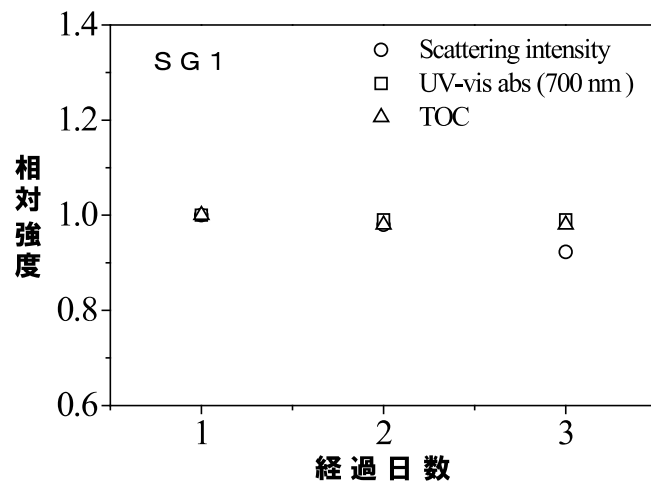


図 2.1.1.1-16 光吸収・散乱特性・全炭素濃度変化評価による細胞培地中での SG 単層 CNT 試料の分散安定性

・開発した分散調製方法は、細胞毒性を持つ可能性のある高分子界面活性剤などの使用を制限したことに特徴を持つ。しかしながら、トレンド調査を行った結果、生体適合的とされる分散剤や生体由来の分散剤を使用して調製した CNT の有害性評価は、国際的に実施されていることが分かった。

・産業医科大学と共同研究により、「CNT 分散に使用する分散剤の種類」による有害性影響を評価として、SG 単層 CNT 試料により、分散剤の培養細胞への影響を検討し、最

も細胞影響の少ない分散剤による分散方法を開発した。細胞影響試験においては、工業用途で利用されるような分散剤は、時として細胞に毒性を示すため、細胞試験用途としては不適な場合がある。分散性と細胞試験適合性を両立させるために、SG単層CNTをPluronic® F-127、Pluronic® F-68、1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC)、BSA、polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (Tween80)、肺サーファクタント製剤サーファクテンを用いて、SG単層CNTを分散し、細胞培地分散液を調製した。これらの分散液を培養細胞に添加し、MTTアッセイ、WST-1アッセイ（ミトコンドリア活性）、LDHアッセイ（細胞膜損傷）、酸化ストレス負荷（DCFH、HO-1遺伝子発現）を検討した。この結果、Tween80、サーファクテンではCNT濃度1.0mg/mLの高濃度において細胞膜損傷が認められた。また、DPPCでも若干の細胞膜損傷が確認された。その他の分散剤では、細胞膜の損傷やミトコンドリア活性に対する顕著な影響は認められなかった。Tween80、サーファクテンでも、0.1mg/mL以下の濃度では、影響は見られなかった。また、Pluronic® F-127、DPPC、Tween80、サーファクテンを用いたCNT分散液を投与した細胞では、細胞内ROSレベルが統計的有為に上昇した(図2.1.1.1-17)。特に、Tween80を含む分散液での細胞内ROS上昇が顕著であった。これらの細胞影響は、分散液中に残留した分散剤ではなく、CNT上に吸着した分散剤によって引き起こされることが示唆された。以上の結果から、Pluronic® F-68 およびBSAが細胞に対して、開発した簡易で迅速な分散調製方法は、高分子界面活性剤を使った既存の方法に比べ、細胞への毒性影響が少ない点で優れていたことが分かった(M. Horie, et al., Dispersant affects the cellular influences of single-wall carbon nanotube: the role of CNT as carrier of dispersants. Toxicol Mech Methods. 23, 315, 2013)。

・以上の試験結果より、有害性評価に生体適合性分散剤等の高分子界面活性剤を使用する際には、適切な分散剤の選択や使用濃度が重要であることを証明した。また、開発した調製方法によって作製された分散調製液は、これらの高分子界面活性剤を使った既存の方法に比べ、高濃度のCNTを含んでいた。細胞培地中に、より高濃度のCNTを含むことは、細胞内の個々の生体パラメータを精度よく測定することにつながる。この点においても、開発した分散調製方法は、有用な方法である。

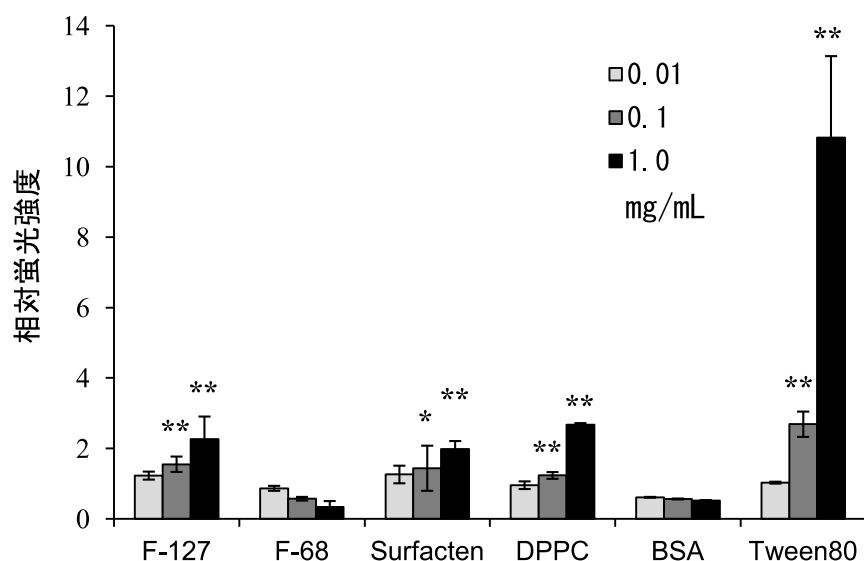


図 2.1.1.1-17 肺胞上皮細胞における各種分散剤で調製した単層CNTの酸化ストレスの誘導 (24時間、無処理区を1とする) * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

・培養細胞を用いたインビトロ試験で用いるCNT分散液試料中の金属分析を実施した。また、試料中の細胞培地成分としての金属イオン（ナトリウムやカルシウムなど）がCNTの分散調製により変化していないことを確認するための濃度測定法及び単層CNT製造に用いられる触媒金属などの不純物の含有量を確認するための濃度測定法について検討を行った。具体的に、eDIPS単層CNTに関する細胞を用いたインビトロ試験で用いる培地中CNT懸濁液試料（培地調製液）中の金属の分析の例を示す。培地調製液としては、10 mg/mLのBSA水溶液中にeDIPS単層CNTを約1mg/mLで分散したものを細胞培地（DMEM）により10倍希釈したものを対象として測定を行なった。培地調製液中の金属イオン成分は、限外濾過による分離を行なった上で、ICP-MS（高分解能ICP質量分析計、Thermo Scientific）により分析を行った。1サンプルにつきN=3での分析を行なった。検量線作成用の標準溶液としては、カルシウム（Ca標準液、和光純薬工業(株)）、りん（P標準液、和光純薬工業(株)）、ナトリウム（Na標準液、和光純薬工業(株)）、ニッケル（Ni標準液、和光純薬工業(株)）、鉄（Fe標準液、和光純薬工業(株)）、チタン（Ti標準液、和光純薬工業(株)）、イットリウム（Y標準液、和光純薬工業(株)）を、内部標準物質としてはスカンジウム（Sc標準液、和光純薬工業(株)）を用いた。検量線の一例を、図2.1.1.1-18に示す。分析結果を、希釈倍率（50倍もしくは5,000倍）及び処理した培地調製液量（5mL）で割り戻して、培地調製液中の金属イオン濃度及び不純物金属濃度を算出した。培地調製液中の金属イオンはコントロールと同等であり、CNTへの吸着などでの減少は認められなかった。また、不純物金属としては、4.4~5.5 μg/mL程度の鉄の存在が確認された。

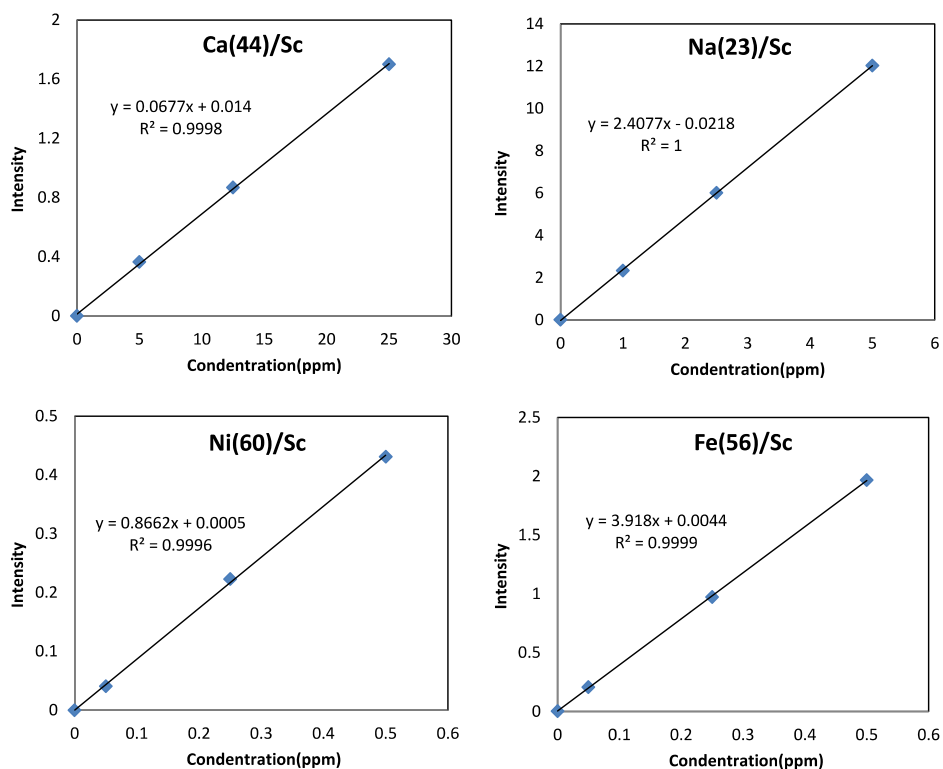


図 2.1.1.1-18 検量線の一例

・動物 (*in vivo*) 試験として、ラット気管内投与試験に用いた二次物性の異なるSG単層CNTやeDIPS単層CNT、多層CNTの分散液中の全金属濃度および金属イオンの測定を行った。全金属濃度は、分散液を1mL採取後、5%硝酸を3mL添加し、マイクロ波分解装置により200℃で30分間分解を行った後、濾過、希釈を経て、ICP-MSにより分析を行った。金属イオン成分は、分子分量50,000で限外ろ過(6,000G, 2h)を行った後、全金属分析と同様の操作を経て分析を行った。その結果、SG単層CNTの分散液中からはFeなどの金属は検出されなかったが、eDIPS単層CNTでは、触媒由来の金属と思われるFeが検出された(表2.1.1.1-3)。

表 2.1.1.1-3 培地調製液中の金属イオン濃度及び不純物金属濃度

	Y ($\mu\text{g/mL}$)	Ni ($\mu\text{g/mL}$)	Fe ($\mu\text{g/mL}$)	Ti ($\mu\text{g/mL}$)
SG1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SG2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
eDIPS	N. D.	0.037	49	N. D.
多層CNT	N. D.	N. D.	3.9	N. D.

(3) 培養細胞を用いたインビトロ試験による有害性影響評価

開発したCNT調製液を用いて、SG単層CNTやeDIPS単層CNTなどに対するヒト肺胞上皮細胞（A549細胞）やラットマクロファージ（NR8383）、ヒト単球由来細胞（THP-1）に対する影響評価試験を実施した。

・CNTの有害性には、触媒金属や形状が関与するとされる。多くの場合、CNTはレーザーアブレーション法やHiPcoを含むCVD法によって合成されるが、この時、鉄やニッケルが触媒として使用され、生成したCNTにも残留した不純物として含まれる。CNTの「毒性」については、不純物として含まれる鉄によって酸化ストレスを生じ、炎症を引き起こすというメカニズムが提唱されている。精製されていない単層CNTをEpiDerm FT engineered skin, murine epidermal cells (JB6 P+), and immune-competent hairless SKH-1 mice に投与した実験では、フリーラジカルの生成による酸化ストレスの惹起と炎症に起因する皮膚毒性が示された (Murray et al., Oxidative stress and inflammatory response in dermal toxicity of single-walled carbon nanotubes. *Toxicology*. 257, 161, 2009)。このとき、細胞中でのラジカルの生成がESRによって確認されている。単層CNTの投与による酸化ストレスの惹起は、皮膚細胞を用いたインビトロ試験でも報告されている (Shvedova et al., Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. *J Toxicol Environ Health A*. 66, 1909, 2003)。また、単層CNTをアスピレーションした C57BL/6 マウスの肺、心臓および肝臓から抽出した lipid において ESR により radical adduct が検出された (Shvedova et al., ESR evidence for in vivo formation of free radicals in tissue of mice exposed to single-walled carbon nanotubes. *Free Radic Biol Med*. 73, 154, 2014)。しかし、この時二次的酸化ストレスの原因となるミエロペルオキシダーゼ (MPO) 活性も上昇しており、単層CNTそのものに由来するかは不明である。すなわち、「CNTを吸引したマウスで酸化ストレスが生じた」のであって、「吸引されたCNTが酸化ストレスを引き起こした」かどうかは、はっきりしない。CNTの精製によって鉄含量を軽減したことで、単層CNTの吸引による炎症と酸化ストレスも軽減されたことから、鉄の関与が示唆された (Shvedova et al., ESR evidence for in vivo formation of free radicals in tissue of mice exposed to single-walled carbon nanotubes. *Free Radic Biol Med*. 73, 154, 2014.)。しかし、CNTの生体影響をすべて残留した鉄で説明することはできない。ほとんど鉄を含まないCNTであっても、細胞内ROSを上昇させる細胞影響を示した (M. Horie et al., Evaluation of cellular influences induced by stable nanodiamond dispersion; the cellular influences of nanodiamond are small. *Diam. Relat. Mater*. 24, 15, 2012)。このことは、CNTの毒性における鉄以外の影響因子の存在を示唆する。さらに、形状は重要な影響因子の一つと考える。多層CNTについて、中皮細胞において「細く thin」「硬い」多層CNTは「細く」「柔らかい flexible」あるいは「太く thick」「硬い hard」多

層CNTよりも強い細胞毒性を示すことが報告されている (Nagai et al., Diameter and rigidity of multiwalled carbon nanotubes are critical factors in mesothelial injury and carcinogenesis. Proc Natl Acad Sci USA. 6, 108, 2011)。一方で、凝集塊を作る多層CNTは細胞に入らず、炎症惹起性も低かった。だが、CNTの直径と毒性の関係における閾値ははまだ決定されていない。このことは、CNTの生体影響因子が単一でないことにも起因するだろうと考える。また、ナノ物体の細胞影響においては、分散安定性が重要である。CNTを含むナノ物体は、培地中ではタンパク質などとともに凝集体を形成する。特にCNTは通常疎水的であり、細胞培養用の培地などの水系分散媒に分散する際には、分散剤が必要となる。分散剤なしでは、CNTを水中に分散することは極めて困難であり、大きな aggregate あるいは agglomerate を形成する。培養細胞を用いたインビトロ試験において、安定なナノ物体分散液ではNOAA (「Nano-objects, and their aggregates and agglomerates greater than 100nm: ナノ物体並びに 100nm より大きなそれらの強凝集体及び弱凝集体」と TG229/WG3 で定義) は、おもに拡散によって細胞に到達する。一方で、不安定な分散液では、大きなNOAAは重力沈降により細胞上に堆積する。この結果、分散液濃度と、細胞曝露濃度との間に相違が生じ、正確な細胞影響が反映されない可能性がある。以上より、本研究では、1. 触媒として残留した鉄の影響および、2. CNT繊維の長さの影響、および3. 分散安定性の観点から、培養細胞における生体影響を検討した。

・細胞培地中に安定的に分散させた後、ヒト肺胞上皮細胞A549細胞株に48時間暴露(最大濃度約0.1 mg/mL)させ、細胞生存率、酸化ストレス、細胞周期への影響を測定した(図2.1.1.1-19)。また、網羅的遺伝子発現解析、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた本材料の取り込みや細胞形態観察を行った。この結果、細胞生存への影響(暴露24時間および48時間)を、生細胞のミトコンドリア脱水素酵素活性を指標とするWST-1(タカラバイオ株式会社)およびWST-8(キシダ化学株式会社)により測定した結果、細胞培地中での凝集体サイズの違いによらず、いずれも有意差は認められなかった。また、アポトーシス、細胞周期の阻害、顕著な遺伝子発現は認められなかった。一方、細胞内にCNTが取り込まれることを確認した(図2.1.1.1-20)。さらに、フローサイトメトリー(Merck Millipore)を用いたDCFH(2', 7'-Dichlorodihydrofluorescein diacetate)法により、細胞内活性酸素種(ROS)の上昇が、CNTの濃度依存的に確認されたことから、酸化ストレスを誘導する可能性が示唆された。また、細胞培地中でのCNTの長さや凝集体サイズ等の違いによって、そのレベルが異なることが分かった(Fujita et al., Physical properties of SWCNTs in cell culture and their dispersal due to alveolar epithelial cell response. Toxicology Mechanisms and Methods. 23, 598, 2013)。

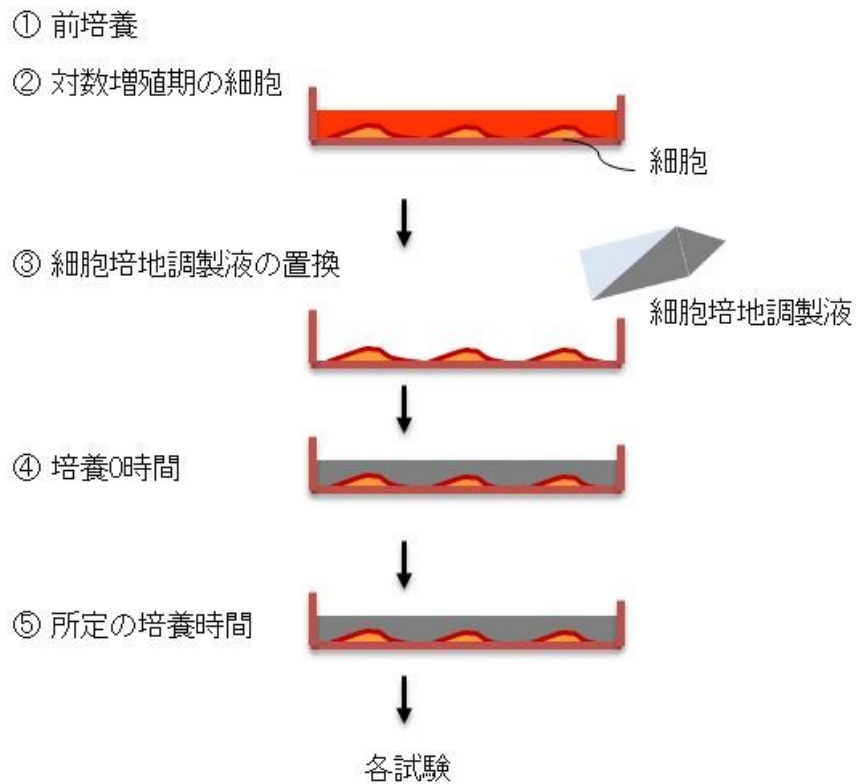


図 2.1.1.1-19 培養細胞を用いたインビトロ試験方法

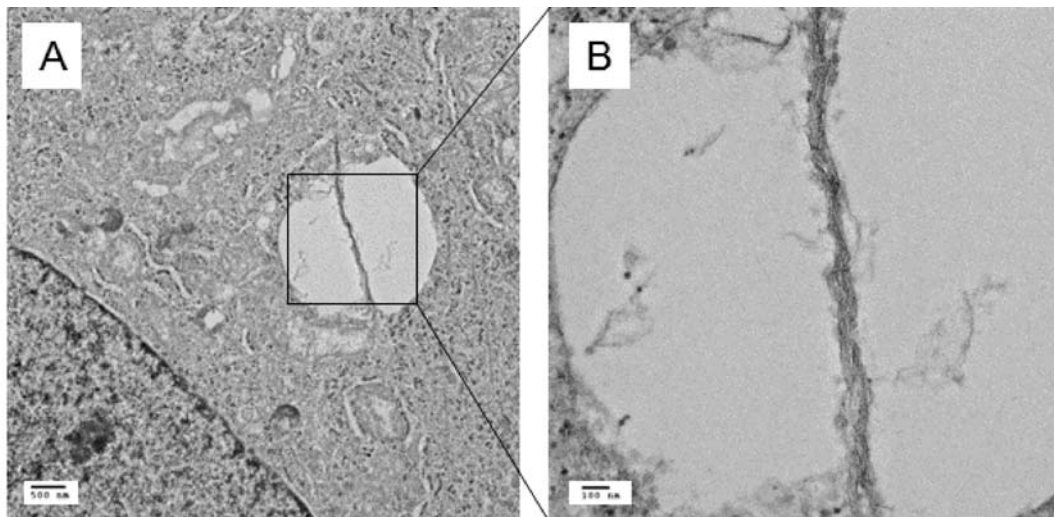


図 2.1.1.1-20 ヒト肺胞上皮細胞内に取り込まれたSG単層CNT

・SG単層CNTを細胞培地中に安定的に分散させた後、ラットマクロファージNR8383細胞株に24時間暴露（最大濃度約0.1 mg/mL）させ、細胞生存、食食機能、酸化ストレスを測定するとともに網羅的遺伝子発現解析、TEMを用いた本材料の取り込みや細

胞形態観察を行った。この結果、SG単層CNTの濃度依存的に細胞生存率の低下が認められ、細胞培地中での凝集体サイズや長さ等の違いによらず、細胞内に取り込まれることを確認した(図 2.1.1.1-21)。また、ROSの上昇が、本材料の濃度依存的に確認されたことから、酸化ストレスを誘導する可能性が示唆されたが、A549細胞株と同様、細胞培地中でのCNTの長さや凝集体サイズ等の違いによって、そのレベルが異なることが分かった(図 2.1.1.1-22) (Fujita et al., Size effects of single-walled carbon nanotubes on *in vivo* and *in vitro* pulmonary toxicity. Inhal Toxicol. 27, 207, 2015)。

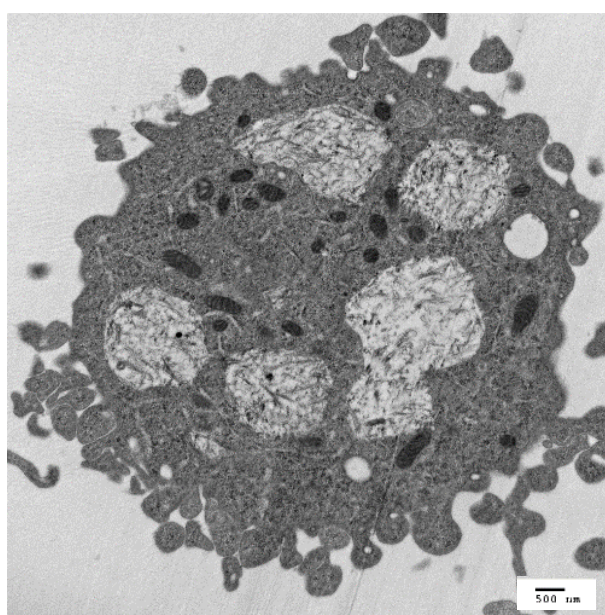


図 2.1.1.1-21 ラットマクロファージ細胞に取り込まれたSG単層CNT

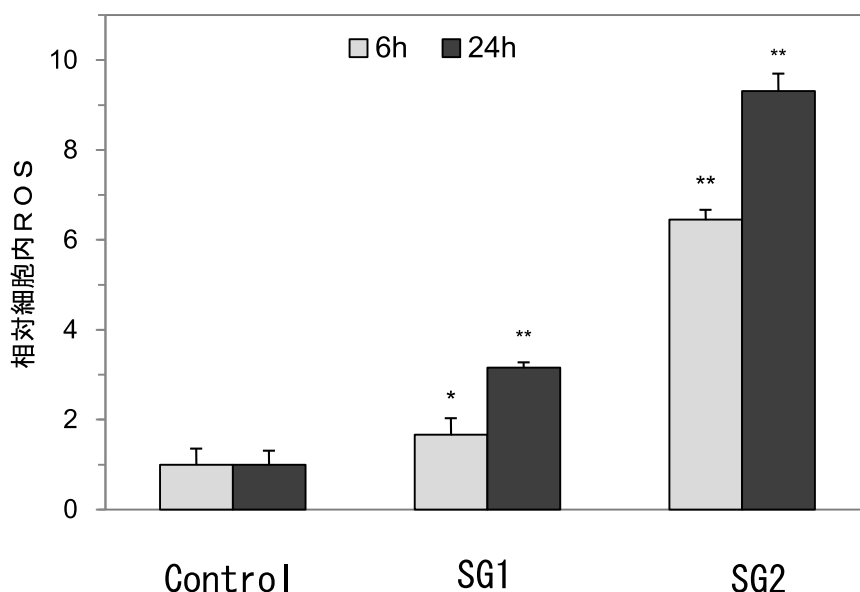


図 2.1.1.1-22 SG 単層 CNT によるラットマクロファージ細胞の酸化ストレス応答 (Control を 1 とする)

・触媒として鉄を含む市販単層 CNT (A-crude) と、これを精製した鉄含量が少ない単層 CNT (A-purify) を用い、A 5 4 9 細胞と THP-1 細胞、マウス腹腔マクロファージに対する影響を検討した。A-Crude と、A-Purify の間で、ミトコンドリア活性、細胞膜損傷、細胞内 ROS レベルおよびサイトカイン発現に顕著な違いは認められなかった。マウスマクロファージでは、細胞内 ROS レベルが A-Purify で A-Crude よりも高かった。精製によって重量当たりの CNT 量が増加したためかもしれない。この結果は、CNT による細胞内 ROS の上昇には、鉄よりもむしろ CNT の濃度が関与しているかもしれないことを示唆する。ただし、マウスマクロファージでは、H0-01 遺伝子の発現が A-Crude でのみ上昇した。抗酸化酵素 H0-1 の発現上昇によって、A-Crude では細胞内 ROS レベルの上昇が抑制された可能性もある。いずれにしても、鉄の含有によって CNT の細胞影響に大きな差は認められなかった。

・同じ CNT 材料で、調製液中の長さの異なる単層 CNT (B-long、B-short) を調製し、これを用いて A 5 4 9 (ヒト肺胞上皮細胞)、マクロファージに分化させた THP-1 およびマウス腹腔マクロファージに対する影響を比較検討した。B-Long および B-Short 分散液に含まれる単層 CNT の平均の長さは、それぞれおよそ 1,436nm および 363nm であった。B-Long および B-Short 分散液を投与した細胞では、A 5 4 9、THP-1、マウスマクロファージのいずれでもミトコンドリア活性、細胞膜損傷に対する影響は認められなかった。一方で、細胞内 ROS レベルは、A 5 4 9 およびマウスマクロファージで投与濃度 100 μ

g/mL のとき B-Long でより高かった。THP-1 細胞では、両者に差はなかった。さらに、サイトカイン遺伝子の発現も Long が Short よりも高い傾向があった。この傾向は、A549 細胞よりもマクロファージでみられた。

・分散性の違いによって最も顕著に細胞影響の違いが認められた。B-Short について分散性が異なる分散液を調製し、投与したところ、いずれの細胞においても不安定な B-Short で細胞内 ROS レベルが上昇した。特に、A549 とマウスマクロファージにおいては、安定した B-Short 分散液投与細胞は細胞内 ROS に影響しなかったが、不安定な分散液では非投与群の細胞の 4~5 倍程度上昇した。不安定な分散液では、大きな凝集体が重力沈降によって、時間とともに細胞上に堆積した。また、投与 24 時間後には、安定な分散液の投与細胞に比べ、PBS で洗浄しても容易に取れない程度に細胞が黒くなっていた。ビトリゲルを用いて、細胞上への大きな凝集体の堆積が生じないように、細胞の天地を逆にして分散液に暴露したところ、堆積した細胞に比べ、細胞内 ROS の上昇が抑えられた。この結果は、CNT による細胞内 ROS レベルの上昇に、細胞上への CNT の堆積が影響していることを示唆する。細胞上に堆積することによって、実際の曝露量が多くなっていることが考えられる。あるいは、細胞への取り込みや、吸着性に凝集体の大きさが関与していると考えられた。

・CNT のミトコンドリア活性や膜損傷に対する影響は小さい。100 μ g/mL という濃い濃度条件でも、ミトコンドリア活性や細胞膜に対する影響は小さかった。サイトカインの産生については、細胞の種類によって若干の影響が認められたが、CNT の分散液投与によって、もっとも顕著な影響を示したのは、細胞内 ROS レベルであった。特に分散安定性の影響は顕著であり、不安定な分散液では、細胞に対し、より強い酸化ストレスを引き起こす可能性が示唆された。不安定な分散液では、ミトコンドリア活性や、細胞膜損傷に対する影響も認められた。

・以上、CNT の鉄含量、長さ、および分散安定性の観点から、CNT の培養細胞に対する影響評価を行った結果、鉄含量による影響はほとんど認められず、CNT の細胞影響は、長さおよび分散安定性といった、物理的性状に依存することが示唆された。CNT の生体影響はまだ解明されておらず、インビトロ試験のみならず、気管内注入などのインビボ試験も行われている。CNT の生体影響評価においては、使用する分散液の安定性等の物理的性状を考慮することが極めて重要である。また、実際に工業や医療用途で使用する際の物理的状態についても留意しなければならない。同一の CNT であっても、異なる分散液では「異なる物質」とであると認識することは極めて重要である。

(4) 動物試験による有害性影響評価

動物 (*in vivo*) 試験では、培養細胞を用いたインビトロ試験で開発した調製方法を使って調製した二次物性の異なるSG単層CNTやeDIPS単層CNT、多層CNTをケーススタディとして、気管内注入した後のラット肺の生化学分析や組織観察などを実施した。

・SG単層CNT、eDIPS単層CNT、多層CNTを雄性ラットの気管内に単回投与し、投与後3ヵ月までの期間における肺を主体とした有害性影響について検討した(図2.1.1.1-23)。それぞれ2用量のナノ材料および陽性対照物質(塩化銅溶液)、陰性対照物質の投与液を加えて、動物1匹あたり0.4mLの容量で投与した。その後の動物の一般状態観察および体重測定を実施した。また、経日的(1、3、7、30、90日)に剖検を行い、病理学的検査に併せて気管支肺胞洗浄液(BALF)検査、胸腔洗浄液検査、臓器の採取、血漿の採取を実施した。

・SG単層CNT、eDIPS単層CNTにおいては、好中球を主体として有核細胞数が増加を示したことから、異物に対する炎症反応と考えられた。また、好酸球の増加、リンパ球およびマクロファージ数が後期に増加する傾向にあり、遅延型の免疫応答が加わった可能性が示唆された。SG単層CNTでは、調製液中のCNTの長さや凝集体サイズ等の違いによって、これらの炎症反応の強さや経日変化に違いが認められた。

・多層CNTにおいては、リンパ球を主体として有核細胞数が増加し、好酸球およびマクロファージ数の増加が初期に認められた。好中球の増加は、他の材料と比較しわずかであったことから、リンパ球応答型の免疫反応である可能性が考えられた。

・培養細胞を用いたインビトロ試験と同様、動物試験においても生体影響は、調製液中の単層CNTの長さや直径などの物性パラメータの違いと、関連を有することが分かった(図2.1.1.1-24、Fujita et al., Size effects of single-walled carbon nanotubes on *in vivo* and *in vitro* pulmonary toxicity. *Inhal Toxicol.* 27, 207, 2015)。

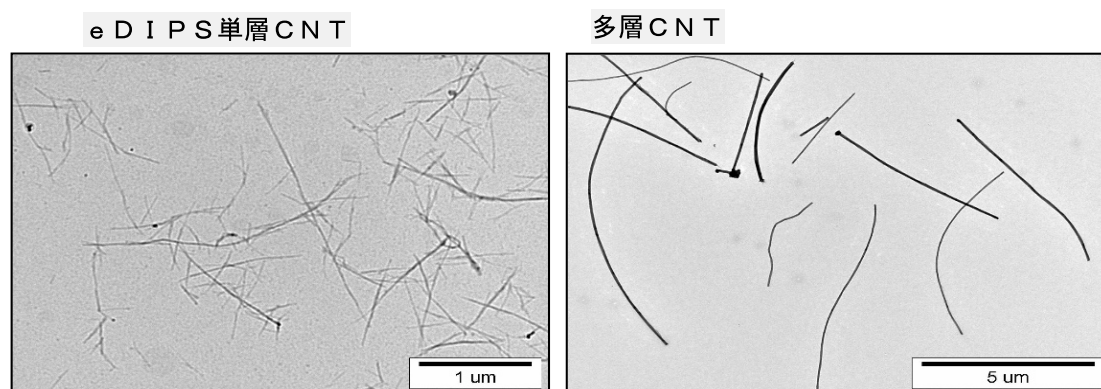


図2.1.1.1-23 ラット気管内投与したeDIPS単層CNTおよび多層CNT

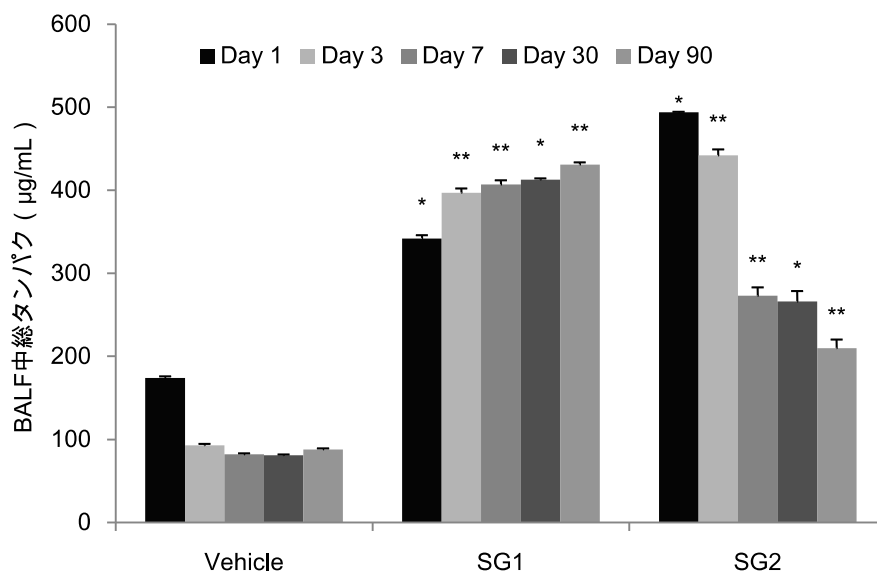


図 2.1.1.1-24 物性の異なるSG単層CNTラット気管内投与後のBALF中総タンパク

(5) 安全性試験のための手順書の公表と国際機関との連携活動および国際標準活動
 ・CNTを取り扱う事業所の自主安全管理を支援することを目的として、「カーボンナノチューブの安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験の手順」(略称:安全性試験手順書)日本語版および英語版を作成し、国立研究開発法人・産業技術総合研究所、安全科学研究部門のホームページに公開した(図2.1.1.1-25)。

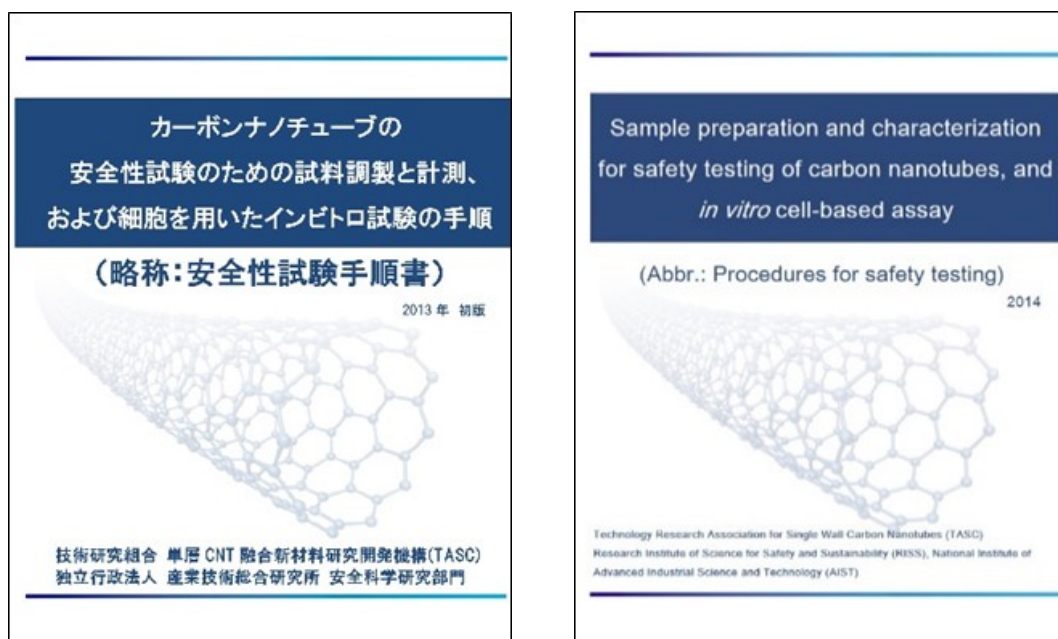


図 2.1.1.1-25 カーボンナノチューブの安全性試験手順書(日本語版および英語版)

手順書の目的：本手順書は、CNTを取り扱う事業者が自主的に安全管理を実施するための簡易で迅速な安全性評価である細胞を用いたインビトロ試験の手順について述べたものである。本手順書が対象とする評価は、CNT製造または加工関連施設内でそれを吸入暴露する可能性がある作業者の健康、特に呼吸器に与える影響とする。本試験法の特徴は、①安定かつ均一な被験物質分散液を調製し、その液中分散状態および特性を計測していること、②細胞培地中に添加された被験物質の培地中分散状態・特性および培地成分の変化を計測していること、③被験物質が細胞に与える影響：生体指標（エンドポイント）を抽出し、その検出について被験物質に由来する妨害を可能な限り排除した試験方法を選択していることである。

手順書の背景：ナノ材料は、そのサイズが小さいことや形状が繊維状など特殊なものがあることから、化学的な特性による以外に、サイズや形状などの物理的な特性によってナノ材料特有の生体影響が惹起されるのではないかという懸念が広がっている。新規工業ナノ材料の効率的な研究開発ためには、研究開発プロセスの初期段階からナノ材料の安全性に関する検討を組み込んでいくことが必要となる。

CNTは、革新的素材として注目されるナノ材料であり、今後、用途に応じて物性を少しずつ変化させたCNTが開発・上市されることが予想される。通常の化学物質の場合、安全性・有害性の判断は各種動物試験により行われるが、動物試験は多大な費用と時間が必要である。物理的、化学的特性を用途に応じて変化させた多様なナノ材料それぞれに対して、長期間かつ高コストな動物実験を実施することは現実的ではない。さらに、動物実験に関する3R（代替：Replacement、削減：Reduction、苦痛の軽減：Refinement）原則に基づき、世界的にもできるだけ動物実験に依存しない培養細胞や組織を用いた細胞を用いたインビトロ試験での安全性評価が求められている。

細胞を用いたインビトロ試験においては、CNTを細胞培養する培地に添加する必要がある。しかしながら、CNTは、液体培地中で凝集・凝塊を作り（二次粒子）、細胞に直接沈降する性質をもつ。それを解決する手段として主に界面活性作用を持つ分散剤が用いられるが、分散剤の中にはそれ自身が細胞毒性を持つ場合も多い。したがって、CNT独自の特性を反映した細胞影響評価を行うためには、分散剤の使用を制限し、なおかつ、CNTを安定的に分散させる調製方法を開発することが重要である。加えて、CNTの物理化学的な一次的特性や培地中での二次的な特性（液中粒子径、濃度、イオン濃度、および培地や添加剤に含まれるタンパク成分や無機塩類等のCNTへの吸着に伴う細胞維持成分の枯渇）による細胞毒性に与える影響を考慮する必要がある。培地中でのこれらの計測は極めて困難であるため、こうした細胞への有害性を決定する適切な指標を把握した上で細胞を用いたインビトロ試験評価をすることが重要である。

特異的な物理化学的特性をもつCNTの生体に対する毒性発現メカニズムは、未知の部分

が多く、依然として情報が十分ではない。したがって、従来の手法による細胞の生存や分化能を見極めることはもとより、ナノ材料の影響を正しく反映する新たな評価項目（エンドポイント）の選定と、これに基づく測定が必要である。また、ナノ材料間の生体影響や、同じナノ材料に対する細胞種間の比較検討を行うための解析手法の開発、さらには、こうしたヒトや動物に由来する細胞や組織を使った細胞を用いたインビトロ試験で得られた安全性試験の結果から生体への影響を予測することへの妥当性について、動物試験による検証（validation）を実施することも重要と考える。

手順書の構成：

- I. はじめに
- II. 汚染・暴露防止対策
- III. 細胞を用いたインビトロ試験のための試料調製方法
- IV. 細胞を用いたインビトロ試験のための液中分散試料の特性評価
- V. カーボンナノチューブ分散液試料中の濃度評価
- VI. カーボンナノチューブ分散液試料中の金属濃度の分析
- VII. 安全性評価のための細胞を用いたインビトロ試験方法

手順書の概要（図 2.1.1.1-26）：

1. CNT安全性試験のための試料調製および計測

本手順書では、CNTの細胞を用いたインビトロ試験を実施するために、高精度の測定技術を用いた細胞培地中に安定分散する調製技術を示す。CNTの安全性試験のための試料調製および計測に必要なCNT粉体の適切な物理化学的な成分組成データを確保した後、①CNTを細胞培地中に均一かつ安定的に分散させ、かつ細胞への影響をできるだけ排除するために分散剤の使用を最小限にした調製原液の調製を行う。さらに、調製原液を細胞培地に希釈して培地調製液を得る。②CNTの調製原液または培地調製液中の二次的な特性（CNTの粒子径や濃度、イオン濃度、培地中のタンパクや無機塩類等の吸着）を適切に計測して、安定した分散の確認を行う。これらの試験結果により、CNTの安全性試験として細胞を用いたインビトロ試験を実施する判断とする。

2. CNT安全性試験のための細胞を用いたインビトロ試験

上記(1)で調製した培地調製液を用いて、吸入暴露による呼吸器への健康影響を想定し、③各種の関連した培養細胞による細胞の生存や分化能を見極めると共に、炎症性マーカーや、酸化ストレス、アポトーシス等、個別のエンドポイントを選定して測定を行ない、種々の生体影響発現メカニズムの観点からCNTの安全性を評価するインビトロ試験を実施する。また事業者が利用しやすいように、SG単層CNTを被験材料とした具体的な実施例が付属している。これらを基に民間企業や公的研究機関と技術相談を行いながら、事業者による自主安全管理の支援を推進した。なお、本手順書に準拠して得られた試験結果は、各事

業者が対象とするCNTの呼吸器への影響を評価するものであり、安全性全てを保証するものではない。

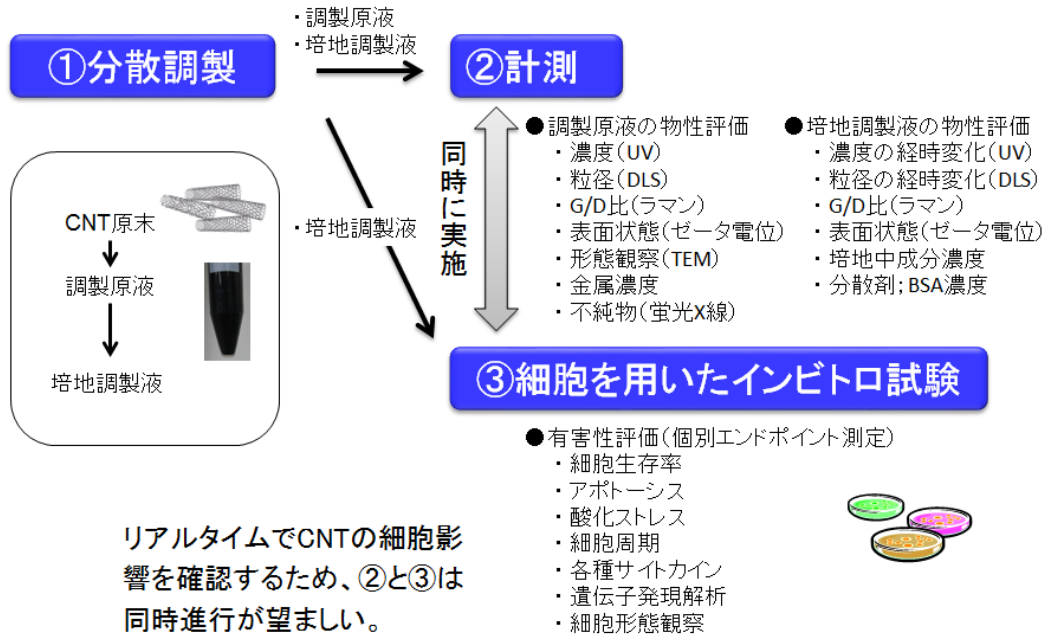


図 2.1.1.1-26 安全性試験手順書の概要

・経済産業省と連携し、OECDのWPMN（工業ナノ材料作業部会）が実施する工業ナノ材料の安全性確保のための各種の取組（情報共有や共同研究）の一つであるナノ毒性における動物試験代替法開発プロジェクトに参加した。欧州委員会共同研究センター（JRC）を幹事として、フランス・イタリア・韓国・ポーランド・南アフリカ・スイスの各試験機関とともに、ナノ材料の金・銀・シリカ・亜鉛・単層CNTを対象に、細胞毒性試験の一つであるコロニー形成試験を試験所間比較を実施した（図 2.1.1.1-27）。単層CNT材料として、TASCが開発した分散調製手法により調製したSG単層CNTを、供試サンプルとして試験所間比較プロジェクトに提供した。長期間、安定分散することを確認したデータを提示することにより、動物試験代替法開発プロジェクトに使用する材料として非常に高い信頼性を得ることができた。

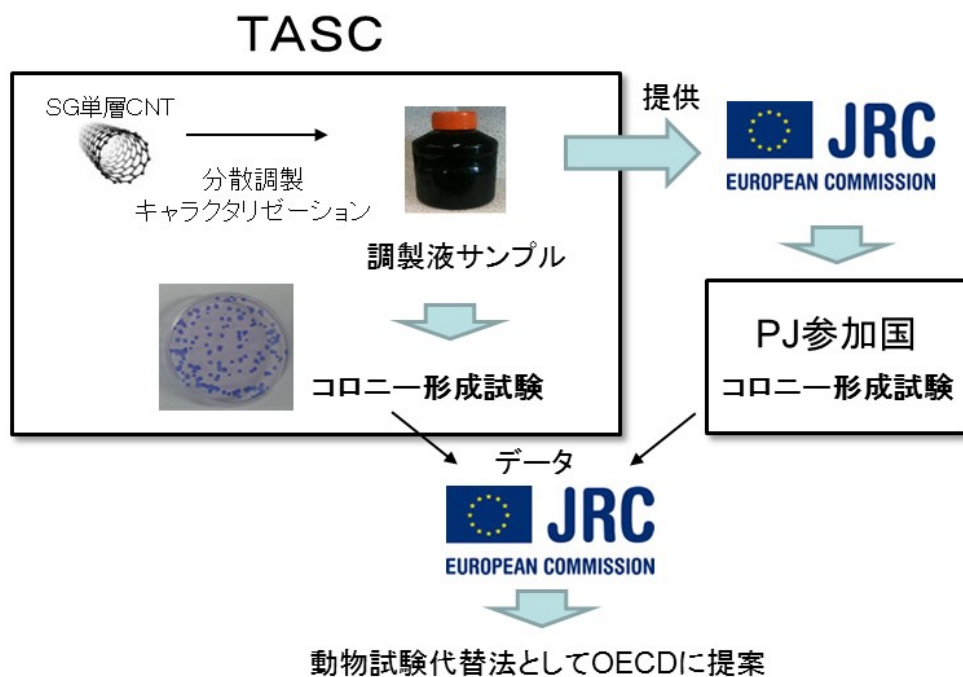


図 2.1.1.1-27 コロニー形成試験による試験所間比較

・本プロジェクトで得た、評価必須計測項目とその評価手法に関する知見を、日本提案 ISO/TS 19337「ナノ物体固有の毒性を評価するインビトロ試験のためのナノ物体の作業懸濁液の特性」に、要求事項として規定した。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

最終目標：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。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。

研究成果：

・CNTを対象として、細胞毒性を示さないウシ血清アルブミンを分散剤として、迅速簡便に安定に分散調製させる技術を開発した。CNT調製液の特性評価するための計測項目の決定と評価手法の確立を行い、開発した手法により作製したCNT調製液の分散安定性を確認した。

・安定に分散したCNT調製液を用いた培養細胞試験により、生体影響が細胞培地中のC

N Tの物性パラメーターに関連することを明らかにし、最低限必要な培養細胞試験項目やエンドポイントを設定することができた。

・開発した調製方法により分散した各種CNTを対象材料として、ラット気管内投与試験を実施し、肺組織における炎症をエンドポイントの中心とした各種の病理観察や生化学的解析を行った。生体影響が調製液中のCNTの物性パラメータに関連することを明らかにした。

・「CNTの安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験の手順」（略称：安全性試験手順書）の作成・公開や、国際機関との連携活動および国際標準活動により、CNTおよびその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性評価を把握する方法を提示し、CNTの適切な安全管理の支援と、応用開発の促進に貢献した。

達成度：達成

（まとめ）

CNTをケーススタディとして、培養細胞に影響を与えない分散調製方法を用いた迅速簡易な有害性評価手法を開発し、試験液の特性評価及び細胞試験における最低限必要な試験項目と試験系を確立した。また、事業者による自主安全性評価支援のために、試験手順をとりまとめた安全性試験手順書を作成し公開した。

（今後の展開）

ナノ炭素材料の製造開発に携わる事業者の自主安全管理支援のための迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）の開発を目的に、応用製品に使用されるナノ炭素材料の培養細胞試験を実施して最低限必要な試験項目や試験系を設定するための結果を得る。選定したナノ炭素材料の動物試験を実施し、培養細胞試験の補完となる結果を得る。応用製品に使用するナノ炭素材料の培養細胞試験および補完する動物試験の試験項目や結果を反映した「安全性試験総合手順書」（仮称）を作成し、事業者の自主安全管理を支援する。

2. 1. 1. 2 「安価で簡便な暴露評価手法の開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 飛散CNTの簡便な計測法の開発として、計測法の簡便な評価試験系を開発するとともに、熱炭素分析や小型・簡便な装置などの計測能を評価し、各CNTに対する応答係数や適切な測定条件を得た。また、電子顕微鏡観察のための粒子捕集技術、バックグラウンド粒子の除去技術について、適切な測定条件や効率に関する情報を得た。
- (2) CNTを取り扱う作業現場で計測を実施して、計測事例を示すと共に、計測法の有用性を検証した。併せて、現場の安全管理を支援した。
- (3) CNT粉体及び複合材料からの簡便なCNT飛散性評価手法を開発し、飛散CNTの濃度、サイズ、形態などの情報を得た。
- (4) CNTを取り扱う事業者の自主安全管理を支援することを目的として、作業環境におけるCNTの計測法や評価事例を「手引き」としてとりまとめて公開した。

2) 研究開発成果

成果の概要を以下に示す。

(1) 飛散CNTの簡便な計測法の開発

① 計測法の簡便な評価試験系の開発

飛散CNTの計測技術を評価するためには、CNTを安全に安定的に飛散させる必要がある。そこで、図 2.1.1.2-1 のような簡便なCNT発生装置からなる評価試験系を作製した。試験管と攪拌機によりCNTを発生させ、CNTの使用量、攪拌強度、空気流量、ビーズの添加の有無により発生濃度を調整した。また、サイクロンの種類により、最大粒子サイズを調整した。本試験系により、熱炭素分析や小型・簡便な装置のCNT計測能を評価した(下記②、③)。本試験系により、計測法の評価が簡易にできることを示した。

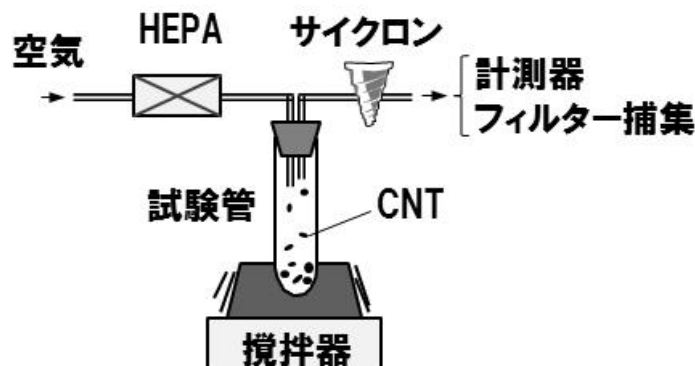


図 2.1.1.2-1 計測法の簡便な評価試験系の開発

② 飛散CNT計測における熱炭素分析の有用性や計測能の評価

大気エアロゾルの有機炭素と元素状炭素の分離分析に用いられる熱炭素分析（カーボンエアロゾル分析装置）による飛散CNTの定量について、適した分析方法や条件を検討すると共に、本分析法の有用性や計測能を評価した。

測定原理は以下の通りである。石英フィルタに捕集したサンプルをヘリウム雰囲気下で段階昇温させて有機炭素を蒸発分離し、続いて酸素存在下で段階昇温させて元素状炭素を燃焼・気化させる。加熱によって蒸発・気化した炭素成分は、触媒によってCO₂へと酸化され、更に別の触媒によってCH₄へと還元された後、水素炎イオン化検出器によって検出する。CNTは、元素状炭素の画分に検出される。

検討の結果や成果を以下に示す。

- i) 熱炭素分析では、有機物の炭化による元素状炭素の過大評価を光学的に補正する方法があるが、凝集CNTがフィルタ上へスポット状に捕集された場合等は、光学補正が適切に行われずに、有機物の炭化を過大評価し、CNTの濃度を過小評価してしまう可能性がある。また、特に元素状炭素濃度が低いときには、光学補正のわずかな誤差が元素状炭素濃度の値に大きな誤差をもたらす可能性がある。安全性評価の観点からはCNTの過小評価を避けることが望ましく、また、有機物の炭化の寄与は、対照サンプルとの比較からある程度考慮することが可能なため、光学補正を行わない方が多くの場合において適切と考えられた。
- ii) 一般に熱炭素分析では、フィルターの一部のみを切り抜いて分析するが、フィルター上への不均一な粒子捕集が計測の誤差となりうる。その問題を回避する一つの方法として、光学補正を行わないのであれば、フィルター全体を折りたたんで計測装置に入れて捕集粒子の全量を計測することが有効であった。絶対量が増えるので感度が上がるというメリットもあった。
- iii) あらかじめ石英フィルターを900°Cで3時間空焼きすることで、石英フィルターのブランクの濃度は1/10程度に減少し、有機炭素濃度はおよそ1μg/cm²以下、元素状炭素濃度はおよそ0.1μg/cm²以下に減少させることができた。ただし、プラスチック製のフィルターホルダーに数日間保管した場合、有機炭素濃度はおよそ10μg/cm²程度まで増加し、その炭化に伴う元素状炭素濃度も増加する傾向があった。
- ix) 熱炭素分析の昇温条件は、米国国立労働安全衛生研究所（NIOSH）のNIOSH 5040法を参考に表2.1.1.2-1のように設定した。ただし、CNTの燃焼温度は、CNTの太さや結晶性に依存し、50nmを超えるような比較的太いチューブ径の多層CNTの場合は、カーボンエアロゾル分析の標準的な昇温条件の最高温度870°Cでは完全に燃焼しきらないことがあった。その場合には、920°C、またはさらに950°Cまで最高温度を上げることでCNTを完全に燃焼させることができた（図2.1.1.2-2）。
- x) 元素状炭素として得られたCNTの定量値は、ウルトラマイクロ天秤（フィルタ秤量用電子天秤）で得たCNT質量の7~10割であり、製造元による炭素純度の公称値と

ほぼ同じか、それより若干低い値であった（表 2.1.1.2-2）。公称値は、一般に水分や吸着ガス等を除いた後の質量に対する炭素純度であることを考慮すると、得られた結果は妥当なものであると考えられた。このように、熱炭素分析により CNT の定量が可能であることを確認した。

表 2.1.1.2-1 炭素分析の昇温条件

キャリア ガス	単層 CNT & 細い多層 CNT *		太い多層 CNT	
	時間 (s)	オープン温度 (°C)	時間 (s)	オープン温度 (°C)
He	80	310	60	310
He	80	475	60	475
He	80	615	60	615
He	100	870	110	870
He	45	550	45	550
2% O ₂ /He	45	550	45	550
2% O ₂ /He	45	625	45	625
2% O ₂ /He	45	700	45	700
2% O ₂ /He	45	775	45	775
2% O ₂ /He	45	850	45	850
2% O ₂ /He	120	870	480	920
2% O ₂ /He	-	-	480	950

*NIOSH5040 法

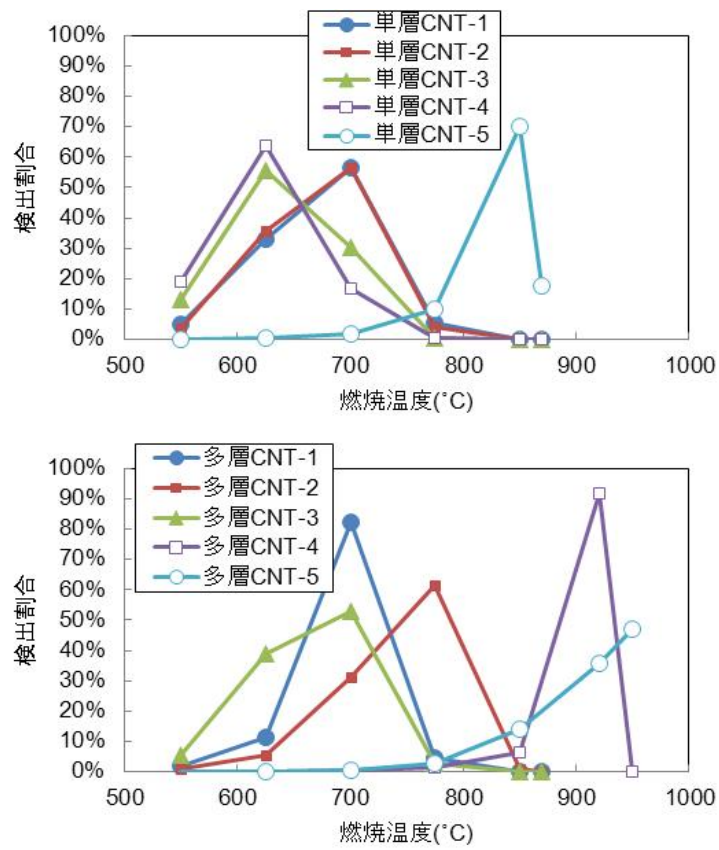


図 2.1.1.2-2 元素状炭素(CNT)の燃焼温度別の検出割合
CNTの詳細については、表 2.1.1.2-2 を参照

表 2.1.1.2-2 炭素分析によるCNT定量の評価
(Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)

	製品名、グレード、製法	チューブ径 ^a [nm]	炭素純度 ^a	熱炭素分析による炭素純度 ^b
単層 CNT-1	NIST SRM2483	0.69-1.0	93% (TGA)	76±0.52%
単層 CNT-2	Aldrich 704113, SWeNT, CG 100, CoMoCAT	0.7-1.3	>90% (TGA)	78±0.42%
単層 CNT-3	NanoIntegris, Super pure, HiPco	0.8-1.2	>95% (TGA)	76±0.76%
単層 CNT-4	Nanocyl, NC1000, CVD	2	≥70% (TGA)	65±0.63%
単層 CNT-5	産総研 Super-growth	3	99% (TGA)	96±0.64%
多層 CNT-1	Aldrich, 724769, SWeNT SMW 100, CoMoCAT	6-9	>95% (TGA)	95±0.21%
多層 CNT-2	Nanocyl, NC7000, CVD	9.5	90% (TGA)	83±1.4%
多層 CNT-3	CVD	13	≥95% (ashing)	82±7.6%
多層 CNT-4	CVD	44	>99.9% (metal content : 326 ppm)	100±0.54%
多層 CNT-5	CVD	70	>99% (fluorescence X-ray analysis)	98±0.83%

^a 主に製造元の公称値

^b 平均 ± 標準偏差 (n=3-7).

NIST: National Institute of Standards and Technology; SWeNT: SouthWest NanoTechnologies; CoMoCAT: cobalt-molybdenum catalyst process; HiPco: high-pressure carbon monoxide process; CVD: 化学気相成長法; TGA: 熱重量分析

③ 小型・簡便な装置のCNT応答・有用性評価

小型・簡便な装置である光散乱式粉塵計やブラックカーボンモニター、光散乱式粒子計数器による計測値を、フィルターで捕集したCNTの熱炭素分析による定量値と比較することにより、それらの計測器の様々なCNTに対する応答と有用性を評価した (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)。

質量濃度の近似値が得られる光散乱式粉塵計及びブラックカーボンモニターについて、図 2.1.1.2-3 に示すように、応答の線形性を確認すると共に、その傾きから様々なCNTに対する応答係数を得た。光散乱式粉塵計及びブラックカーボンモニター共に、CNTが凝集して粒子サイズが大きい場合、応答係数は小さくなる (過小評価になる) 傾向が見られた (図 2.1.1.2-4)。また、ブラックカーボンモニターの応答は、時間 (粒子負荷量) とともに低下し (図 2.1.1.2-5)、メーカー推奨のフィルター交換頻度 (ブラックカーボンモニターの光減衰に関する係数 ATN=120) の 1/10 以下の時点においても応答は 10%程度低下することが確認された (表 2.1.1.2-3)。ただし、得られた応答係数や応答の傾向を考慮することにより、これらの装置は、現場の作業環境管理のためのモニタリングに利用できると考えられた。

光散乱式粒子計数器については、計測器の特性により、得られる濃度やサイズ分布が異なってくることが確認された。

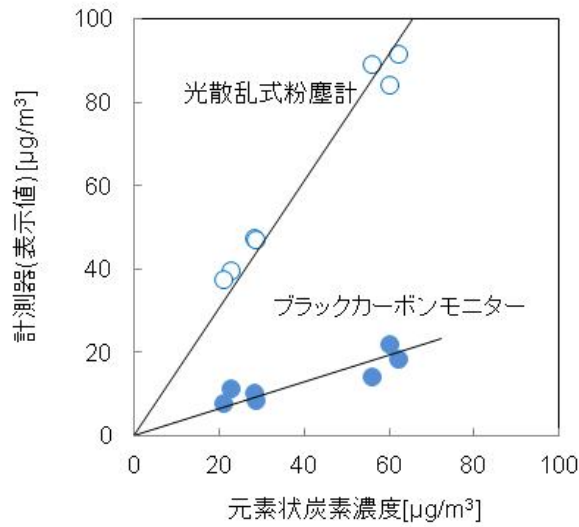


図2.1.1.2-3 小型・簡便な計測装置の飛散CNTに対する応答（SG単層CNT）
 (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)

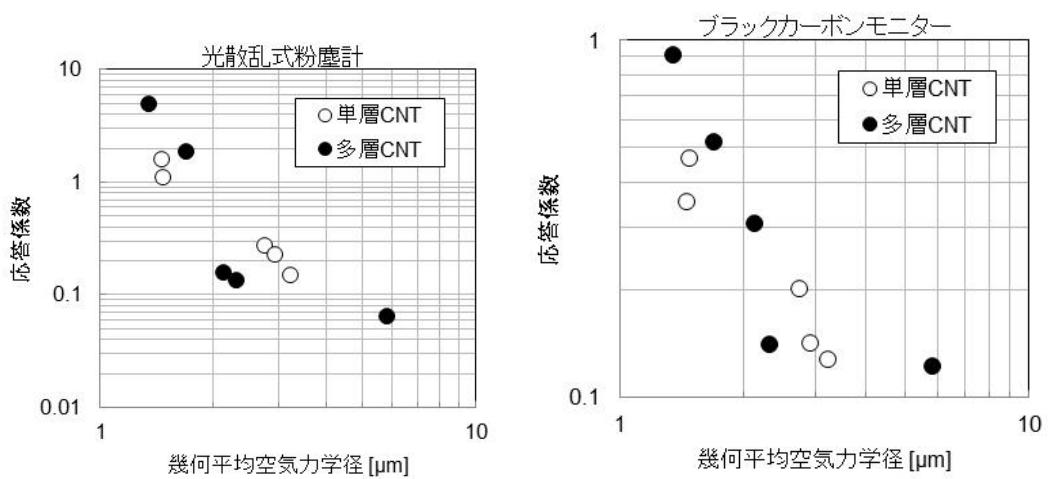


図2.1.1.2-4 飛散CNTの凝集サイズと応答係数の関係
 (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)

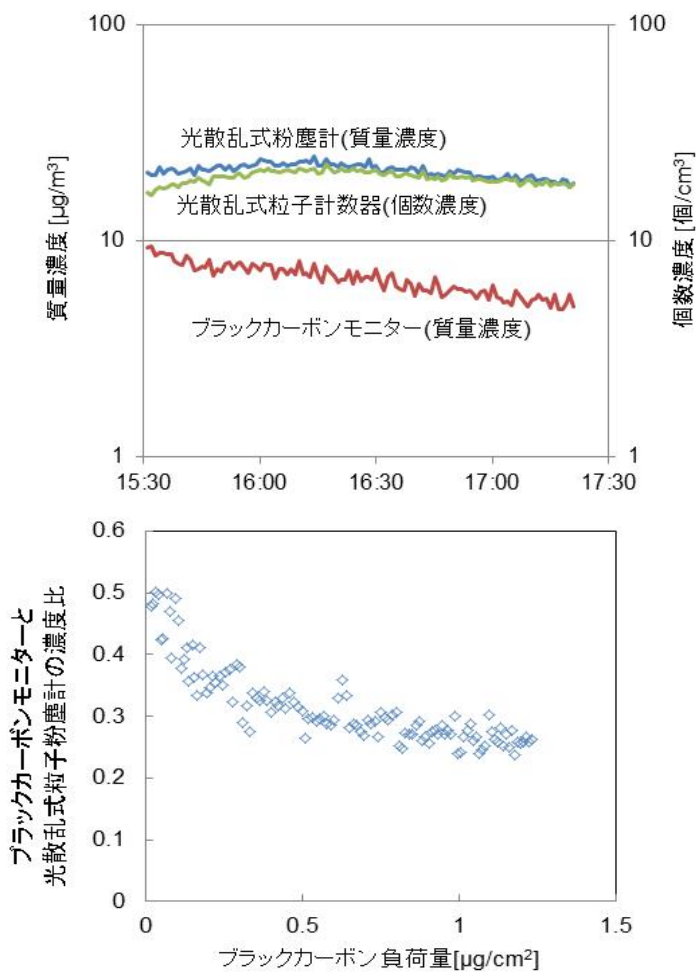


図2.1.1.2-5 飛散CNTの計測値の時間変化の例 (HiPco単層CNT) (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)
 ブラックカーボンモニターの応答は、時間(粒子負荷量)とともに低下。

表 2.1.1.2-3 ブラックカーボンモニターの応答が10%低下時の $\Delta A T N$

応答が10%低下となる $\Delta A T N$	
単層 CNT-1	5.3±1.5
単層 CNT-2	7.1±1.7
単層 CNT-3	2.6±1.2
単層 CNT-4	4.8±0.72
単層 CNT-5	7.0±0.95
多層 CNT-1	8.4±1.3
多層 CNT-2	2.6±0.39
多層 CNT-3	4.7±2.3
多層 CNT-4	3.8±0.31
多層 CNT-5	4.1±0.59

平均 ± 標準偏差 (n=4-7)。ATNはブラックカーボンモニターの光減衰にかかわるパラメータ。 $\Delta A T N$ は、新品のフィルターを入れてからのATNの変化量。
 CNTの詳細については、表 2.1.1.2-2 を参照。

④ 電子顕微鏡観察のための飛散CNTの捕集・前処理技術の検討

飛散粒子の同定のためには、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）による観察が必要になるが、そのためには、粒子の捕集と前処理が重要になる。粒子の量やサイズ分布等の定量的な評価を行うためには、粒子の捕集効率や、前処理による損失を考慮する必要がある。そこで以下に示すいくつかの方法を評価・検討した。

i) 多孔カーボン支持膜付きのグリッドへの粒子捕集：TEM観察用

均一な多数の穴（孔）を持つ多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッドに空気を通して粒子を捕集する方法（図 2.1.1.2-6）について、その捕集効率を評価した（Ogura et al., Aerosol Science and Technology 48, 758-767, 2014）。エレクトロスプレーやアトマイザーで気中に発生させたポリスチレンラテックス（PSL）球形粒子及び塩化カリウム（KCl）粒子により、粒子捕集効率を評価した。発生粒子は希釈器により凝集が起きない程度の濃度に調整し、走査型移動度粒径分析装置を用いて粒子を分級した。捕集効率は、凝縮粒子計数器を用いて計測した気中粒子個数濃度と流量を基に計算した。孔径 $1.7\mu\text{m}$ 及び $0.9\mu\text{m}$ の2種のグリッド（Quantifoil R1.2/1.3 on 200 mesh Cu 及び Quantifoil R0.6/1 on 200 mesh Cu, Agar Scientific; 実測孔径は公称値と若干異なる）を対象とし、前面流速は 1.6m/s とした。最小捕集効率は、約 30nm の粒子において、孔径 $1.7\mu\text{m}$ の場合が約 3%（図 2.1.1.2-7）、孔径 $0.9\mu\text{m}$ の場合が約 5%であった。

本方法によるCNT捕集の例は、後述の（2）の図 2.1.1.2-12、（3）の図 2.1.1.2-16 に示す。

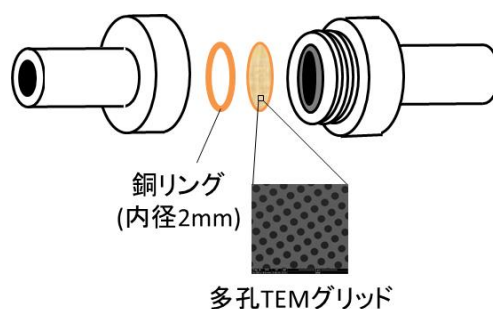


図 2.1.1.2-6 多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッドによるエアロゾル粒子捕集

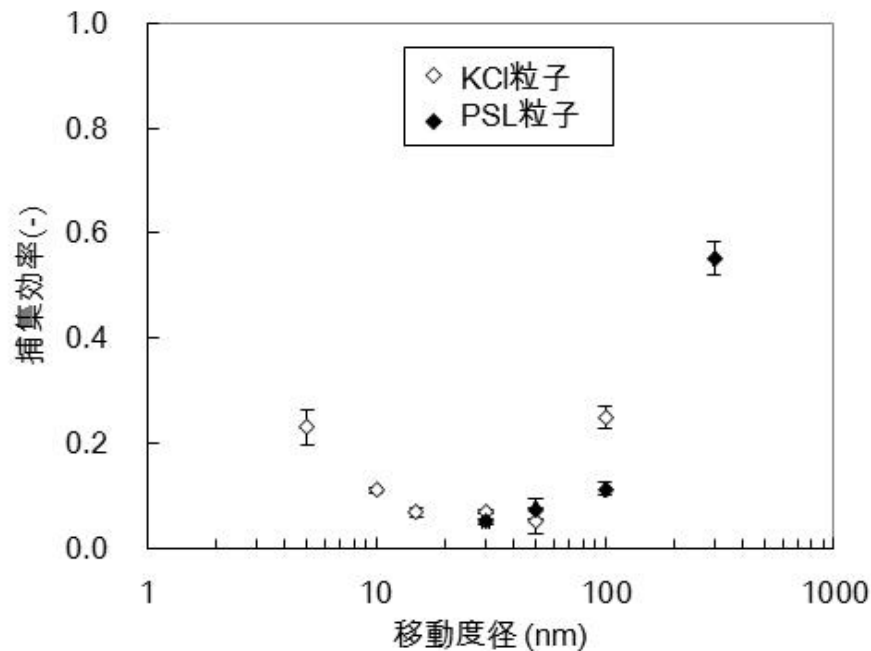


図2.1.1.2-7 多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッド（孔径 $1.7\mu\text{m}$ ）の粒子捕集効率 (Ogura et al., *Aerosol Science and Technology* 48, 758-767, 2014)

ii) セルロース混合エステルフィルターによる粒子捕集+フィルター溶解：TEM観察用

この方法は、アスベストの計測に使われている方法である。セルロース混合エステルフィルターの粒子捕集効率は99%以上（カタログ値）であり、圧力損失が少なく、流量を上げられる利点があるが、TEM観察のためには、フィルターからTEMグリッドへ粒子を転写する必要がある。アスベストの計測では、粒子捕集後のフィルターに30~50nmの厚さでカーボン蒸着し、フィルターをアセトンで溶解してアスベストをTEMグリッドに転写するが、CNTはアスベストより細いので、カーボン膜が厚いと観察が難しくなるという問題がある。そこで、10~20nmの厚さでカーボン蒸着した場合や、カーボン蒸着なしで網目状の支持膜付きのTEMグリッドを使った場合、さらに、膜厚10nm以下のカーボン支持膜付きのTEMグリッドを使った場合の粒子転写率を評価した。およそ20nmの厚さでカーボン蒸着した場合の多層CNTの粒子転写率は40~50%であり、この膜厚において、多層CNTについては、十分に観察を行うことができた。一方、カーボン蒸着なしで網目状の支持膜付きのTEMグリッドや膜厚10nm以下のカーボン支持膜付きのTEMグリッドを使った場合の多層CNTの粒子転写率は、それぞれ約10%、4%であった。この方法は操作が煩雑で手間がかかること、カーボン膜によりCNTが観察しにくいこと、転写効率もそれほど高くないことから、上記のi) 多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッドへの粒子捕集の方が方法としては優れ

ていると考えられた。

iii) ニュークリポアフィルターによる粒子捕集：SEM観察用

孔径 80nm及び 200nmのニュークリポアフィルターの表面捕集効率を、上記i) の多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッドの場合とほぼ同じ方法で評価した。エレクトロスプレーやアトマイザーで気中に発生させたPSL球形粒子及びセラミックヒーターで気中に発生させた銀粒子により、粒子捕集効率を評価した。発生粒子の密度は、エアロゾル質量分級装置を用いてあらかじめ確認した（PSL粒子は約 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、銀粒子は約 $6\text{g}/\text{cm}^3$ ）。フィルターの前面流速は、孔径 80nmのフィルターでは 3.5 及び 12cm/s、孔径 200nmのフィルターでは 3.5 及び 18cm/sとした。

まず、フィルターの部位（中心と周囲）によって、捕集密度に明確な差がないことを確認した。粒子捕集効率が最小になる粒子径は、約 30nm であり、そのときの捕集効率は、約 60～80%であった。

本方法によるCNT捕集の例は、後述の(2)の図 2.1.1.2-11、(3)の図 2.1.1.2-16 に示す。

⑤ 揮発性のバックグラウンド粒子の除去技術の開発

CNT及びその他のナノ材料の作業環境計測に利用可能なほとんどのエアロゾル計測器は、CNT等ナノ材料とそれ以外のバックグラウンド粒子を識別できず、同じようにカウントしてしまうので、バックグラウンド粒子があることで、対象とするCNT等ナノ材料の検出限界は高くなり、また、濃度上昇が見られたときに、それがCNT等ナノ材料の排出なのか、それ以外の粒子の排出なのかを判断することができないという問題がある。そこで、バックグラウンド粒子のうち、揮発性のバックグラウンド粒子を除去する技術として、排ガス中の揮発性化合物の影響を軽減するための前処理として利用されているサーモデニューダー法（加熱により揮発性の粒子を揮発させ、活性炭により揮発成分を除去する方法）の利用を検討した。まず、市販のサーモデニューダーの有用性を評価したが、非揮発成分の透過率が低く、また大型で取り扱いに難があった。そこで、CNT等ナノ材料の作業環境計測に最適な小型のサーモデニューダーを設計・作製し、その基礎性能を評価した（図 2.1.1.2-8）。実際に作製したサーモデニューダーを用いることで、バックグラウンド粒子を削減することができ、また、しばしば妨害となる燃焼等に伴い発生する揮発性粒子の寄与を抑えられることが分かった（図 2.1.1.2-9）。この技術は、CNT複合材料の加工時に発生する粒子が、CNTなのか、それ以外の粒子（揮発性粒子）なのかを識別する際にも有効であった（後述の(3)②参照）。

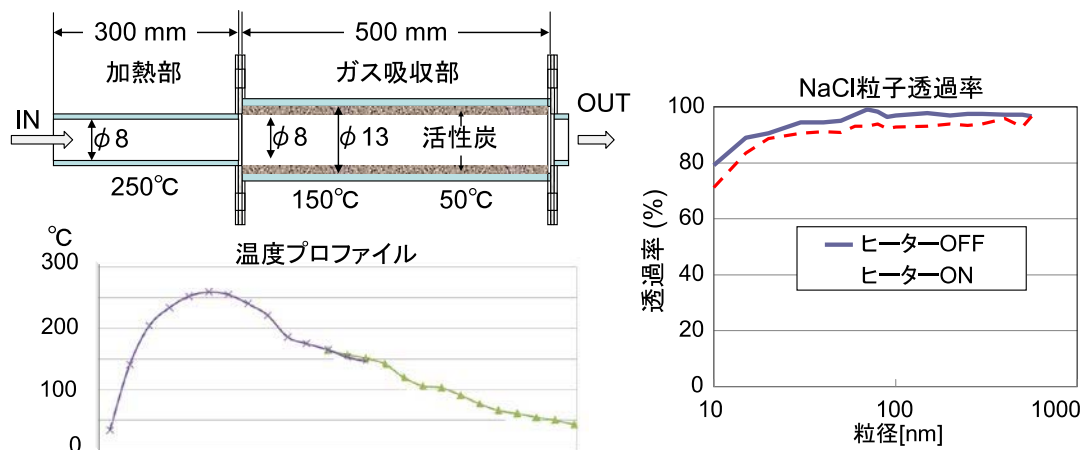


図 2.1.1.2-8 小型サーモデニューダーの作製及び基礎性能評価
(Ogura et al., SENN2012-International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies, 2012)

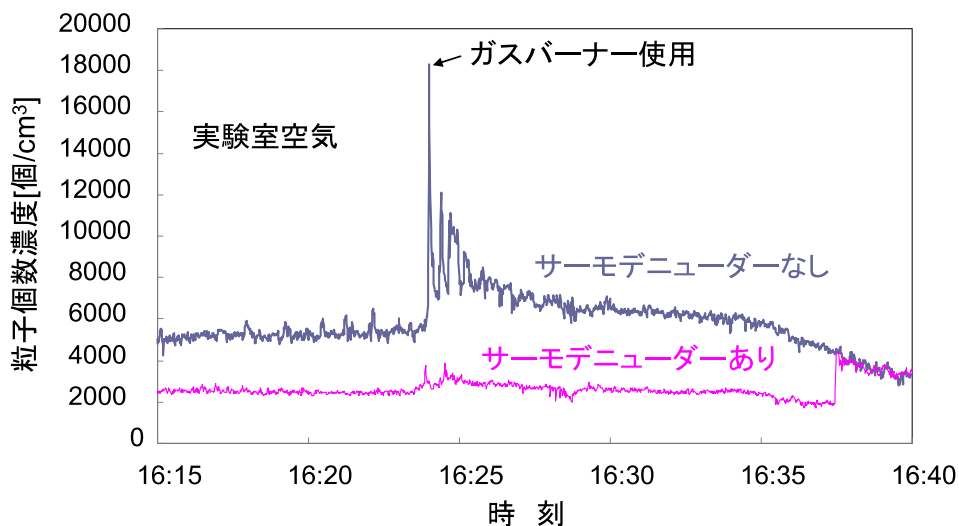


図 2.1.1.2-9 サーモデニューダーによる揮発性バックグラウンド粒子の削減：
サーモデニューダーのある/なしによる凝縮粒子計数器による測定値
(約 10~1000nm の粒子の個数濃度)
(Ogura et al., SENN2012-International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies, 2012)

(2) 現場計測の実施/計測法の有用性の検証

実際にCNTを取り扱う作業現場(4ヶ所)で環境計測を実施した(表 2.1.1.2-4~7)。計測事例を得ると共に、計測法の有用性を検証・実証し、計測に関わる課題や注意点を抽出した。

- i) 熱炭素分析によって、飛散CNTの濃度を定量的に把握することができ、許容暴露濃度との比較が可能であることを示した。燃焼温度のプロファイルが、対象CNTの同定に有効であった(図 2.1.1.2-10)。フィルターを空焼きにより準備してから、実際

に測定を行い、持ち帰って分析を行うまでの時間が長くなった場合、使用する導電性プラスチックフィルターホルダー等に由来すると考えられる有機炭素による寄与が一部で見られた。

- ii) 光散乱式粉塵計やブラックカーボンモニター、光散乱式粒子計数器等の小型・簡便な装置は、作業環境における飛散CNTの時間的・空間的分布の把握に有効であった。バックグランド粒子との比較のために、複数台の同一装置による発生源（作業場）と対照地点との比較が有効であった。
- iii) 実際にCNTを取り扱う作業現場で飛散したCNTを（1）の④で検討した方法（多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッド及びニュークリポアフィルタ）で捕集し、電子顕微鏡による形態観察及び定量的解析が可能なことを確認した（図 2.1.1.2-11、図 2.1.1.2-12）。作業時間が短い場合等、熱炭素分析では検出が難しいような場合においても、電子顕微鏡観察でCNTの存在を特定し、CNTの排出が確認できることがあった。

表 2.1.1.2-4 SG単層CNT量産実証プラントの作業環境調査結果

(Ogura et al., Journal of Physics: Conference Series 429, 012057, 2013)

	元素状炭素濃度 (吸入性粉塵) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	元素状炭素濃度 (総粉塵) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
合成工程：基板回収（囲いの中）	< 2.3	< 2.1
合成工程：基板回収（囲いの外）	< 2.3	< 2.1
剥離工程及び袋詰め（囲いの中）	< 1.2	(2.1) *
剥離工程及び袋詰め（囲いの外）	< 1.2	< 0.42
部屋中央	< 0.6	< 0.42

“<” の値は検出下限未満、括弧の値は検出下限以上定量下限未満

*熱炭素分析の燃焼温度(図 2.1.1.2-10 参照)及び粒子の電子顕微鏡観察(図 2.1.1.2-11 参照)からCNT由来と推察。

参考：許容暴露濃度 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ (産業技術総合研究所 2011)

表 2.1.1.2-5 SG単層CNT取扱い施設の作業環境調査結果

	元素状炭素濃度(総粉塵) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
CNTの小分け(ヒュームフードの中)	<10
CNTの小分け(ヒュームフードの外)	(14)*
分散液のホモジナイズ(囲いの中)	<10
分散液のホモジナイズ(囲いの外)	<10

“<”の値は検出下限未満、括弧の値は検出下限以上定量下限未満

*熱炭素分析の燃焼温度及び粒子の電子顕微鏡観察からCNT由来ではないと推察。

参考：許容暴露濃度 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ (産業技術総合研究所 2011)

表 2.1.1.2-6 多層CNT製造、取扱い工場の作業環境調査結果

	元素状炭素濃度 (吸入性粉塵) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	元素状炭素濃度 (総粉塵) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
合成工程：基板取り出し口そば	(72)*	<22
合成工程：基板取り出し口から2m	<23	<22
剥離工程：作業場(半開の囲い)そば	<12	<10
剥離工程：作業場から2m	<11	<11
分散液のホモジナイズ：ヒュームフードの外、 作業場近く	<16	<14
分散液のホモジナイズ：ヒュームフードから3m	<15	<14

“<”の値は検出下限未満、括弧の値は検出下限以上定量下限未満

*熱炭素分析の燃焼温度及び粒子の電子顕微鏡観察からCNT由来ではないと推察。

参考：許容暴露濃度 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ (産業技術総合研究所 2011)

表 2.1.1.2-7 金属CNT及び半導体CNT取扱い時の作業環境調査結果

	元素状炭素濃度(総粉塵) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
CNTバッキーペーパーの切断及び秤量 (ヒュームフードの中)	< 0.88
CNTバッキーペーパーの切断及び秤量 (ヒュームフードの外)	< 0.88
分散液のホモジナイズ(ヒュームフードの中)	< 1.8
分散液のホモジナイズ(ヒュームフードの外)	< 1.3

“<”の値は検出下限未満

参考：許容暴露濃度 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ (産業技術総合研究所 2011)

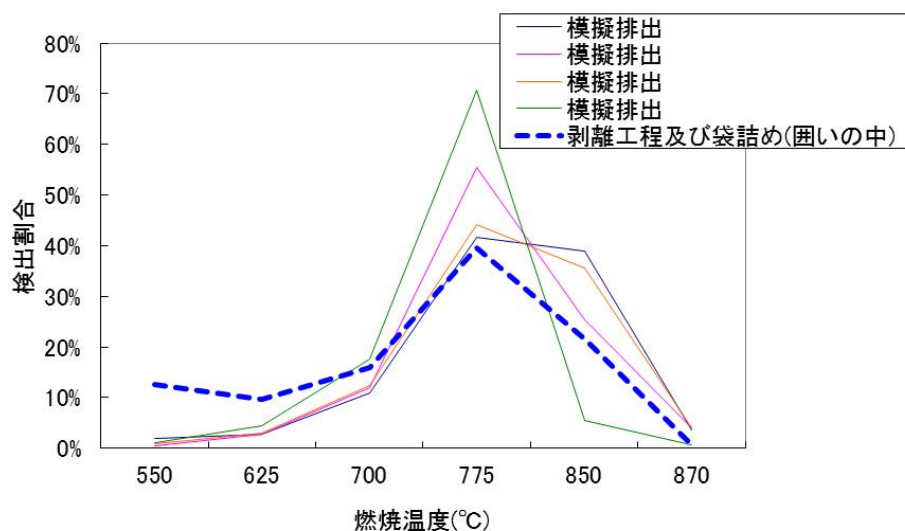


図 2.1.1.2-10 元素状炭素の燃焼温度別の検出割合：

SG単層CNT量産実証プラントにおける「剥離工程及び袋詰め(囲いの中)」で捕集した総粉じんの元素状炭素の燃焼温度別の検出割合は、「SG単層CNTの模擬排出」とほぼ一致。「剥離工程及び袋詰め(囲いの中)」については、ブランクを差し引いた値。

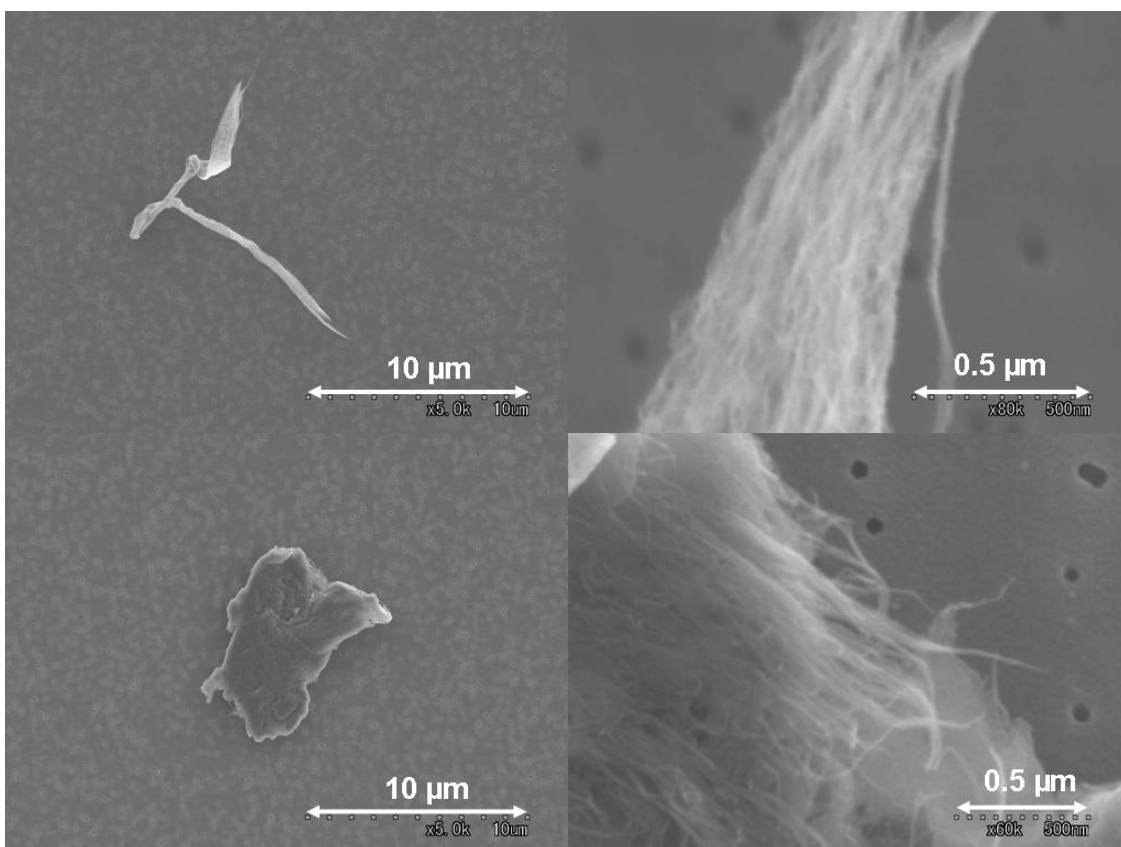


図 2.1.1.2-11 SG単層CNT量産実証プラントにおける剥離工程及び袋詰めの際に困いの中で捕集した飛散粒子（CNT）のSEM観察写真

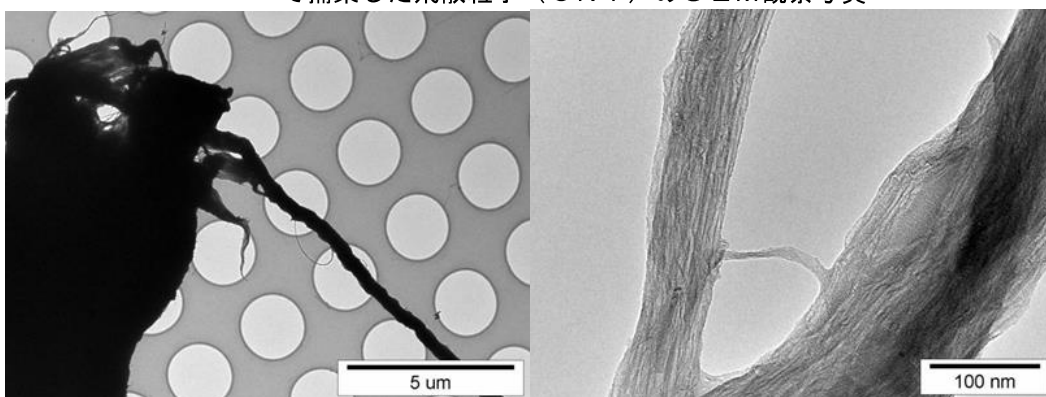


図 2.1.1.2-12 SG単層CNT取扱い施設におけるCNTの小分けの際にヒュームフードの中で捕集した飛散粒子（CNT）のTEM観察写真

（3）CNT粉体及び複合材料からの簡便なCNT飛散性評価手法の開発及び評価の実施

①CNT粉体のハンドリング時の飛散

CNT粉体のハンドリングの際の排出・暴露を評価し、適切に管理するためには、飛散したCNTの濃度やサイズ、形態を把握する必要がある。そこで、現実の操作に即した移し変えプロセスの模擬（図2.1.1.2-13）や、より簡易な攪拌（図2.1.1.2-1と同様）による飛散性試験を行った。

移し変えプロセスの模擬では、凝縮粒子計数器、光散乱式粒子計数器、光散乱式粉塵計、ブラックカーボンモニター等により、排出粒子の濃度変化を計測した(図 2.1.1.2-14)。凝縮粒子計数器以外は、移し替え作業に伴い濃度増加が認められ、CNTの排出を検出することができた。一方、凝縮粒子計数器は、ナノサイズの粒子を検出する装置であるが、ナノサイズの粒子のバックグラウンド濃度は比較的高く、また、排出CNTの多くは凝集していることから、凝縮粒子計数器では排出CNTの検出は多くの場合、難しかった。

攪拌による飛散性試験では、走査型移動度粒径分析装置(SMPS)、エアロダイナミックパーティクルサイザー(APS)、光散乱式粒子計数器(OPC)により、排出粒子の濃度やサイズ分布を計測した(図 2.1.1.2-15: Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)。なお、これらの計測装置は、あらかじめアトマイザーや核凝縮型単分散粒子発生器により発生した粒径既知の粒子により、得られる粒子サイズの校正・確認を行った。また、静電粒子捕集器や(1)の④に示した方法で、飛散CNTを捕集し、電子顕微鏡で形態を観察した(図 2.1.1.2-16)。CNTの多くは、サブミクロンからミクロンサイズの凝集状態での排出が主であった。

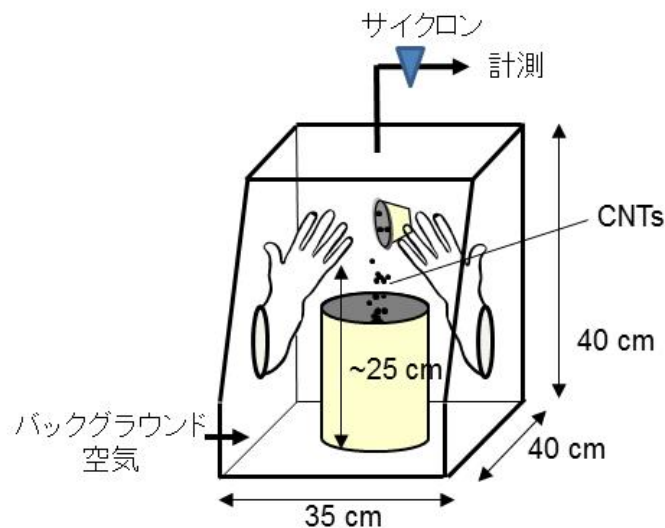


図 2.1.1.2-13 移し変えプロセスの模擬

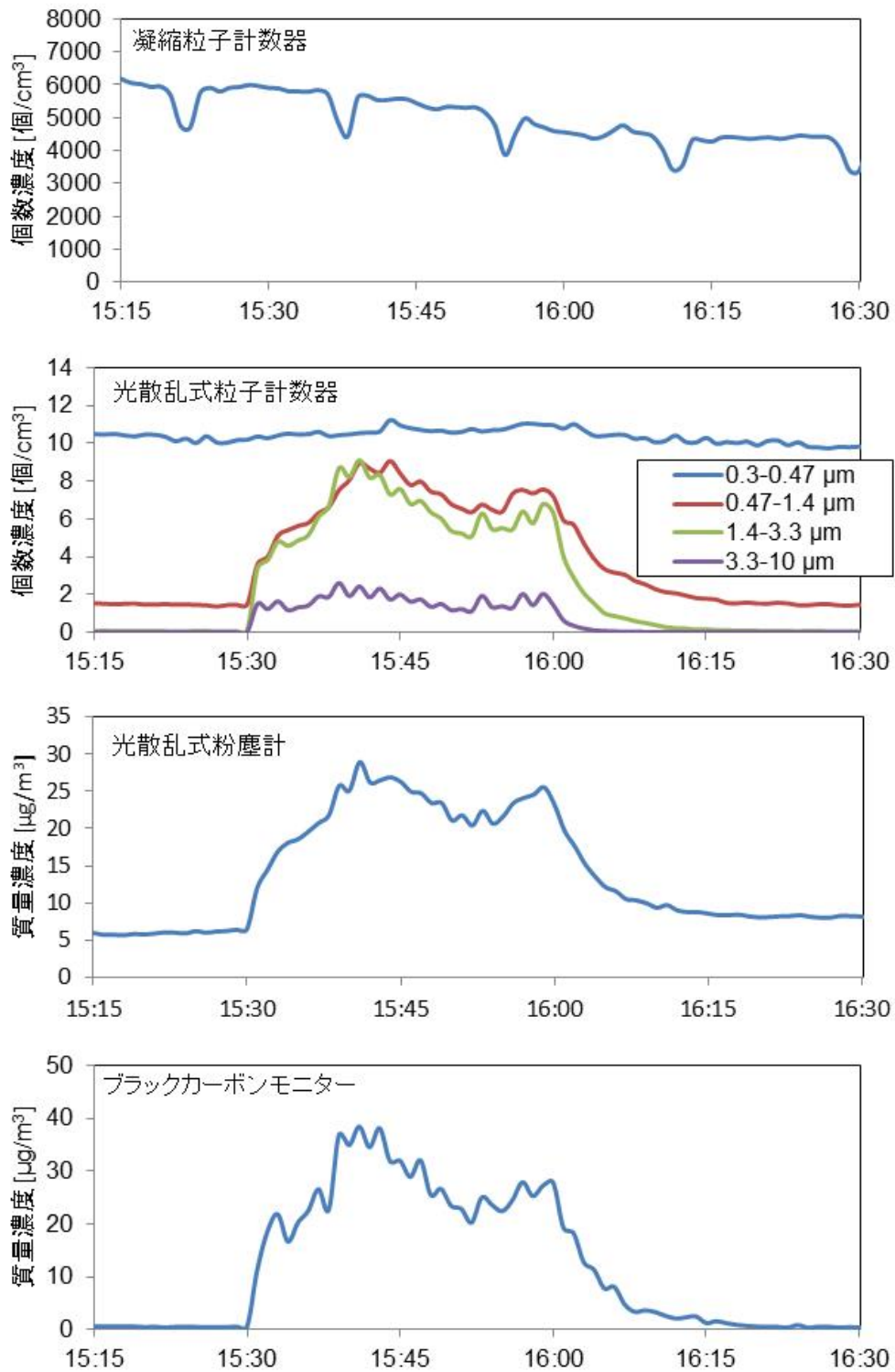


図 2.1.1.2-14 移し変えプロセスの模擬：各装置による計測濃度の時間変化
(多層CNT-1の例：CNTの詳細については表 2.1.1.2-2 参照)

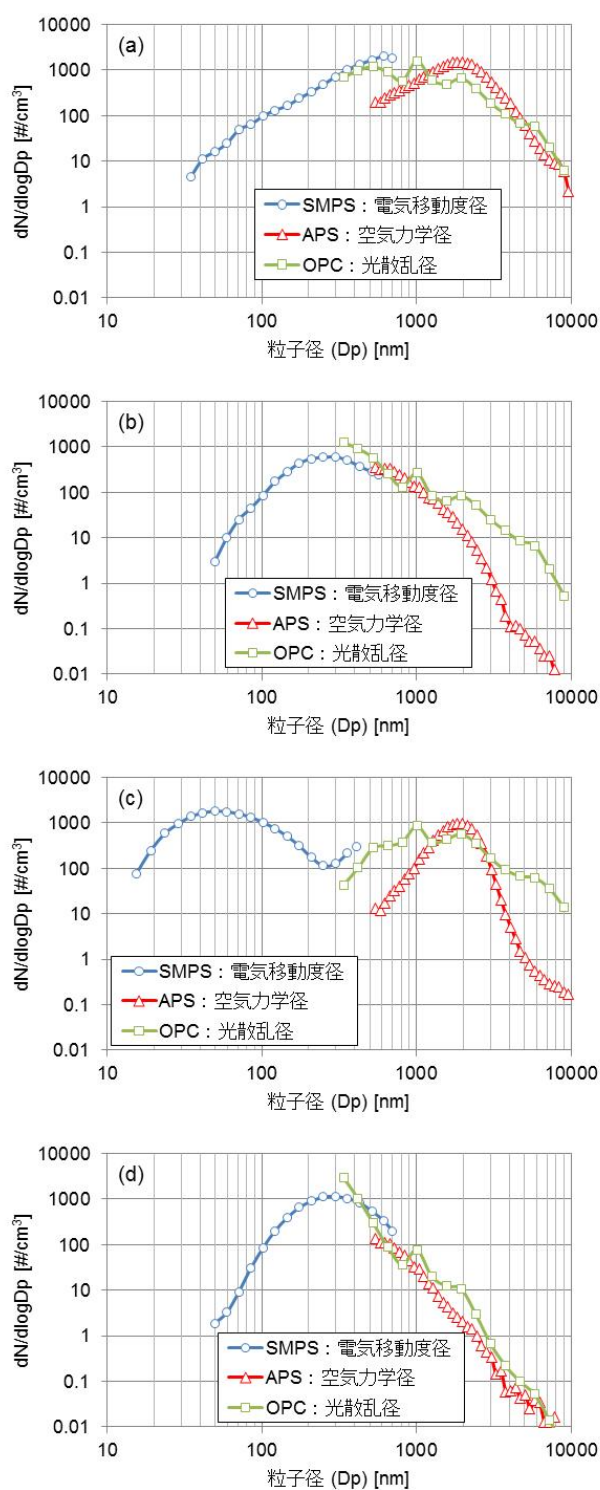


図 2.1.1.2-15 攪拌による飛散性試験：飛散粒子の個数濃度粒径分布 (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Research 15, 2033, 2013) 粒子サイズは、それぞれの計測器の測定原理に基づく球形相当の粒径である。
 (a) 単層CNT-2； (b) 単層CNT-3； (c) 多層CNT-3；
 (d) 多層CNT-4 (CNTの詳細については、表 2.1.1.2-2 を参照)。

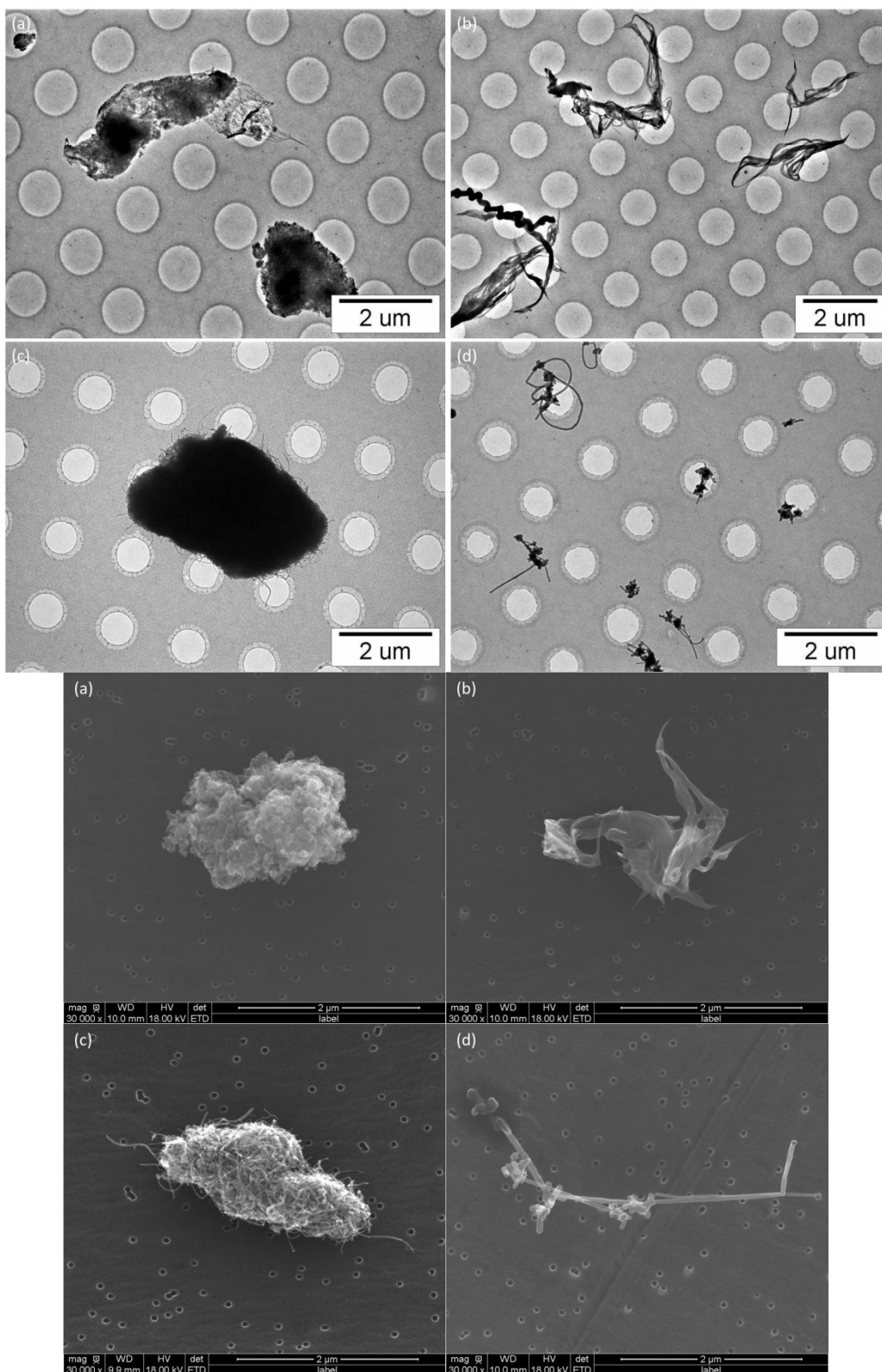


図 2.1.1.2-16 攪拌による飛散性試験：飛散粒子の形態
 (a) 単層CNT-2；(b) 単層CNT-3；(c) 多層CNT-3；
 (d) 多層CNT-4 (CNTの詳細については、表 2.1.1.2-2 を参照)。

さらに、岡山大学大学院自然科学研究科の後藤邦彰教授に、「粒子初期凝集状態を考慮した粒子飛散現象の基礎実験と理論的解析」をテーマとする研究を再委託し、容器や袋の開封（図 2.1.1.2-17）、気流吹き付け（図 2.1.1.2-18）、攪拌（図 2.1.1.2-1 と同様）時の粒子飛散現象の相互比較を、飛散現象の解釈が比較的容易なナノシリカ粒子やナノ二酸化チタン粒子を中心に進めるとともに、それらと CNT の飛散現象を比較した。凝縮粒子計数器及び光散乱式粒子計数器により、排出粒子の濃度やサイズ分布を把握するとともに、カスケードインパクターにより排出粒子を捕集し、電子顕微鏡で形態を観察した。また、液中粒子径分布測定装置（q-Nano）等により、粒子の初期凝集状態を確認した。

- i) 円筒容器開封操作による総発塵量は、容器内での最大負圧に依存した（図 2.1.1.2-19 左）。円筒容器開封と袋開封では、総発塵量や粒子径分布（図 2.1.1.2-20）に相関や類似性があり、飛散メカニズムは同一と考えられた。粒子径分布は最大負圧や開封速度に依存しなかった（Gotoh et al., The 6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH), 2013）。
- ii) CNT は、ナノシリカ粒子やナノ二酸化チタン粒子に比べて、容器開封による飛散量はわずかであった（図 2.1.1.2-19 右）。実験時の観察から、多くの CNT は目視観察ができるほど大きな凝集体として飛散し、その多くは容器内や容器周辺に自重により落下し、開封作業では空気中にあまり飛散しないことが確認された。なお、袋開封による CNT の発塵試験では、光散乱式粒子計数器では測定できないほどの少量の発塵しか確認されなかった。
- iii) 気流吹き付けによる総発塵量は、容器開封による総発塵量と相関があり、類似な粒子径分布を持つ粒子飛散が生じることが確認された（岡野ら、粉体工学会 2014 年度秋季研究発表会、2014）。
- ix) 攪拌操作による飛散粒子は、総発塵量、粒子径分布ともに、容器開封と相関や類似性がなかった。攪拌の振動様式（水平振動と上下振動）の違いが凝集体の崩壊過程に影響を及ぼす粒子と及ぼさない粒子があった。
- x) 攪拌操作について、攪拌力の定量化のために、中空ガラスビーズを使った方法を開発し、その有効性を示した（岡野ら、化学工学会第 46 回秋季大会、2014；特願 2015-027753「粉体操作機器中での作用エネルギーの定量化法」）。

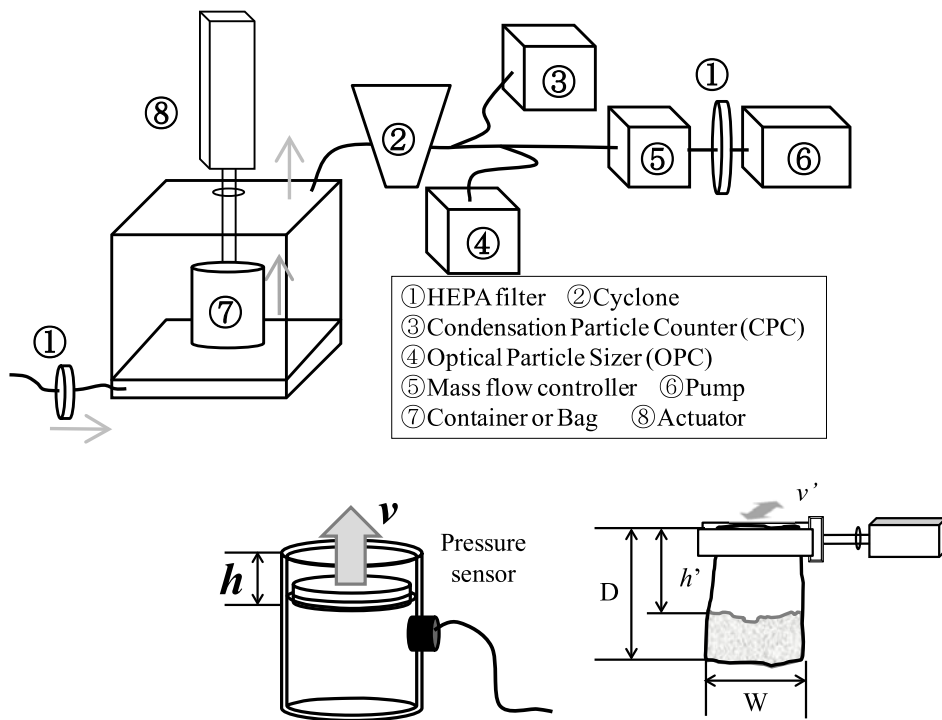


図 2.1.1.2-17 容器及び袋開封に伴う粒子飛散試験の概要
 (Gotoh et al., The 6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH), 2013)

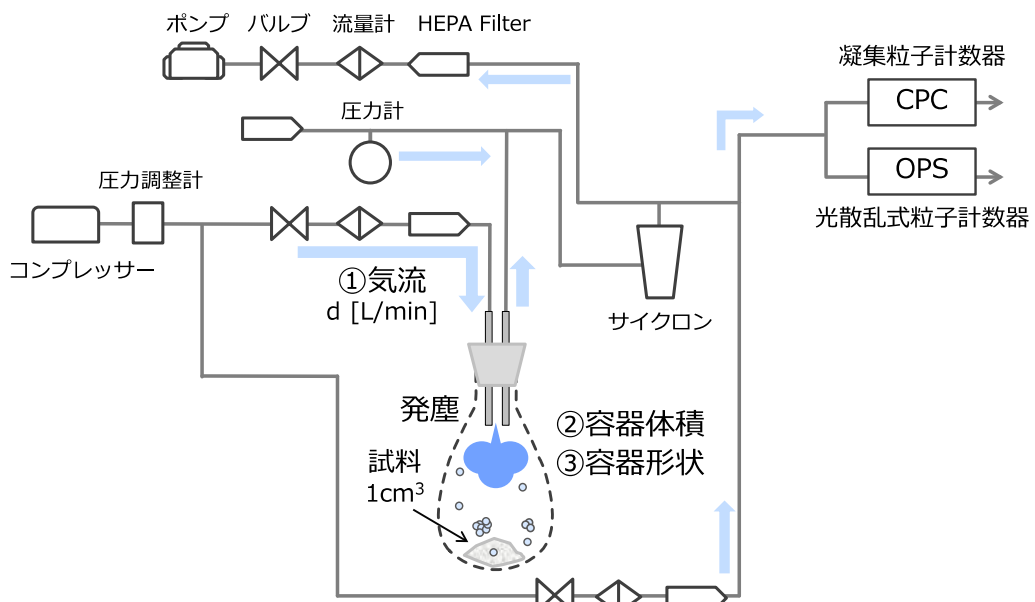


図 2.1.1.2-18 気流吹き付けに伴う粒子飛散試験の概要
 (岡野ら, 粉体工学会 2014 年度秋期研究発表会, 2014)

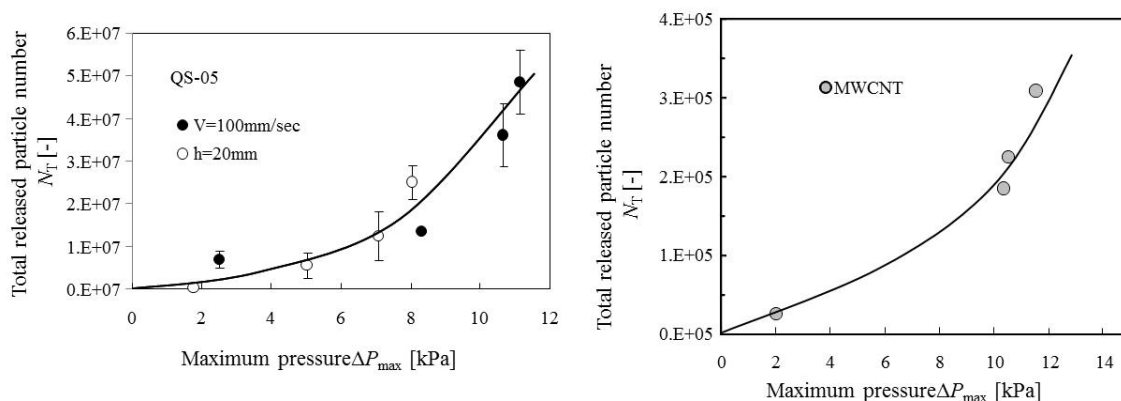


図 2.1.1.2-19 容器開封に伴う最大負圧と粒子飛散量の関係
(左：ナノシリカ、右：多層CNT)

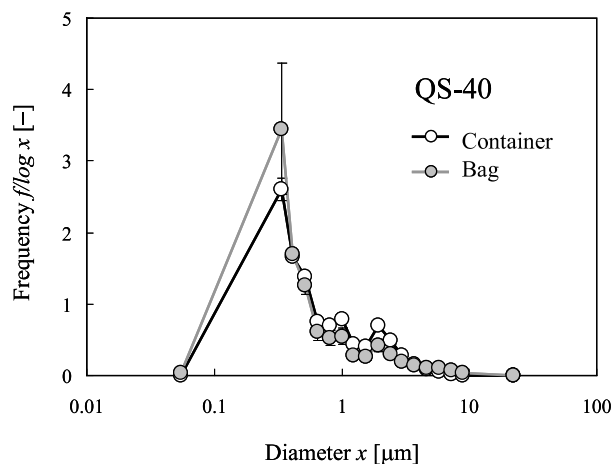


図 2.1.1.2-20 飛散ナノシリカ粒子の粒径分布：円筒容器開封と袋開封の比較

② CNT 複合材料の加工や磨耗時の飛散粒子

CNT 複合材料の加工時に飛散する粒子の濃度やサイズ、形態を把握することを目的として、図 2.1.1.2-21 に示すような切削の模擬試験系を作製した。HEPA フィルターを通した清浄空気を導入し、バックグラウンド粒子を除去した状態で試験を行った。走査型移動度粒径分析装置等により、排出粒子の濃度やサイズ分布を把握するとともに、(1)の④に示した方法で、飛散CNTを捕集し、電子顕微鏡で形態を観察した (Ogura et al., Journal of Physics: Conference Series 429, 012049, 2013; Ogura et al., Journal of Physics: Conference Series 617, 012028, 2015)。

- i) CNT/ポリスチレン (PS) 複合材料の切削時には、100nm 以下の小さな粒子の個数濃度の上昇が見られた (図 2.1.1.2-22)。しかし、CNT 含有なしの PS の場合にも、小さな粒子の個数濃度の上昇が見られた。サーモデニューダー ((1)の⑤参照) を使うことで、この小さな粒子は 99.9% 以上削減されたことから、この小さな粒子は、切削時の摩擦熱により発生した CNT 以外の揮発性の粒子であると考えられた。

ii) 排出粒子の電子顕微鏡観察では、複合材料の破片として、CNTを表面に含む粒子が多く見られた。含有CNTの分散が悪い複合材料では、CNTの凝集体と見られる粒子が観察された(図 2. 1. 1. 2-23)。

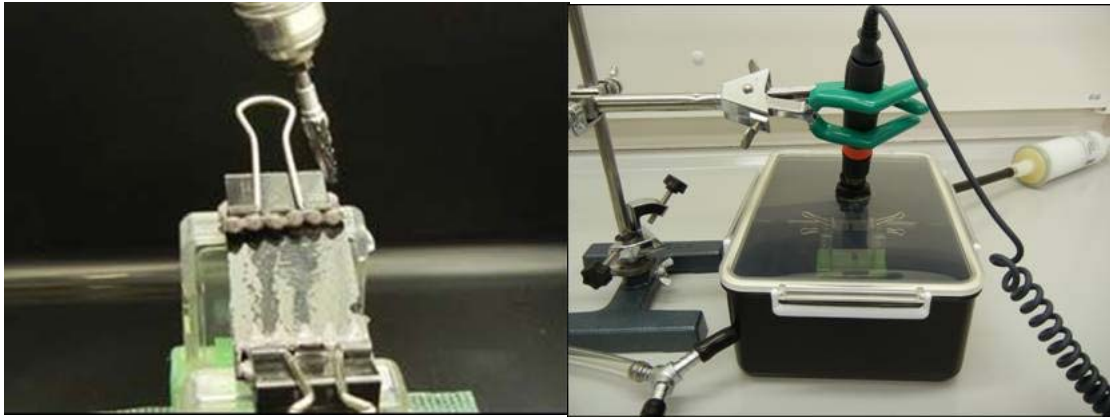


図2. 1. 1. 2-21 CNT 複合材料の切削試験

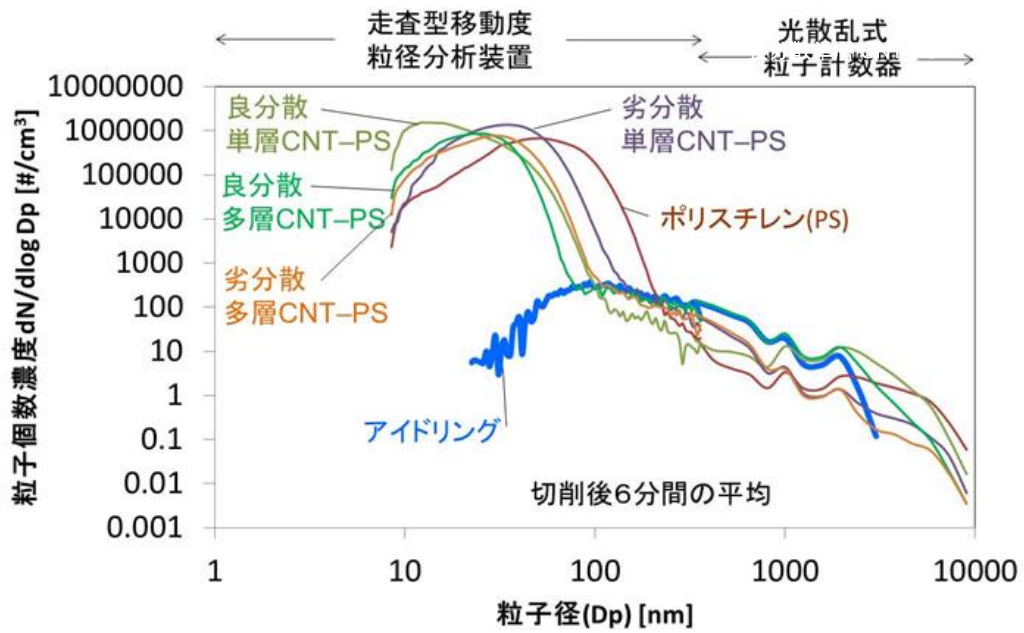


図 2. 1. 1. 2-22 CNT 複合材料の切削時の飛散粒子の粒子径分布 (Ogura et al., Journal of Physics: Conference Series 617, 012028, 2015)

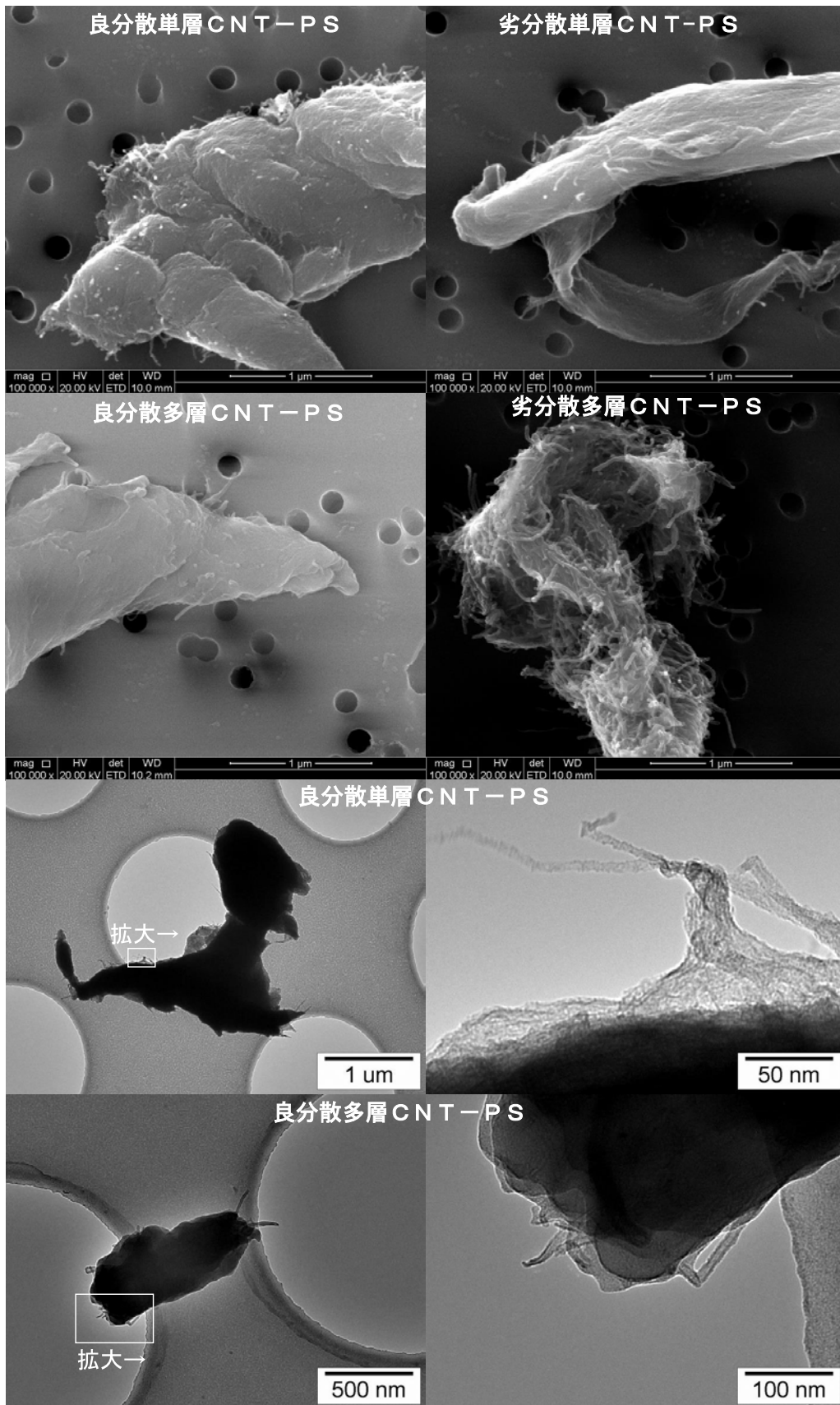


図 2.1.1.2-23 CNT-PS 複合材料の切削時の飛散粒子の形態

さらに、大阪大学接合科学研究所附属スマートプロセス研究センターの内藤牧男教授に、「CNT等ナノ材料の加工品の模擬摩擦試験による評価」を再委託し、CNT複合材料の磨耗時に飛散する粒子の量やサイズ、形態を把握することを目的として、図2.1.1.2-24に示すような磨砕ミルを応用した試験装置による加速磨耗試験を行った。円筒容器内部に設置した円弧状のヘッド部を持つロータを高速で回転させ、媒体ビーズを攪拌して、容器側面に固定した基板試料に繰り返し当てることにより、基板表面を磨耗させた。媒体ビーズとしてはジルコニアボールを用いた。本法を用いて、CNT-ポリスチレン（PS）複合材料の磨耗試験を実施し、ロータ回転数、処理時間、媒体ビーズ径と充填量、投入エネルギー等が磨耗特性に及ぼす影響を実験的に整理し、磨耗量、磨耗面の粗さ・微構造、並びに磨耗粉の形態等の評価を行った（Jiang et al., Journal of Occupational & Environmental Hygiene 11, 658-664, 2014）。

- i) 磨耗量は、CNTを添加することで、約30%減少した。しかし、350°Cで劣化させた場合、CNT-PSは、磨耗されやすくなった（図2.1.1.2-25、図2.1.1.2-26）。
- ii) 磨耗粒子の電子顕微鏡観察において、CNTを表面に含むミクロンサイズの粒子や、CNTのクラスターからなるサブミクロンサイズの粒子が確認された（図2.1.1.2-27、図2.1.1.2-28）。

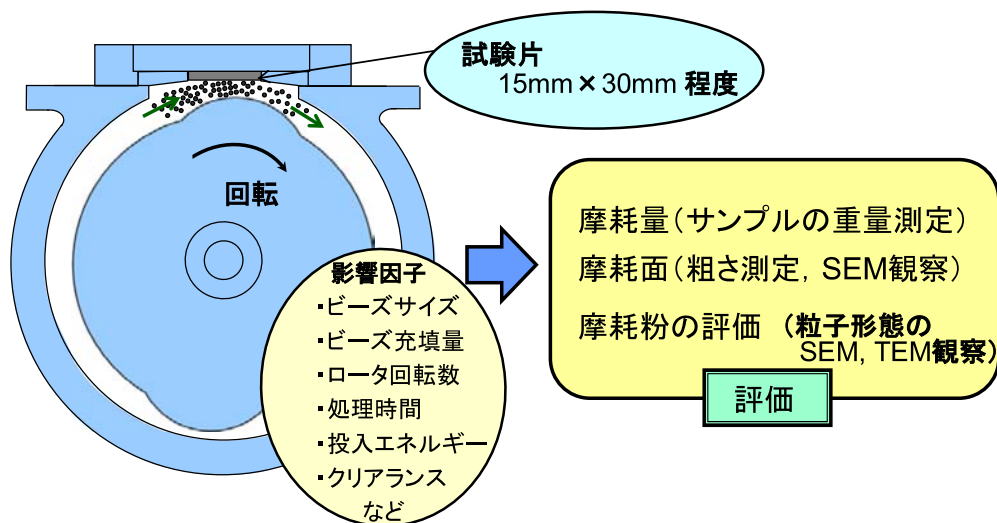


図2.1.1.2-24 CNT複合材料の磨耗試験装置

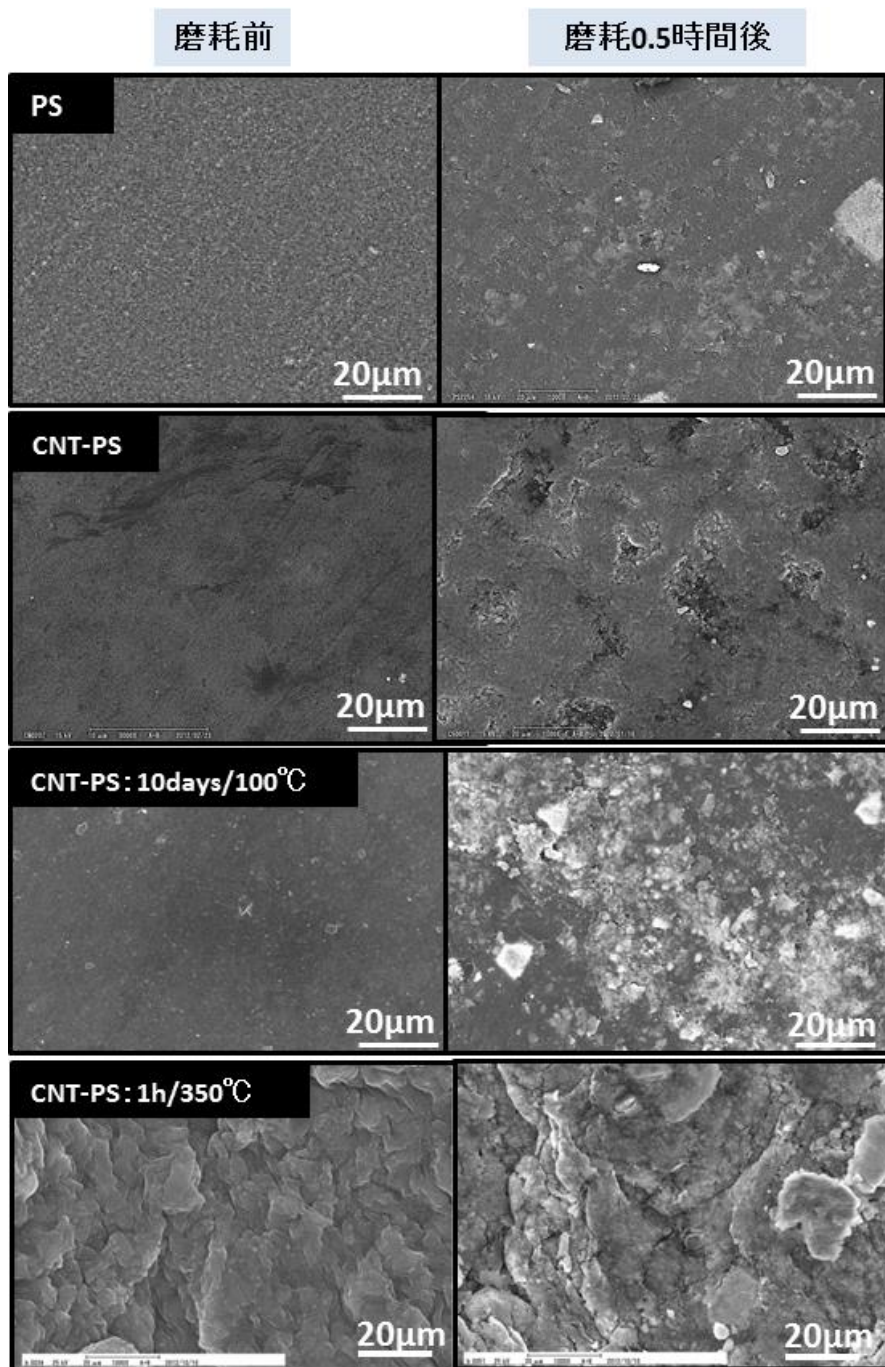


図 2.1.1.2-25 CNT 複合材料の摩耗面の電子顕微鏡写真

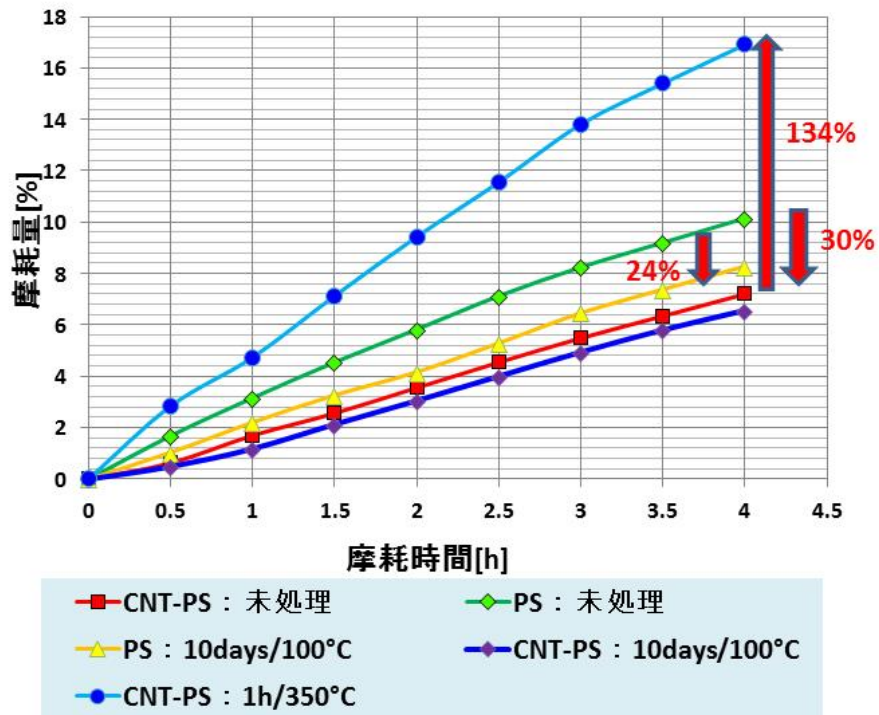


図 2.1.1.2-26 CNT 複合材料の摩耗時間と摩耗量の関係
(Jiang et al., Journal of Occupational & Environmental Hygiene 11, 658-664, 2014)

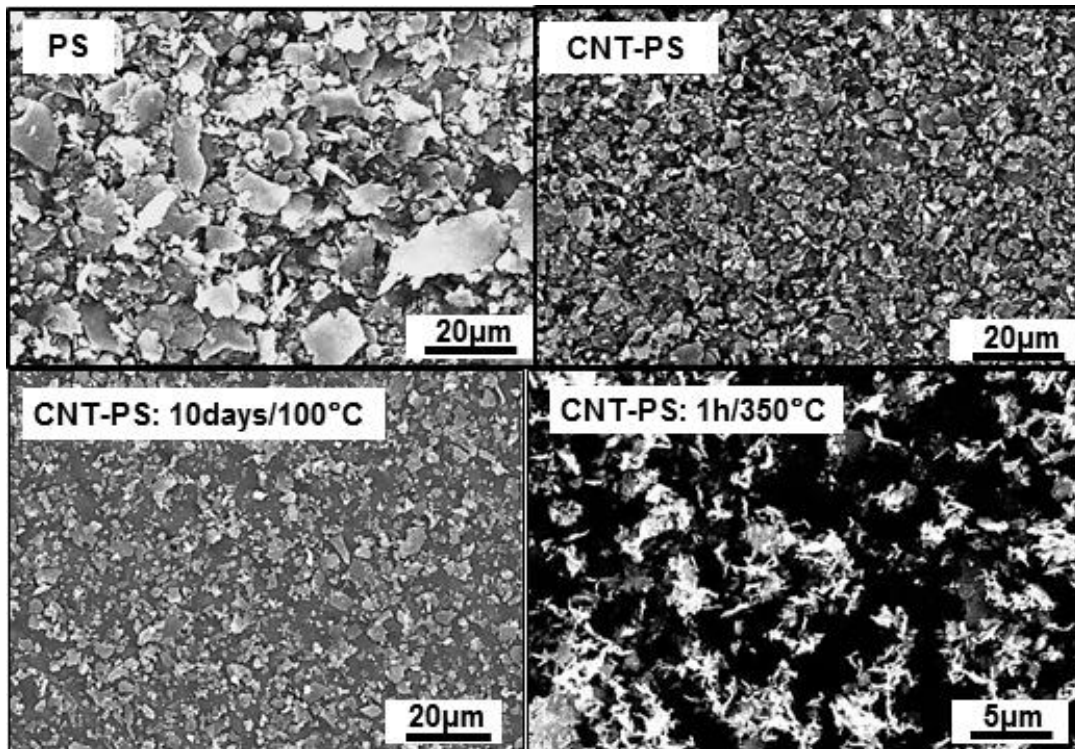


図 2.1.1.2-27 CNT 複合材料の摩耗粉のSEM観察写真

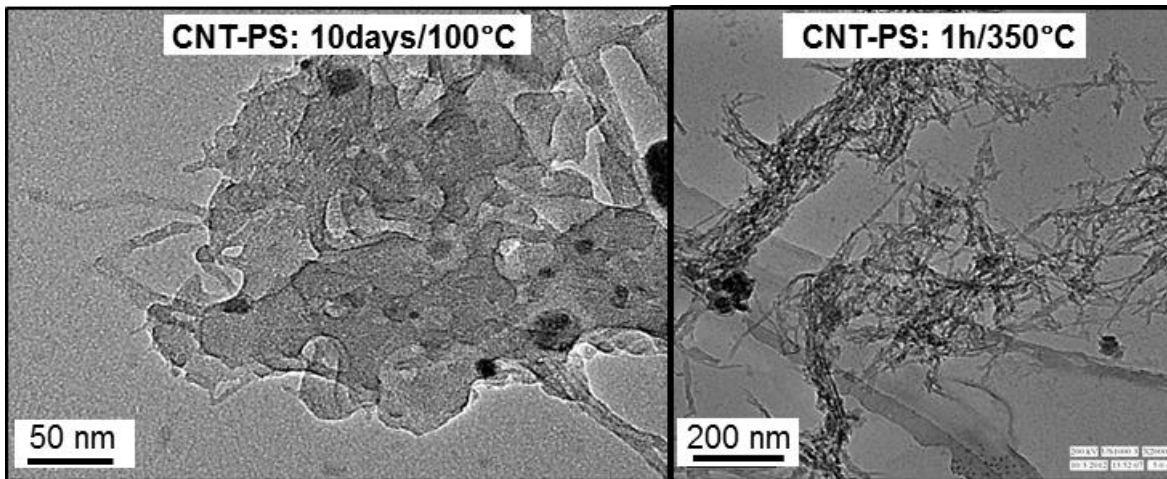


図2.1.1.2-28 CNT複合材料の摩耗粉のTEM観察写真

(4) CNTの作業環境計測の手引きの作成・公開

CNTを取り扱う事業者の自主安全管理を支援することを目的として、(1)～(3)の成果を基に、気中CNTの計測方法とその評価事例を「CNTの作業環境計測の手引き」(日本語版及び英語版)としてとりまとめてWEB等で公開した(図2.1.1.2-29、図2.1.1.2-30)。各計測法の長所・短所や有用性等をまとめると共に、作業環境計測の目的別にみた各計測法の適用例を示した。許容暴露濃度に基づく暴露管理に焦点を置いた場合の現実的なCNT濃度の管理方法の例として、作業環境において年に数回「熱炭素分析」を実施し、日常的なチェックは「小型・簡易なエアロゾル計測器」で行うというように、正確な方法と簡易な方法を状況に応じて使い分けることを提案した(図2.1.1.2-31)。

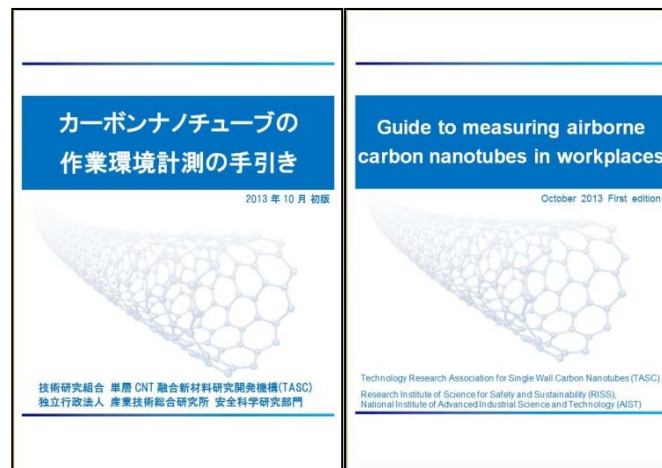


図2.1.1.2-29 カーボンナノチューブの作業環境計測の手引き(日本語版及び英語版)

目次

本書について.....	3
概要.....	4
目次.....	7
1. 作業環境計測の現状と課題.....	8
1.1 国際動向.....	8
1.2 許容暴露濃度.....	9
1.3 現状と課題.....	10
2. 気中 CNT の計測方法.....	12
2.1 エアロゾル計測器.....	12
2.2 捕集後に定量分析.....	14
2.3 捕集後に電子顕微鏡観察.....	18
2.4 目的別にみた各計測法の有用性.....	21
3. 計測事例.....	24
3.1 CNT の炭素分析による定量.....	24
3.2 模擬排出試験による粒径分布や形態の確認.....	26
3.3 ブラックカーボンモニタと光散乱式粉じん計の CNT に対する応答の評価.....	30
3.4 CNT ハンドリングシミュレーション時の計測.....	32
3.5 CNT を取り扱う作業現場での計測事例.....	34
参考文献.....	37
略語表.....	41

図 2.1.1.2-30 カーボンナノチューブの作業環境計測の手引きの目次

作業環境において年に数回①を実施、日常的なチェックは②で行う

① 熱炭素分析によるCNT定量

- より正確・高感度
- ▲粒子の捕集が必要(数時間)
- ▲高価な分析装置

② 小型・簡易なエアロゾル計測

- ▲近似値(応答は物質や粒径に依存)
- リアルタイム
- 安価・小型・簡易

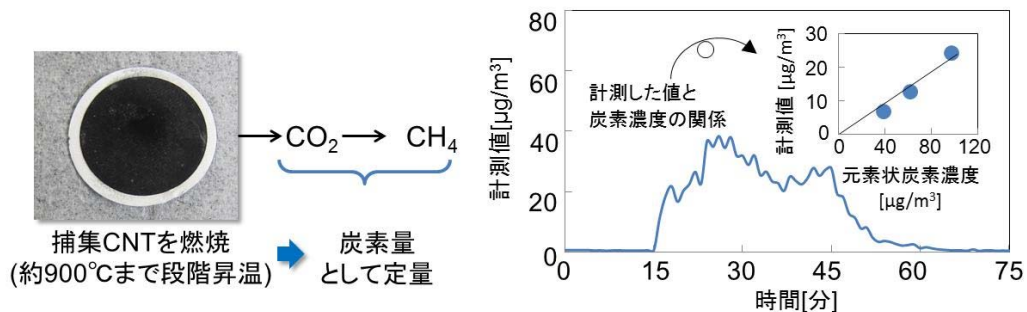


図 2.1.1.2-31 作業環境におけるCNT濃度の現実的な管理方法例

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

最終目標：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。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。

研究成果：

- ・ 飛散CNTの簡便な計測法の開発として、計測法の簡便な評価試験系を開発するとともに、熱炭素分析や小型・簡便な装置などの計測能を評価し、各CNTに対する応答係数や適切な測定条件を得た。また、電子顕微鏡観察のための粒子捕集技術、バックグラウンド粒子の除去技術について、適切な測定条件や効率に関する情報を得た。
- ・ CNTを取り扱う作業現場で計測を実施して、計測事例を示すと共に、計測法の有用性を実証した。
- ・ CNT粉体及び複合材料からの簡便なCNT飛散性評価手法を開発し、飛散CNTの濃度、サイズ、形態などの情報を得た。
- ・ CNTを取り扱う事業者の自主安全管理を支援することを目的として、作業環境におけるCNTの計測方法や評価事例を「CNTの作業環境計測の手引き」（日本語版と英語版）としてとりまとめて公開した。
- ・ 本プロジェクトの開発研究現場において作業環境計測を実施することで、各現場の安全管理を支援した。また、本プロジェクトで使用しているCNTならびに開発を進めている部材を対象に、計測法開発や模擬排出試験を実施することで、安全性への懸念を払拭し、製品の実用化の促進に貢献した。さらに、作成・公開した「手引き」については、プレスリリースを行うと共に、学会や展示会等で説明・配布を行い、国内の事業者、関連団体、計測委託会社、計測装置販売会社等に対しては、個別に詳細説明や技術相談を進め、また、国際的には、計測法の国際調和グループミーティング（Harmonization of Measurement Strategy Group Meeting）での詳細説明、OECD（経済協力開発機構）/WPMN（ナノ材料作業部会）/SG8（暴露計測・暴露低減運営グループ）のメンバーへの配布を行い、国内外に広く普及させた（ダウンロード数と配布数の合計は1,400件以上）。これにより、CNT及びその応用製品を取り扱う事業者等に対して、排出・暴露を把握する方法と事例を提示し、CNTの適切な排出・暴露管理の支援と、その応用開発の促進に貢献した。

達成度：達成

（まとめ）

飛散CNTの簡便な計測法を開発すると共に、実際の現場でその有用性を実証した。また、CNT粉体及びCNT複合材料の使用や加工時等の粒子飛散性評価手法を開発し、評価事例を示した。そして、計測法と計測事例をとりまとめた「CNTの作業環境計測の手引き」（日本語版と英語版）を作成・公開した。

（今後の展開）

飛散CNTの計測法については、実際の現場の状況から抽出される課題をフィードバックしながら、計測技術の改良を進める。特に、CNT複合材料の加工や使用、廃棄時には、CNT自体の排出に加え、CNTと母材の混合物からなる粒子、CNTを含まない粒子の排出が同時に起こりうるので、そのような混合状態におけるCNTの計測技術の開発を進める。そして、「CNTの作業環境計測の手引き」の改訂を行う。CNTの排出暴露計測について、事業者及び関連団体等に対して技術相談、技術指導等を進めていくと共に、国内外の関連機関と連携しながら、国際化・標準化に向けて情報発信を進める。

CNT粉体及びCNT複合材料からのCNTの飛散性評価については、製品・プロセスの多様性を考慮すると共に、実際に開発・市場化が進められているものを対象に評価事例を増やす。また、得られた結果を解析して、CNT等ナノ炭素材料及びその複合材料の種類や物性、プロセスごとに飛散特性を整理・類型化する。

2. 1. 1. 3 国際動向の把握と自主安全評価技術の適用

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(1) ナノ材料の安全性に関わる、欧米諸国の法規制やガイドライン等による対応の動向、または事業者や事業者団体による自主的なリスク対応の取組、国際機関（ISOやOECD）によるコンセンサス形成の動向等についての調査を体系的・継続的に実施してきた。

(2) 本プロジェクトで開発された成果を、ISO（国際標準化機構）のTC229（ナノテクノロジー技術委員会）の第3作業部会（ナノテクノロジーの健康・安全・環境の側面に関する作業部会）やOECD（経済協力開発機構）のWPMN（工業ナノ材料作業部会）の活動に情報提供するとともに、そのためのデータ収集や、プロジェクトの提案等を行った。また、事業者の自主安全管理への適用のための助言を行った。

2) 研究開発成果

(1) ナノ安全に関する国際動向の把握

欧米諸国の法規制やガイドラインなどによる対応の動向、または事業者や事業者団体による自主的なリスク対応の取組、国際機関（ISOやOECD）によるコンセンサス形成の動向等についての情報は、重要な案件はその都度、記事を作成し、場合によっては和訳を作成し、Nanosafetyウェブサイト（図2.1.1.3-1、www.nanosafety.jp）に掲載した。事業期間中に30本の記事を作成したほか、twitterのアカウント、@nanosafetyに、速報を毎月平均20本程度流した。



図 2.1.1.3-1 NanoSafety ウェブサイト (<http://www.nanosafety.jp>)

Nanosafetyウェブサイトのこれまでの記事リストは、以下のとおりである。

2010年11月 欧州RoHS指令改正案が欧州議会で決着

2010年12月 米国NIOSHのCNT/CNFの推奨暴露限度（REL）提案文書

2011年1月 CEN/ISOによるナノラベリング規格提案の帰結

2011年1月 米国EPAによるTSCAを使ったCNT規制の現状

2011年1月 欧州EFSAによるナノ食品のリスク評価ガイダンス案

2011年1月 フランスANSESがコントロールバンディングツールを発表

2011年2月 経済協力開発機構（OECD）の工業ナノ材料作業部会（WPMN）についての基礎知識

2011年4月 米国事業者団体がEPAに毒性試験枠組みを提案

2011年6月 欧州で成立した改正RoHS指令に残る「ナノマテリアル」関連の記述

2011年6月 米国食品医薬品局（FDA）が製品がナノかどうかを判断するためのガイダンス案を発表

2011年6月 米国大統領府が連邦規制省庁に向けてナノテク規制のための原則を発表

2011年6月 米国とカナダがライフサイクル曝露評価手法の標準化を目指した”NanoRelease”プロジェクトを開始

2011年10月 欧州委員会が規制上のナノマテリアルの公式定義を発表

2011年10月 欧州委員会の規制上のナノ定義のQ&A

2011年10月 米国NNIが「環境、健康、および安全（EHS）研究戦略」の最終版をリリース

2011年12月 米国EPAがカーボンナノチューブ7物質にSNURを提案

2012年4月 OECD環境政策委員会のナノ廃棄物に関する取組

2012年4月 米国FDAがナノテクノロジーを利用した食品と化粧品の安全性を評価するための手引き案を発表

2012年5月 欧州で殺生物製品の上市と使用に関する規制が採択

2012年5月 ECHAがナノマテリアルに適用されるためのガイダンス附属書を作成

2012年8月 ICCM3でのナノテク・ナノ材料に関する文書が出そろった

2012年8月 フランスのナノ粒子状物質年次申告制度の法令整備が完了

2012年9月 JRCがナノマテリアル定義の実施のための粒子径測定手法に関する評価レポートを公表

2012年9月 ICCM3の結果 — ナノテク・工業ナノ材料に関する速報

2013年2月 米国EPAが炭素系ナノ材料15物質に4件の重要新規利用規則を提案

2013年5月 米国EPAが機能性多層カーボンナノチューブに重要新規利用規則の直接最終規則を公布


2013年7月 RoHS2指令の制限物質リスト改訂に向けた動きが進む

2013年8月 経済協力開発機構（OECD）工業ナノ材料作業部会（WPMN）に関する基礎知識

2013年8月 国際標準化機構（ISO）ナノテクノロジー専門委員会（TC229）に関する基礎知識

2013年12月 米国NIOSHによる「CNT/CNFの職業曝露」の最終版の和訳を公開

本プロジェクトの成果をISO/TC229やOECD/WPMNに展開するためには、上記のような随時の動向把握とともに、国連ベースの取組を含む化学物質管理の国際的枠組みを体系的に整理・理解しながら、TC229に関連するISOの他の技術委員会やWPMNに関連するOECDの他の委員会・作業部会の活動にも留意しつつ、効果的かつ適時的な玉込め・玉出しに努める必要がある。平成25年3月8日開催の第10回TASC/CNT研究開発進捗報告会では、「プロジェクト成果の国際展開」と題し、こうした化学物質管理の国際的枠組みから説き起こした戦略的取組について報告した。その内容は、以下のとおりである。



2013年3月8日 第10回TASC/CNT研究開発進捗報告会

プロジェクト成果の国際展開

- 化学物質管理の国際的枠組みの基礎知識
- OECD/WPMN(工業ナノ材料作業部会)の基礎知識
- ISO/TC229(ナノテクノロジー技術委員会)の基礎知識
- プロジェクト成果の国際展開

発表者: 五十嵐卓也

独立行政法人 産業技術総合研究所

化学物質管理の国際的枠組み の基礎知識

- ◆国連環境開発会議(UNCED) 1992年
 - ・「環境と開発に関するリオ宣言」・「アジェンダ21」
- ◆持続可能な開発に関する世界首脳会議(WSSD) 2002年
 - ・「ヨハネスブルグ実施計画」と「ヨハネスブルグ宣言」
 - 実施計画の第23項=WSSD目標
- ◆国際化学物質管理会議第1回会合(ICCM1) 2006年
 - ・「国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ(SAICM)」
 - 「ドバイ宣言」・「包括的方針戦略」・「世界行動計画」(GPA)
- ◆国際化学物質管理会議第2回会合(ICCM2) 2009年
 - ・新規政策課題の一つに「ナノテクと工業ナノ材料」
- ◆国際化学物質管理会議第3回会合(ICCM3) 2012年
 - ・「ナノテクと工業ナノ材料」に関する決議
 - ・世界行動計画に「ナノテクと工業ナノ材料」関連活動を追加
- ◆「工業ナノ材料の安全性試験と評価に関するOECD理事会勧告」案

2

国連環境開発会議(UNCED)

1992年6月にブラジル・リオデジャネイロで開催

- 「環境と開発に関するリオ宣言」を採択
 - 全27原則のうちの第15原則
 - ～「予防原則」という欧州起源の用語を世界に認識させた

「環境を保護するため、各国は、その能力に応じて、予防的アプローチを広く適用しなければならない。深刻な又は不可逆的な被害のおそれがある場合には、完全な科学的確実性が欠如していることを、環境悪化を防止するための費用対効果の大きな対策を延期する理由として使ってはならない。」

- 「アジェンダ21」を採択
 - 全40章のうちの第19章「有毒化学物質の環境上適正な管理(有毒・有害製品の違法な越境移動の防止を含む)」
 - ロッテルダム(PIC)条約、ストックホルム(POPs)条約の交渉を規定

3

持続可能な開発に関する世界首脳会議(WSSD)

2002年8-9月、国連が南アフリカ・ヨハネスブルグで開催

●ヨハネスブルグ実施計画とヨハネスブルグ宣言を採択

実施計画の第23項=WSSD目標

～長期的な化学物質管理に関する首脳レベルでの国際合意

「ライフサイクルを考慮に入れた化学物質と有害廃棄物の健全な管理のためのアジェンダ21の約束を新たにするとともに、予防的取り組み方法に留意しつつ透明性のある科学的根拠に基づくリスク評価手順とリスク管理手順を用いて、化学物質が、人の健康と環境にもたらす著しい悪影響を最小化する方法で使用・生産されることを2020年までに達成する。」



4

国際化学物質管理会議第1回会合(ICCM1)

2006年2月、アラブ首長国連邦・ドバイで開催

●「国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ」(SAICM)を採択

・WSSD目標を具体化するための行動指針

・「ドバイ宣言」・「包括的方針戦略」・「世界行動計画」(GPA、273項目)の3部構成

→SAICMの実施状況のレビューなどを目的としてICCM会合を約3年ごとに開催

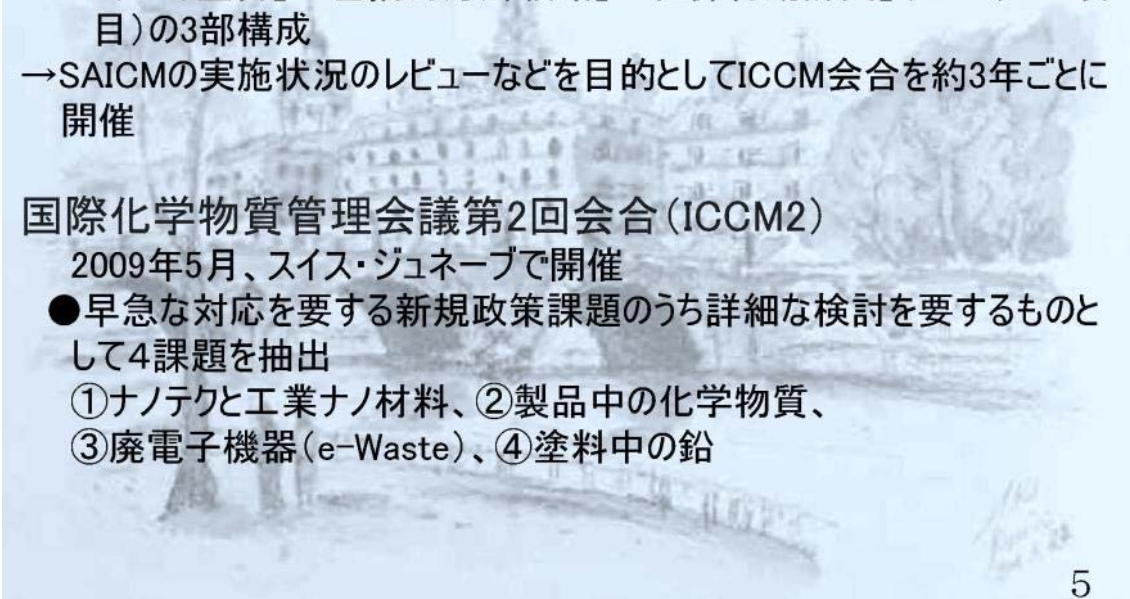
国際化学物質管理会議第2回会合(ICCM2)

2009年5月、スイス・ジュネーブで開催

●早急な対応を要する新規政策課題のうち詳細な検討を要するものとして4課題を抽出

①ナノテクと工業ナノ材料、②製品中の化学物質、

③廃電子機器(e-Waste)、④塗料中の鉛



5

国際化学物質管理会議第3回会合 (ICCM3)

2012年9月、ケニア・ナイロビで開催

- 「ナノテクと工業ナノ材料」に関する決議(本文11項目)
- 世界行動計画に「ナノテクと工業ナノ材料」関連活動を追加
 - ・スイス提案の23項目～ナノ製品表示の義務化、ナノ製品登録制度、ナノ含有認証制度、ナノ廃棄物規制、ライフサイクルにわたる拡大生産者責任(EPR)を含んでいた。
 - ・最終的には、23項目を13項目に圧縮して世界行動計画に盛り込むことで合意。

6

ICCM3の「ナノテクと工業ナノ材料」に関する決議の本文11項目

1. ICCMは、「国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ(SAICM)」がナノテク・工業ナノ材料に係る課題を取り上げる適当な枠組みを提供していることを強調する。
2. ICCMは、世界的な透明性を高め、より良い意思決定ができるようにするため、全てのSAICM関係者にナノテク・工業ナノ材料に関する情報交換(例えば、リスク評価、リスク削減対策及び環境健康安全研究に関する情報が含まれる。)を推進することを推奨する。
3. ICCMは、工業ナノ材料の適正な管理のための国際的な技術的・規制のガイダンス及び研修資料の作成を推奨する。
4. ICCMは、全てのSAICM関係者がナノテク・工業ナノ材料の全ての側面に関する公開対話(工業ナノ材料のライフサイクル全般にわたる便益とリスクに関する対話を含む。)への支援を継続することを要請する。
5. ICCMは、関連の国際機関、特に、OECDやUNITARのような国際機関共同化学物質管理計画(IOMC)参加機関に、能力開発情報交換の推進の取組、ガイダンス・研修資料の作成の取組及びナノテク・工業ナノ材料に関する公開対話への支援の取組への支援を継続することを求める。
6. ICCMは、産業界にナノテク・工業ナノ材料の製造者・供給者としての管理的役割・責任を継続・増強し、また、啓発・情報交換・研修活動、公開対話及びリスク研究に参加・支援するよう呼びかける。
7. ICCMは、国連危険物輸送/GHS専門家委員会に、GHS基準の工業ナノ材料への適用可能性を検討する国際的な科学的作業の進捗を勧告すること、さらに、必要があれば、GHS基準を変更するための作業計画を準備するよう求める。
8. ICCMは、全ての関係者、特に、ナノテク・工業ナノ材料の製造者・供給者に、工業ナノ材料のライフサイクルにわたる安全な取扱いと利用を推進するために、工業ナノ材料に関する情報を生み出し、入手可能にするよう求める。
9. ICCMは、ナノテク・工業ナノ材料の適正な管理に係る関係者の能力増強のため、国レベルで試行的プロジェクトに一層取り組むことを推奨する。
10. ICCMは、また、適当であれば、前項でうたわれた次回会合までの期間における工業ナノ材料に関する活動には、ライフサイクル全般の暴露及び職業暴露の検討を含めることを推奨する。
11. ICCMは、SAICM事務局に、この決議の実施の進捗についてICCM第4回会合に報告するよう求める。

7

ICCM3で世界行動計画に追加された「ナノテクと工業ナノ材料」に関連する活動13項目

1. 工業ナノ材料に関する国際的に認知されている技術指針及び統一基準の開発・促進・採用に寄与する。
2. 工業ナノ材料に関する潜在的悪影響から労働者・一般人・環境を保護するための方法を開発する。
3. 工業ナノ材料の短期的・長期的な職業健康影響の可能性についての理解を深めるために、健康セクターの積極的な関与を促進する。
4. 科学的根拠に基づいた研究のコーディネーション・支援・資金援助を通して、工業ナノ材料の環境的・社会的・職業的な健康及び安全に対する影響の理解を深める(リスク評価を含む)。
5. 国際的・国家的・地域的な政策や規制のイニシアティブに関する工業ナノ材料の知識・情報の共有を促進する。
6. 世界行動計画の活動210において行われる活動とのシナジーの可能性を強調しながら、工業ナノ材料に関する登録・インボントリの作成・市場評価活動を検討する。
※活動210: 国家・地域・国際レベルで、科学的評価に基づくデータベースの開発と、情報収集と交換のためのセンターの設立を推進すべき。
7. 製品供給・使用チェーンの範囲内、及び製品ライフ・サイクルを通じた、工業ナノ材料の存在に関する情報入手を促進する。これには、工業ナノ材料を含んでいる消費者製品に関する国際的な義務や他のガイダンスと一貫性があるラベリングの可能性が含まれるかも知れない。
8. 工業ナノ材料のGHS基準の適用可能性、及び安全な使用についての情報はどのようにMSDSに入れるべきか、について再検討する。
9. 全ての地域で、工業ナノ材料に関する社会の認識を高める活動を促進する。
10. 既存の、各国の枠組み、政策、規制条項、ベストプラクティス指針及び化学物質管理プログラムの中での、ナノ材料への独自の取組方法(ライフサイクルの考え方を取り入れた)の開発を促進する。
11. 廃棄段階を含むサプライチェーンを通じた工業ナノ材料の安全な使用に関する、適切な指針を提供することの製造者責任を促進する。
12. ナノテクと工業ナノ材料のチャンスとリスクに関する、組織された国際的・地域的・国家的政策戦略を推進する。
13. 世界の国々、特に開発途上国、小島嶼国、移行経済国が科学的・技術的・法的能力を構築できるように支援するために、工業ナノ材料の環境に優しい管理をするように公共部門と民間部門のパートナーシップを促進する。

8

OECD/WPMN (工業ナノ材料作業部会) の基礎知識

- ◆ OECDのEHSプログラム、特にテストガイドライン
- ◆ WPMN、特にスポンサーシッププログラム
- ◆ OECD理事会勧告案



9

OECDのEHSプログラム

- ・1971年に化学品プログラムの名称で開始
1992年にEHSプログラムに改名

- ・目的

実験動物の保護を念頭に置きつつ
化学物質の試験評価のための質の高い手段を提供し
化学物質の管理における効率性・有効性を向上させ
化学物質・製品の貿易における非関税障壁を最小化する

- ・参加

加盟国(先進国)政府の化学物質管理当局の
行政官・科学者が主な参加者
UNEP等の国際機関、産業界、限られた
NGOや非加盟国(途上国)政府からも参加

2011年6月、40周年
記念パンフを発行
40 Years of Chemical Safety
at the OECD: Quality and
Efficiency
<http://www.oecd.org/env/chemicalsafetyandbiosafety/40thanniversaryoftheoecdchemicalprogramme.htm>



BIAC: 経済産業諮問委員会の略、OECDに対する産業界からの正式な代表組織 <http://www.biac.org/>

10

EHSプログラムの内容

- ◆ 化学物質の安全性に関する共通政策と質の高い手段

- 試験 国際試験と品質基準の開発

- ・テストガイドライン

- ・優良試験所基準(GLP)

データの相互受入れ(MAD)の前提
<http://www.oecd.org/ehs/mad>

- 評価 世界における化学物質評価の推進

- ・新規化学物質～届出の相互受入れ(MAN)

- ・既存化学物質～高生産量化学物質(HPV)プログラム～eChemPortalの整備

- ・リスク評価手法の調和～排出シナリオ文書(ESD)の作成

- ・リスク管理: 化学リスクの削減～過フッ化物・臭素系難燃剤対策

- ・技術革新: 持続可能な化学の推進

- コミュニケーション: 有害化学物質の分類の調和～GHS導入

「THE ENVIRONMENT, HEALTH AND SAFETY PROGRAMME, Managing Chemicals through OECD, 2009 - 2012」
<http://www.oecd.org/env/chemicalsafetyandbiosafety/1900785.pdf>に基づいて構成

11

EHSプログラムの内容 続き

◆新手法:規制行政における採用を目指した取組

- (定量的)構造活性相関((Q)SAR)～QSAR Application Toolboxの開発
- 非動物試験～テストガイドラインの策定・改訂
- 分子スクリーニングとトキシコゲノミクス、有害性発現経路(AOP)
- 試験結果報告書の共通の電子様式

◆データの相互受入れ(MAD)と非加盟国の参加

◆焦点:工業ナノ材料の安全性

◆その他の分野における協力

- 農薬とバイオサイドの安全性
- 化学事故の防止と対応
- 環境汚染物質排出・移動登録制度(PRTR)によるコミュニケーション
- バイオテクノロジーや新規食料飼料の安全性に係る合意形成

12

EHSプログラムの成果

ネットから一般に無料で公開

<http://www.oecd.org/ehs/publications>

●テストガイドラインと10シリーズの膨大な文書

●関連の各種DBやツールボックスも構築

① 試験と評価

<http://www.oecd.org/env/chemicalsafetyandbiosafety/testingofchemicals/seriesontestingandassessmentadoptedguidanceandreviewdocuments.htm>

② 優良試験所基準(GLP)と遵守監視

③ 農薬と殺生物剤(biocide)

④ リスク管理

⑤ バイオテクノロジーの規制管理の協調

⑥ 新規の食品・飼料の安全性

⑦ 化学事故

⑧ 環境汚染物質排出移動登録(PRTR)

⑨ 排出シナリオ文書

⑩ 工業ナノ材料の安全性

テストガイドライン関連のガイダンス文書のほか、QSARやAOPのような新手法の規制行政での採用を目指した文書が含まれる

13

EHSプログラムの成果へのアクセス

EHS Homepage	http://www.oecd.org/ehs/
EHS publications	http://www.oecd.org/ehs/publications
Biocides	http://www.oecd.org/env/biocides
Biosafety and Food/Feed safety	http://www.oecd.org/biotrack
Chemical Accidents	http://www.oecd.org/env/accidents
Exposure Assessment	http://www.oecd.org/env/exposure
Global Portal to Information on Chemical Substances	http://www.oecd.org/ehs/eChemPortal
Good Laboratory Practice	http://www.oecd.org/env/glp
Harmonised Templates	http://www.oecd.org/ehs/templates
Harmonisation and Classification of Labelling	http://www.oecd.org/env/classify
Hazard Assessment	http://www.oecd.org/env/hazard
Mutual Acceptance of Data (MAD)	http://www.oecd.org/ehs/mad
New Chemicals	http://www.oecd.org/env/newchemicals
Pesticides	http://www.oecd.org/env/pesticides
Pollutant Release and Transfer Registers (Q)SARS	http://www.oecd.org/env/prtr
Risk Assessment	http://www.oecd.org/env/riskassessment
Risk Management	http://www.oecd.org/env/riskmanagement
Safety of Manufactured Nanomaterials	http://www.oecd.org/env/nanosafety
Strategic Approach to International Chemicals Management	http://www.oecd.org/env/saicm
Sustainable Chemistry	http://www.oecd.org/env/sustainablechemistry
Test Guidelines	http://www.oecd.org/env/testguidelines

14

OECDテストガイドラインの体系

第1部: 物理化学性状

http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-1-physical-chemical-properties_20745753

第2部: 生物系への影響

http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems_20745761

第3部: 分解性及び蓄積性

http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-3-degradation-and-accumulation_2074577x

第4部: ヒトの健康への影響

http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-4-health-effects_20745788

第5部: その他のテストガイドライン (作物・家畜への農薬残留性など)

http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-5-other-test-guidelines_20745796

15

OECDテストガイドラインへの“Long and Winding Road”

- the Working Group of the National Coordinators of the Test Guidelines Programme (WNT)
 - OECDテストガイドライン(TG)の制定・改正を管理、年1回の会合開催
- プロジェクトの成果が出て、日本国政府として有用だと思えば、日本国政府としてSPSF (Standard Project Submission Form)をWNTに提出
- SPSFの事前書面審査
 - ・ 3大陸(欧・亜・米)各1か国以上の賛同必要だが、提案国も3のうちにカウント
 - ・ 書面による反対コメントは簡単には引っ込まない
 - 事前世論形成(仲間を増やす)・個別根回し(強固な反対を回避)が重要
- SPSF提案予告も提出可能→世論形成の一環で提出するのも一案か?
- 書面審査を通れば、WNT会合の議題に加えられ、各国からの書面によるコメントと併せて会合で審議
 - ・ 審議案件はかなり多く、1件当たりの審議時間はごくわずか
 - ・ 反対コメントへの対応を十分に練った上で会合に臨む必要
 - ・ 会合で5分程度のプレゼンの時間を得ることは可能
 - ・ プレゼンで、実際のヒト健康影響との関係性、3R原則上の効果、バリデーション試験の良い結果を提示できれば、説得力アップ
- WNT会合の合意でTG開発計画に項目追加→バリデーションとピアレビュー
- ★ 化学物質管理に有用であると各国当局が思わない限り、TGになり得ない
- ★ 一般に、テストガイドラインの提案から制定まで10年かかると言われる
- ★ バリデーション資金確保(年2、3千万円)が難しく「死の谷」と呼ばれる

16

OECD/WPMNの概要

- 2006年、EHSプログラムの下に工業ナノ材料作業部会(WPMN: Working Party on Manufactured Nanomaterials)を設置
- 2012年6月WPMN第10回会合までのプロジェクト運営グループ(SG)
 - SG1&2 EHS研究活動の情報分析のための工業ナノ材料OECDデータベース
 - SG3 工業ナノ材料の代表的セットの安全性試験
 - SG4 工業ナノ材料とテストガイドライン
 - SG5 ボランティア制度と規制プログラムに関する協力
 - SG6 リスク評価に関する協力
 - SG7 ナノ毒性学における代替試験法の役割
 - SG8 暴露計測と暴露抑制に関する協力
 - SG9 工業ナノ材料の環境上持続可能な利用
- ★ 「SG3・SG4・SG7の統合」及び「SG5・SG6の統合」
 - ・ 当初の知見の集積のための活動から規制面をより意識した活動へと転換
 - ・ 2012年6月第10回会合で提案→2013年2月第11回会合でとりあえず「がっちゃんこ」→2013年11月WPMN第12回会合で引き続き検討
- 2013年2月のWPMN第11回会合からのSG
 - 旧SG3・4・7 工業ナノ材料の試験と評価
 - 旧SG9 工業ナノ材料の環境上持続可能な利用
 - 旧SG8 暴露計測と暴露抑制
 - 旧SG5・6 リスク評価／ボランティア制度と規制プログラム

17

安全性試験スポンサーシッププログラム第1期

- ・代表的工業ナノ材料13について参加国がデータを持ち寄る
- ・主スポンサー国がドシエと呼ばれる文書に取りまとめる
- ・非加盟国の中国と南アフリカも参加

- | | |
|------------|--|
| ① フラーレン | 主スポンサー：日本・米国 |
| ② 単層CNT | 主スポンサー：日本・米国 |
| ③ 多層CNT | 主スポンサー：日本・米国 |
| ④ 銀ナノ粒子 | 主スポンサー：韓国・米国 |
| ⑤ 鉄ナノ粒子 | 主スポンサー：中国 実際は酸化第二鉄を使用 |
| ⑥ 二酸化チタン | 主スポンサー：フランス・ドイツ |
| ⑦ 酸化セリウム | 主スポンサー：英国＋BIAC <small>(ナノテクノロジー工業協会)</small> ・米国 |
| ⑧ 酸化亜鉛 | 主スポンサー：英国＋BIAC <small>(ナノテクノロジー工業協会)</small> |
| ⑨ 二酸化ケイ素 | 主スポンサー：欧州委員会・フランス |
| ⑩ 金ナノ粒子 | 主スポンサー：南アフリカ |
| ⑪ ナノクレイ | 主スポンサー：BIAC <small>(ナノテクノロジー工業協会)</small> 一部項目のみ |
| ⑫ 酸化アルミニウム | 主スポンサーなし |
| ⑬ デンドリマー | 主スポンサーなし |

※2010年7月WPMN7でカーボンブラックとポリスチレンを除外、金ナノ粒子を追加 18

安全性試験スポンサーシッププログラム第1期 続き

●エンドポイント(試験項目)

物理化学性状、環境運命、生態毒性及び哺乳類毒性の全59項目

●主要材料 Principal Material

- ・全項目について試験データを収集することにした特定のナノ材料
- ・スーパーグロース単層カーボンナノチューブもその一つ

●ドシエのとりまとめ

- ・当初予定からずると後ろ倒し ～ 主因：生態毒性試験における試料調製やナノ材料検出の困難さ、試験実施者の著作権との調整
- ・EHSプログラムの化学物質共同評価会議(CoGAM)に提出されているロバスト・スタディ・サマリ(Robust Study Summary)と同様の形式で作成
- ・ドシエの内容は、一般公開可能なものに限る
 - 産総研/TASCのCNT生態毒性試験結果も公開可能時期が問われた
- ・ドシエは、2013年6月21日までに提出 ～ 炭素系3材料、二酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、金ナノ粒子の8材料程度か

19

安全性試験スポンサーシッププログラム第1期 続き

- スポンサーシッププログラムの安全性試験実施のために、SG4が中心になって二つの重要文書を開発

工業ナノ材料の安全性シリーズから一般公開

- ① Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD's Sponsorship Programme; First Revision

2010年6月2日付けENV/JM/MONO(2009)20/REV

工業ナノ材料の安全性シリーズ No.25

- ② Guidance on Sample Preparation and Dosimetry for the Safety Testing of Manufactured Nanomaterials

2012年12月18日付けENV/JM/MONO(2012)40

工業ナノ材料の安全性シリーズ No.36

※旧NEDOプロジェクトの成果が反映

20

安全性試験スポンサーシッププログラム第2期の議論

- 2011年1月、第2期の在り方についての議論を開始

- ・主要な問題意識: 化学物質管理法令に基づく工業ナノ材料の安全性評価のために現行OECDテストガイドラインへの追加・修正が必要か
- ・個別ナノ材料の有害性を検討するのではない

- ナノ材料吸入毒性試験専門家会合

- ・2011年10月にオランダ・ハーグで、OECDとオランダ政府の共催で開催
- ・スポンサーシッププログラムの経験を踏まえ、ナノ材料の吸入毒性に係る現行OECDテストガイドラインの改善の方向性について、著名な研究者等が議論
- ・会合の報告書が工業ナノ材料の安全性シリーズから一般公開

Inhalation Toxicity Testing: Expert Meeting on Potential Revisions to OECD Test Guidelines and Guidance Document

2012年6月19日付けENV/JM/MONO(2012)14

工業ナノ材料の安全性シリーズ No.35

※旧NEDOプロジェクトの成果が反映

21

安全性試験スポンサーシッププログラム第2期の議論 続き

●材料横断的ワークショップ(専門家会合)

- ①2013年1月29～31日 ドイツ・ベルリン 環境中運命と生態毒性について済
- ②2013年2月28日～3月1日 メキシコ・ケレタロ(ISO/TC229総会の直前)
物理化学特性について済
- ③2013年9月上旬 カナダ・オタワ 遺伝毒性について
- ④2014年4月下旬 米ワシントンDC 化学物質のグルーピングについて
- ⑤2014年?中止? 韓国? トキシコキネティクスとメカニズムについて

22

WPMN第11回会合でのOECD理事会勧告案の検討

- WPMNの親委員会である化学品委員会が作成したもの
- 法的拘束力のあるOECD理事会決定ではなく、政治的拘束力があるとされる、いわば紳士協定のようなOECD理事会勧告
- ★理事会決定の例:
 - 化学物質の評価におけるデータ相互受入れに関する理事会決定[C(81)30]
 - OECDテストガイドラインとGLP制度を共通基盤とする加盟国間での化学物質の審査データの相互受入れ(MAD)制度の根拠
- ★理事会勧告の例:
 - PRTRの実施に関する理事会勧告[C(96)41]
 - 我が国化管法の制定の契機にもなったもの
- 勧告案の趣旨: 加盟国は、化学物質用のテストガイドラインに加えて、勧告のAnnexにあるWPMNによる4文書を踏まえて、工業ナノ材料の安全性データを取り、それを審査のために相互に受け入れるべし

23

WPMN第11回会合でのOECD理事会勧告案の検討 続き

●勧告案Annex掲載のWPMNによる4文書

I. Testing

- Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomaterials. ENV/JM/MONO(2009)21
- Guidance on Sample Preparation and Dosimetry for the Safety Testing of Manufactured Nanomaterials. ENV/JM/MONO(2012)40

II. Exposure Assessment

- Identification, Compilation and Analysis of Guidance Information for Exposure Measurement and Exposure Mitigation: Manufactured Nanomaterials. ENV/JM/MONO(2009)15

III. Risk Assessment

- Important Issues in Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials. ENV/JM/MONO(2012)8

※二つ目と四つ目の文書に旧NEDOプロジェクトの成果が反映

24

ISO/TC229 (ナノテクノロジー技術委員会) の基礎知識

- ◆ ISO/TC 229と対応する国内審議委員会の組織
- ◆ ISO/TC 229/WG3(健康・安全・環境)のプロジェクト
- ◆ ISO/TC 229におけるナノ安全関連の日本の貢献



25

ISO/TC 229と対応する国内審議委員会の組織



26

ISO/TC 229/WG3(健康・安全・環境)のプロジェクト

#	番号	名称	提案国	状況
1	ISO TR 12885	Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies	米国	2008/10/1発行
2	ISO 2970	Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems -- Limulus amoebocyte lysate (LAL) test	日本	2010/09/15発行
3	ISO 10801	Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method	韓国	2010/12/15発行
4	ISO 10808	Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing	韓国	2010/12/15発行
5	ISO TR 13014	Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment	米国	2012/05/15発行 2012/07/15正誤
6	ISO TS 12901-1	Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches	英国	2012/11/15発行
7	ISO TR 13121	Nanomaterial risk evaluation	米国	2011/05/15発行
8	ISO TS 12901-2	Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: The use of the control banding approach in occupational risk management	フランス	2013/02/14承認 最終案調整中
9	ISO TR 13329	Nanomaterials -- Preparation of Material Safety Data Sheet (MSDS)	韓国	2012/12/01発行
10	ISO TS 14101	Surface characterization of gold nanoparticles for nanomaterial specific toxicity screening. FT-IR method	韓国	2012/11/01発行
11	ISO TR 16197	Compilation and description of toxicological screening methods for manufactured nanomaterials	米国	作業中
12	ISO TR 16196	Sample preparation and dosing methods for manufactured nanomaterials	米国	作業中
13	ISO TS 16550	Determination of silver nanoparticles potency by release of muramic acid from Staphylococcus aureus	イラン	2012/11/15承認 最終案調整中
14	ISO TS 13830	Guidance on the voluntary labelling of consumer products containing manufactured nano-objects	フランス がリード	作業中
15	ISO TR ?	General framework for the development of occupational exposure limits for nano-objects and their agglomerates and aggregates	米国	作業開始

27

ISO/TC 229におけるナノ安全関連の日本の貢献

- WG3/PG2のナノ・インビトロ試験のためのエンドトキシン評価方法を提案、プロジェクトリーダーを務める

ISO 2970 Nanotechnologies -- Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems -- Limulus amoebocyte lysate (LAL) test

2010年9月15日発行

- 簡易飛散性評価方法(Dustiness-Vortex Shaker法)をWG2/PG10に反映

ISO/TS 12025 Nanotechnologies -- Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols

2012年11月1日発行

- ナノ・インビトロ試験用の分散調製液が備えるべき要件について、WG3にNWIPを準備中

28

プロジェクト成果の国際展開

- ◆旧NEDOプロジェクト成果のOECD/WPMN展開
- ◆現経産省プロジェクト成果のOECD/WPMN展開
- ◆現NEDO/TASCプロジェクトの成果展開

29

旧NEDOプロジェクト成果のOECD/WPMN展開

- スポンサーシッププログラム第1期へ
 - ・炭素系3材料のPrincipal Materialとして必要なデータを提供
 - ・酸化金属系4材料のインビトロ試験データを提供
- スポンサーシッププログラム第2期の準備へ
 - ・ナノ材料吸入毒性試験専門家会合でプレゼン
 - ・プレゼン概要は、2012年6月19日付けENV/JM/MONO(2012)14、工業ナノ材料の安全性シリーズ No.35に収録（→スライド21参照）
- SG4の主要文書で簡易飛散性評価方法(Vortex Shaker法)を紹介
2012年12月18日付けENV/JM/MONO(2012)40、工業ナノ材料の安全性シリーズ No.36（→スライド20・24参照） ※2012年11月1日発行のISO/TS 12025「Nanomaterials -- Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols」が参照されたもの
- SG6の主要文書でリスク評価書中間報告版を紹介
2012年3月28日付けENV/JM/MONO(2012)8、工業ナノ材料の安全性シリーズ No.33（→スライド24参照）

30

旧NEDOプロジェクト成果のOECD/WPMN展開 続き

★2011年11月のWPMN第9回会合で、単一の議題として50分間、中西PLがプロジェクト成果をプレゼン(前例のないこと)



31

現経産省プロジェクト成果のOECD/WPMN展開

●WPMN第11回会合にて、米国ホストのグルーピングに関するワークショップに貢献する旨、さらに、オランダ・ドイツが準備している吸入暴露テストガイドライン改訂提案のうちBALFプロトコルに関して貢献する旨を表明

●OECD/WPMN/SG6-5(リスク評価と規制制度)に「メンバー国の規制制度のための物理化学特性に基づく同等性・グルーピング開発の取組に関する調査プロジェクト」を提案したところ、高く評価され、WPMN第11回会合にて、これを含むSG6-5の事業計画が報告・了承された→今後、本プロジェクト成果を元に、提案した調査プロジェクトの実施等を通じて、OECDベースの共通ビジョンの醸成を先導していく

●WPMN第11回会合の際、欧州委員会企業産業総局化学品REACHのPuolamaa政策官から「5日間吸入暴露試験も気管内投与も中小ナノ事業者にとって有用な手法であり、吸入暴露・5日間吸入暴露・気管内投与相互の関連付けができれば良いので協力していきたい」旨の内話を引き出した→今後、ティア1試験としての気管内投与試験のケーススタディ実施をOECD/WPMNに提案する適切な機会を探っていく

32

現NEDO/TASCプロジェクトの成果展開

●スポンサーシッププログラム第1期へ

単層カーボンナノチューブの生態毒性試験結果を提供

●SG7へ 現在実施中である、コロニー形成試験方法(汎用の細胞毒性試験方法の一種)のバリデーションのための国際ラボ間比較試験に産総研として参加しているところ、この対象ナノ材料としてスーパーグロース単層CNTを分散調製方法(TASCで開発中)とセットで提供する予定

●旧SG8へ TASCで開発中の、簡易作業環境(=気中濃度)計測手法と簡易飛散性評価手法を組み合わせた暴露評価方法について、開発のために蓄積した単層CNTの現場計測データを提供にとどまらず、粉塵計等の簡易計測器の応答補正係数を簡易に求める材料横断的な方法として提案していくこともあり得る(概要はSENN2012で発表済み)

33

現NEDO/TASCプロジェクトの成果展開 続き

●ISO/TC229へ

・TASCで開発中の簡易有害性評価方法の分散調製に関する知見を踏まえ、産総研として小野晃特別顧問の指導の下、岩橋均岐阜大学教授をPLに迎え、ISO/TC229/WG3へのTS案「Nanotechnologies — Requirements of nanomaterial working solutions for in vitro testing」のNWIPを準備中

2012年6月にイタリア共和国ストレーザで開催のISO/TC229第14回総会で加藤晴久研究員が、また、2013年3月にメキシコ・ケレタロで開催の第15回総会で岩橋PLがプレゼン

・TASCでデータ蓄積中の簡易飛散性評価方法(Dustiness—Vortex Shaker法)について、2012年11月1日発行のISO/TS 12025「Nanomaterials — Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols」の3年後の改訂の際のデータ更新に貢献できる

34

現NEDO/TASCプロジェクトの成果展開 続き

★WPMN会合では、議題の一つに参加各国の取組状況の報告

そのために用意される文書「Current Developments/Activities on the Safety of Manufactured Nanomaterials(愛称:Tour de Table)」

→見直し修正を経て、おおむね半年後に一般公開

★WPMN第11回会合のTour de TableでTASCの成果について記述

●国際標準化活動

・ISO/TC229/WG3へのNWIPを準備中


・OECD/WPMN/SG7のラボ間比較試験にスーパーグロース単層カーボンナノチューブを提供予定

●研究開発活動

・現NEDO/TASCプロジェクトの概要

・暴露評価手法の開発成果を2012年10年にフィンランド・ヘルシンキで開催のSENN2012で発表

35

2013 日本規格協会発行図書


ナノテクノロジーの 国際標準化

市場展開から
規制動向まで

小野 晃・監修
田中 正躬・編著

定価 1,890円 (本体 1,800円)
B6版 | 216頁 | ISBN:978-4-542-30180-0

ナノテクノロジーの
国際標準化
市場展開から規制動向まで

産業の未来は
ナノテクノロジーで切り拓く!

ナノテクノロジーの健全な発展のためには、品質・安全性・環境への影響などへの配慮が必要となります。そのためには信頼性の高い確かな基準、つまり国際標準化が非常に重要で、ナノテク先進国日本として、国際標準化をリードすることは、国際競争力向上の原動力です。国際標準化をリードして強力なナノテクノロジー産業の発展推進を!!!

【本書より抜粋】
ナノテクノロジーは特殊な分野というわけではなく、全産業の基礎となる先端科学を応用している分野と捉えられる。ナノテクノロジー産業が進展することは、最先端科学が産業に応用できるということを意味し、世界での競争力を維持、発展することに繋がる。標準化は今後ナノテクノロジー・ナノ材料が社会に受容されていくための基礎となり、ナノテクノロジーのビジネス化を加速させる試金石となるのである。

【主要目次】

<p>1 社会を変革するナノテクノロジー —ナノ材料の現状と未来 産業の現状—</p> <p>1.1 「ナノテクノロジー」には 1.2 ナノテクノロジーの歴史 1.3 ナノテクノロジー産業の現状 1.4 ナノテクノロジーをめぐる国内の動き 1.5 ナノテクノロジー産業発展のための 課題と展望</p> <p>2 国際標準化の動向</p> <p>2.1 標準化の役割 2.2 標準化の発展 2.3 国際標準化の歩調 2.4 国際標準化の将来とビジネスへの活用</p>	<p>3 ナノテクノロジーの概念と用語</p> <p>3.1 ナノテクノロジーの概念をゆるめる議論 3.2 国際標準化とはどこまで進んだのか 3.3 国際標準化は規制とどう関わるのか</p> <p>4 計測とキャラクタリゼーション</p> <p>4.1 計測技術とナノテクノロジー 4.2 ナノ計測の標準化の動向 4.3 日本における標準化活動と国際標準化 4.4 今後の展望</p> <p>5 環境・健康・安全</p> <p>5.1 ナノ材料の安全性と標準化 5.2 ISOにおける国際標準化 5.3 標準化の役割</p>	<p>6 ナノの材料規格</p> <p>6.1 材料規格作成の動向 6.2 規格制定の背景 6.3 ナノ材料の材料規格 6.4 製造規格 6.5 今後の展望</p> <p>7 ナノの表示(ナノラベリング)</p> <p>7.1 ナノラベリングの動向 7.2 標準化の動向 7.3 標準化の現状(2012年12月現在) 7.4 今後の展望</p> <p>8 安全性に関する規制の動向</p> <p>8.1 ナノテクノロジーへの規制と懸念 8.2 ナノ材料に関する規制の動向 8.3 世界的な化学物質管理の枠組みの中で</p>
--	--	---

★参考図書

ISO/TC229の各WGの活動状況
やナノ材料の規制の態様について
解説しています

★御質問がありましたら

t-igarashi@aist.go.jp

御清聴ありがとうございました

36

(2) 自主安全評価技術の適用

プロジェクトで開発した自主安全評価技術の適用を広めるために、プロジェクト期間中のISO（国際標準化機構）のTC229（ナノテクノロジー技術委員会）総会及び国内分科会とOECD（経済協力開発機構）のWPMN（工業ナノ材料作業部会）の会合のほとんどすべてに研究員が参加し、情報提供やプロジェクトの提案等を実施した。TC229では主に、WG3（ナノテクノロジーの健康、安全、環境側面ワーキンググループ）に対して、情報収集だけでなく、新規プロジェクトを提案し、投票の結果採択された。WPMNではスポンサーシッププログラムの中の日本が主スポンサーになっている「単層CNT」等へのデータ提供とともに、SG4（試験ガイドライン）、SG7（代替試験法）、SG8（暴露計測・暴露低減）への研究成果の提供を実施した。そのほか、北米の産官学プロジェクトであるNanoReleaseプロジェクトに対しても、製品からの排出評価試験関連データの提供、ラウンドロビントストへの参加意向の伝達を行った。

<参加した国際会議>

ISO/TC229 総会：2010年5月第10回（オランダ）、12月第11回（マレーシア）、2011年5月第12回会合（ロシア）、2011年11月第13回（南アフリカ）、2012年6月第14回（イタリア）、11月第16回（ブラジル）。

OECD/WPMNの2010年7月の第7回会合、2011年3月の第8回会合、2011年12月の第9回会合、2012年6月の第10回会合、2013年2月の第11回会合、2013年12月の第12回会合等。

<新規プロジェクトの提案>

ISO/TC229/WG3に細胞 (in vitro) 試験用分散液の評価指針に関する新規プロジェクトを提案すべく、2012年夏にTC229国内審議委員会ベースで岩橋均・岐阜大学応用生物科学部教授をリーダーとする検討チームを立ち上げた(岩橋教授は、先行NEDOプロジェクトで産総研研究者としてインビトロチームを率いていた)。同年12月のWG3ウェブ会議の賛同を得て、WG3に新規事業項目提案(NWIP)を提出、2013年7月6日~10月4日に実施されたTC229投票によって10月14日付けで承認され、多数のエキスパート登録を得て、WG3のPG20として同年11月のブラジルでの総会において第1回のプロジェクト会合をもった。その後、タイトルやスコープの正確化などを経て、DTS 19337 Characteristics of working suspensions of nano-objects for *in vitro* assays to evaluate inherent nano-object toxicityとして、2015年6月11日、出版の是非を問う8月24日を期限とするTC229投票に付された。

このISO/DTS 19337は、2.1.1.1に記述した培養細胞試験による有害性評価手法の開発を通じて蓄積した知見を踏まえて提案したもので、ナノ材料固有の毒性を評価する*in vitro*試験のための分散液に関する世界初の国際標準化文書となる。ナノ材料の有害性評価の適正化に大いに寄与するものと期待される。評価項目として、エンドトキシン、分散安定性、金属イオン濃度、培地成分(タンパクとカルシウム)濃度を規定している。

<データ作成・提供>

eDIPS単層CNTおよびSG単層CNTについて、OECDのWPMNが実施するスポンサーシッププログラムのプリンシパル材料の要件を満たすため、一般環境に与える影響について、OECD化学品テストガイドラインに従い、環境中運命試験(易生分解性、本格的生分解性および魚類濃縮度)および生態毒性試験(魚類延長毒性、ミジンコ繁殖阻害および土壌微生物窒素無機化)を実施し、それらのデータをスポンサーシッププログラムに提供した。これらのデータが盛り込まれた単層CNTのOECDドシエは、他の代表的工業ナノ材料のドシエと共に2015年6月9日にOECDウェブサイトから一般公開された。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

最終目標：国際的な機関(OECD、ISO等)の動向を的確に把握し、国際標準化に向けた取組みを行う。

研究成果：最終目標の前半は上記（１）のとおり達成し、後半についても上記（２）のとおり新規プロジェクトの提案や、各種ガイドラインや文書に研究成果をインプットすることを通して達成した。

達成度：達成

（まとめ）

諸外国および国際機関における工業ナノ材料を対象とした法規制やガイドラインの策定に関する情報を収集し、ウェブサイトや twitter を利用した発信を継続している。また、国際標準化機構（ISO）のTC229（ナノテクノロジー技術委員会）の第3作業部会（健康安全環境）の会議に出席するとともに、回覧される文書を国内関係者に配布し、コメントを提出するプロセスを継続している。細胞（*in vitro*）試験用分散液の評価指針に関する新規技術仕様書（TS）を提案し、規格化に向けて順調に進んでいる。経済協力開発機構（OECD）の工業ナノ材料作業部会（WPMN）のスポンサーシッププログラムにおいて日本がスポンサーとなっている単層CNTについて、スーパーグロース単層CNTをプリンシパル材料に提案し、そのために必要なデータを作成・提供した。

（今後の展開）

国内外及び国際機関における法規制やガイドライン、自主安全管理に関する動向を的確に把握し、国内ステークホルダーへ情報発信を行うことを継続するとともに、国内（事業者、事業者団体、省庁など）や国外（ISOやOECD、欧米の研究開発プロジェクト）への情報発信を重点的に行う。そのために国内の事業者や事業者団体との連携を進める。

2. 1. 2 「CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法のためのケーススタディの実施」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 既報文献調査による有害性情報の収集と評価戦略の構築
- (2) SG単層CNTおよびeDIPS単層CNTをモデル化合物としたケーススタディ報告書の作成とサンプル提供事業者への配布
- (3) 最新の知見を反映させた上記ケーススタディ報告書の改訂と公開

2) 研究開発成果

- (1) 既報文献調査による有害性情報の収集と評価戦略の構築

我が国において、本事業開始から現時点に至るまで、ナノ材料に対する法的な管理・規制措置等の枠組みはなく、またナノ材料によりヒトの健康に有害な影響を及ぼしたという具体的な症例もない。しかし、ナノ材料製造・取扱事業者の中には、それに起因するヒト健康被害や環境汚染が万が一発生した場合にかかる莫大なコストや社会的信用の失墜というリスクを懸念し、開発品の上市を躊躇する場合がある。この現状から脱却するためには、事業者自らが自社の保有するナノ材料の有害性や飛散特性を科学的データに基づいて把握し、安全性を確保するために行う措置（自主安全管理手法）を社会に容認させることが必要である。これらを踏まえ、本テーマでは、CNT等ナノ材料の安全性を確保するために事業者自らが実施可能な安価かつ簡便な評価手法を確立し、それらを本プロジェクトで開発したナノ材料に適用して製造プロセスの安全性を確保するとともに、これらの成果を各種関係者へ説明するための手順を確立することを最終目標として、はじめに炭素系工業ナノ材料（主にCNT）に関する既報文献調査を行い有害性情報の収集を行った。

有害性情報の収集は、以下の3段階に分けて実施し、解析はこれらを全て統合して行った。

- ①黎明期における有害性情報（平成12～19年の文献調査）・・・62報；平成20年2月20日付「カーボンナノチューブ類の有害性情報の調査報告書」（産総研外注、JFEテクノロジー株式会社実施）の解析
- ②やや最近の有害性情報（平成20～22年の文献調査）・・・200報；平成23年3月30日付「工業用ナノ材料の*in vitro*毒性試験および毒性機序の検討状況に係る調査」（本プロジェクトにて外注、株式会社東レリサーチセンター実施）
- ③直近の有害性情報（平成23年以降の文献調査）・・・250報以上、本テーマにて実施
なお、文献検索は、②については「MEDLINE」「TOXCENTER」を利用し、③は前記検索エンジンに加え「SAFENANO」「ICON」も活用し、「MEDLINE」「TOXCENTER」で抽出されなかった平成12年以降の文献も併せて抽出した。得られた文献の詳細解析から以下の知見を得た。

- ・黎明期の有害性文献は、被験物質として用いている炭素系ナノ材料（特にCNT）の物性情報に関する記載が乏しい、または純度の低い被験物質をそのまま使用している等、試験結果がナノ材料固有の影響によるものかの判断が困難である。
- ・平成20年高木らが J. Toxicol. Sci. 誌に発表した“多層CNTがマウス中皮腫を誘発する”報告以降、CNTの毒性研究が活性化され、研究内容を大きく分けると、i) 活性酸素生成に起因する細胞毒性、ii) 中皮腫発症による発がんの可能性に関する研究が多く発表され始めた。
- ・平成22年以降は、上記に加え、CNTのドラッグデリバリーシステム（DDS）への応用を視野に入れた生体適合性の高いCNTの表面修飾に関する報告が増加している。すなわち、毒性評価を修飾CNTのスクリーニング手段として用いており、この場合の主な評価項目は、細胞生存率と活性酸素生成である。

ナノ材料の有害性は、一般の化学物質と異なり、その物理化学的特性が有害性に大きく寄与することが容易に想像できる。しかし得られた各文献に記載された被験物質の物性情報量は文献により大きな差が見られた。そこで当初予定していた文献の総括的な解析による有害性パラメータの抽出を中止し、まず得られた文献について物性情報に基づくランク分けを行い既報文献の差別化を行った。ランク分けの項目を図2.1.2-1、発表年ごとの論文数ごとにまとめた結果を図2.1.2-2にそれぞれ示す。

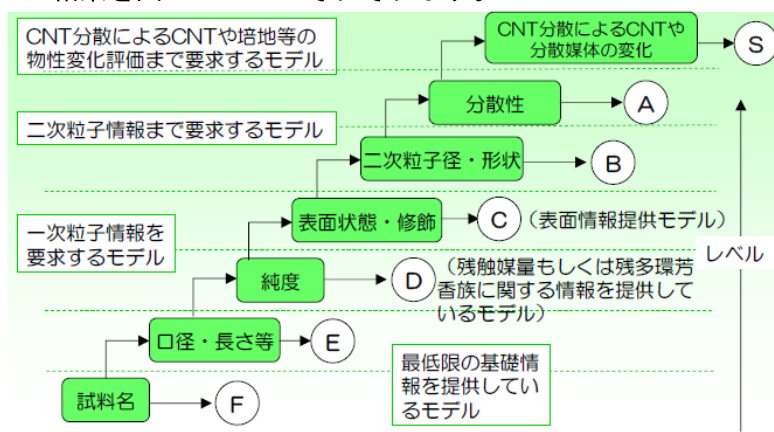


図 2. 1. 2-1 物性情報に基づく炭素系ナノ物質関連文献のランク分け基準

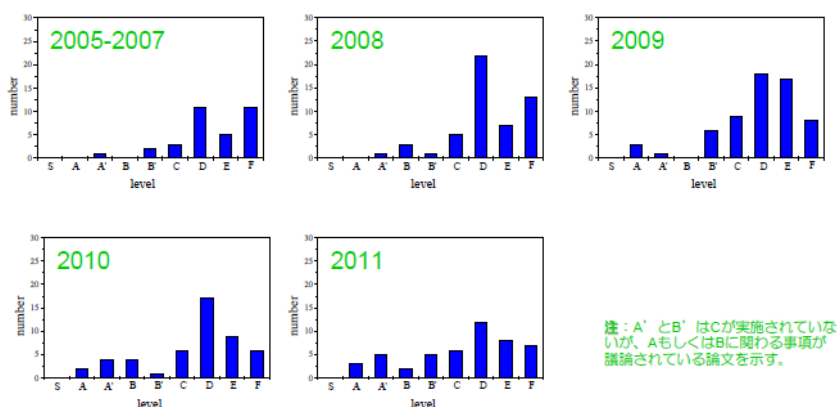


図 2.1.2-2 ランク分けされた文献数の発表年ごとの比較

図 2.1.2-2 から黎明期（平成 17～19 年）の文献は、ほとんど物性情報が記載されておらず、年を経るごとに二次粒径（ランク B）や試験系での分散状態の測定結果（ランク A）等まで記載、すなわち被験物質の物性を確認したうえで試験が実施されるようになったことがわかる。これらから、主にランク D または C 以上の文献に関する毒性評価結果をもとに、2.1.1.1 で実施する有害性試験における被験物質の必要測定物性を選定するとともに、有害性評価パラメータ（エンドポイント）候補を選択した。

本解析によって得られた知見をもとに、NEDO プロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発（P06041）」などによって得られた成果および「自主安全管理技術の確立」で開発された手法を加え、本プロジェクトで開発された SG 単層 CNT をモデル化合物として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。さらに、管理手法の妥当性を検証するために、医学専門家などが参集する日本毒性学会等へ参加し、情報の収集とヒアリングを行った。

（2）SG 単層 CNT をモデル化合物としたケーススタディ報告書の作成と公開

一般の化学物質は、「化学物質安全性データシート（MSDS）」を通じて、それを取り扱う事業者または消費者の安全性や環境保全に関する情報が提供される。しかし、ナノ材料に対する世間の不安は、MSDS に主に記載される化学物質の構成元素あるいは分子の化学的特性に起因するものではなく、物理化学的特性に起因している。すなわち、大きさが極めて小さいナノサイズであること、CNT の場合は 1 次粒子がアスベストに似た繊維状構造であること、等に対する不安であり、それらを加味した安全性情報さらには自主安全管理法を科学的根拠に基づき提供することが肝要である。そこで、TASC 実証プラントで生産され、また応用研究の目的で TASC 外へのユーザーへサンプル提供が始まった SG 単層 CNT をモデル化合物として、MSDS の追加情報として顧客に配布するケーススタディ報告書を作成した。図 2.1.2-3 にその目次を示す。

<p>本書について 目次 I. 要旨 II. 総論(概要) 1. 序論 2. 有害性 3. 暴露 4. 自主安全管理手法 III. 各論(総論に関する詳細説明・データ) 1. 基本的情報 (1) 製造方法、特長および用途 (2) 一般情報 (3) 物理化学的性状 (4) 法規制、ガイドライン等 2. 有害性関連情報 (1) 環境中運命 A. 大気中での安定性 B. 水中での安定性 (2) 環境中の生物への影響 A. 水生生物に対する影響 B. 土壌微生物に対する影響 C. 下水処理場活性汚泥に対する影響</p>	<p>(3) ヒト健康への影響 A. 生体内運命(体内動態) B. 疫学的調査および事例 C. 実験動物に対する毒性 D. 培養細胞に対する毒性 (4) 作業環境における許容暴露濃度 3. 暴露関連情報 (1) 計測法 A. エアロゾル計測器の種類と選定 B. 排出粒子の同定 C. 許容暴露濃度との比較 D. 対策効果の把握と日常管理 (2) 飛散性 A. 粉体取扱時の飛散性の推定 B. 本材料を含有する複合材料加工時の飛散性の推定 (3) リスク管理 A. 作業環境におけるリスクの判定 B. リスク対策と管理 参考文献</p>
--	--

図 2.1.2-3 SG単層CNTのケーススタディ報告書：目次

本報告書は、SG単層CNTを安全に取り扱う方法と自主安全管理法をこれまでに得られた科学的根拠データに基づき、解説、提案したものである。本報告書は3部構成から成る。「要旨」では、SG単層CNTの自主安全管理手法を簡潔に箇条書きで示した。「総論」では、SG単層CNTの安全性に関する見解をまとめた。「各論」では、「要旨」および「総論」に記載した科学的根拠データとそれに対する解説を示した。なお「各論」に用いたデータは、平成18～23年に実施されたNEDOプロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発(P06041)」の成果に加え、2.1.1.1(「2. 有害性関連情報(3) ヒト健康への影響」の項の一部)、2.1.1.2(「暴露関連情報」の一部)および2.1.1.3(「2. 有害性関連情報(1) 環境中運命(2) 環境中の生物への影響」の項の一部)で取得したデータを用いた。

自主安全管理においては動物試験よりも実施しやすい細胞を用いた試験が主となることから、細胞(*in vitro*)試験におけるCNT等ナノ材料の有害性情報に関する文献調査を網羅的に行い、細胞(*in vitro*)試験濃度を生体の肺中用量に換算する手法およびマクロファージの貪食を含めた肺胞でのクリアランスをモデル化するためのデータ収集を追加実施した。また、CNT等ナノ材料の管理に必要となる、対象の特定方法・命名法・表示方法等について、国際標準化の動向も含め、調査と検討を行った。さらに、CNT等ナノ材料以外の化学物質に対する既報の手法も参考にして、CNT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を設定した。この管理項目に基づき、NEDOプロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発(P06041)」等によって得られた成果と、研究開発項目②-1-1で得られた細胞(*in vitro*)有害性試験データおよび暴露試験データ、さらに国内外の学会発表や学術誌に掲載された最新の知見を加え、本プロジェクトの実証プラントで製造されたSG単層CNTに関するケーススタディ報告書「ナノ材料自主

安全管理のための手引き－SG単層CNT（初版）」図 2.1.2-4 を平成25年3月に公開した。

個別ナノ材料に関するケーススタディ報告書は、Du Pont 社が自社で既に製造・販売している二酸化チタン製品および多層CNTで「Nanomaterial Risk Assessment Worksheet」として発行された例がある（ただし多層CNTに関する有害性情報はそのほとんどが“開発手記段階のためデータ未取得”と記載）が、上市前の用途開発段階でその安全性情報と自主管理手法を事業者から提案するものは世界初の試みである。

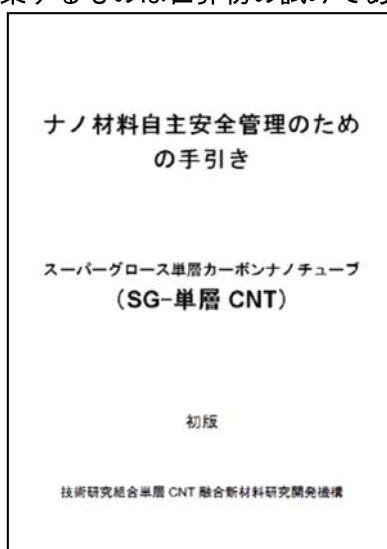


図2.1.2-4 ケーススタディ報告書

「ナノ材料自主安全管理のための手引き－SG単層CNT（初版）」の表紙

（3）最新の知見を反映させたSG単層CNTのケーススタディ報告書の改訂

作成したケーススタディ報告書「ナノ材料自主安全管理のための手引き」について、事業者からのニーズを反映させ、“TASCで実施している①作業環境中許容暴露濃度の設定、②リスク管理および③国際標準化への対応”を新たな章「Ⅲ. TASCにおける自主安全管理手法の紹介<参考>」として加筆したケーススタディ報告書改訂版「SG単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（初版）」を作成した。

さらに、平成26年3月までに発表されたCNT等ナノ材料の有害性情報に関する文献調査を実施し、情報を集積し、これらの情報を用いてSG単層CNTのケーススタディ報告書を改訂し、「SG単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（第二版）」を作成した。第二版は平成26年10月に公開された。

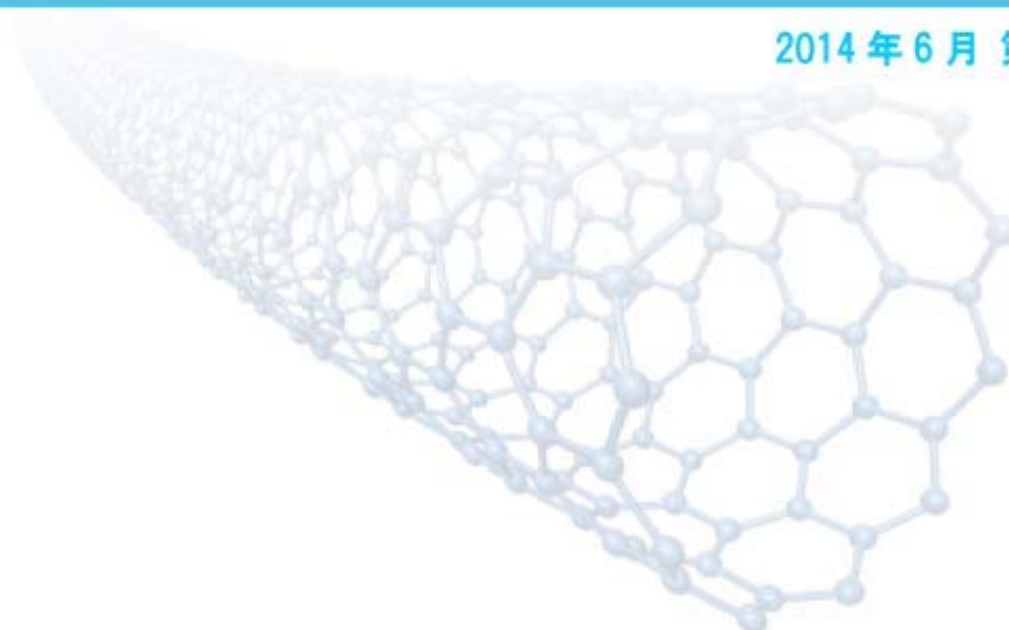
同書は本事業における重要な成果物と位置付けられるので、以降に第二版を転載する：

配布 No. S2-

スーパーグロース単層カーボンナノチューブ
(SG-単層CNT)

安全性データおよび
TASC 自主安全管理の紹介

2014年6月 第2版



技術研究組合 単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)

スーパーグロース単層カーボンナノチューブ
(SG-単層 CNT)

**安全性データおよび
TASC 自主安全管理の紹介**

第 2 版

2014 年 6 月

技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (TASC)

本書について

ナノテクノロジーは次世代の産業基盤技術として、情報通信、環境、エネルギー等の幅広い分野で便益をもたらすことが期待されています。特に、ナノテクノロジーに欠かすことができない工業ナノ材料は、既存の材料にない新たな機能を発揮する革新的素材として注目されていますが、一方でその形状やナノサイズに起因する環境・健康リスクに対する不安から、その開発や応用が足踏みしている状況にあります。

2011年8月、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) プロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」(P06041)の成果として「ナノ材料リスク評価書」が公開され、二酸化チタン、フラーレンおよびカーボンナノチューブ¹⁾の3材料について、有害性・暴露評価結果が示され、それらの許容暴露濃度(1日8時間、週5日の暴露で15年程度の作業期間を想定し、10年程度後の見直しを前提とした時限許容暴露濃度)とリスク管理方法が提案されました。

技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)では、単層カーボンナノチューブやグラフェンの実用化を目指し、その基盤研究および応用用途開発を進める一方で、上記NEDOプロジェクトの後継研究として、ナノ材料の簡易自主安全管理技術の開発に取り組んでいます。現在、TASC等で生産・開発されたナノ材料およびナノ材料複合体の早期事業化に向け、それらサンプルの入手を希望する企業・団体等へ無償提供を行っています。TASCでは、それらの開発の段階から、安全性の評価を進めています。

本書は、独立行政法人産業技術総合研究所(以下、産総研)またはTASCから提供する「スーパーグロス単層カーボンナノチューブ(以下、SG-単層CNTまたは本材料)」に関して、それを事業または研究開発の目的で取り扱うユーザーが、本材料を安全に取り扱うための自主安全管理方法を策定するための一助として利用できるように、安全性に関する既存情報、産総研から提供された情報、およびTASC独自で実施した評価結果をまとめたものです。本書を安全性データシート²⁾(SDS)またはそれに準ずる取扱説明書と併せてご活用いただくと幸いです。なお、上記の「ナノ材料リスク評価書」のうち、カーボンナノチューブに関する評価書(以下、「CNTリスク評価書」¹⁾)において、本材料は“SWCNT(A)”と記載された材料であることを付記します。

本書は、2012年12月までに得られたデータおよび文献情報に基づき初版を作成しましたが、それから約1年半を経過し、TASCでその後取得したデータや知見に加えて、2013年3月までに発表された文献情報および海外動向等を加筆・改定し、第2版としたものです。

なお、本書に記載した本材料の安全性(リスク)は、現時点において入手可能な資料・情報・データ等に基づき判断したものであり、本材料の安全性を保証するものではありません。したがって、ご使用者の使用量、作業環境等の実態をご勘案のうえ、お取り扱いいただきますようお願い申し上げます。

初版 2012年12月
第2版 2014年6月

目次

本書について	1
目次	2
I. 総論（概要）	4
1. 序論：ナノ材料の安全性に関する見解	4
2. 有害性	4
(1) 環境への影響	4
(2) ヒト健康への影響	5
A. 吸入暴露経路	5
a) 肺における炎症	5
b) 肺での発がんの可能性	6
c) 壁側胸膜での中皮腫発症の可能	6
B. 経口暴露経路	7
C. 経皮暴露経路	7
3. 暴露	7
(1) 作業環境における計測	7
(2) 製品からの排出予測	8
II. 各論（総論に関する詳細説明およびデータ）	9
1. 基本的情報	9
(1) 製造方法、特長および用途	9
(2) 一般情報	9
(3) 物理化学的性状	10
(4) 法規制、ガイドライン等	10
2. 有害性情報	11
(1) 環境中運命	11
A. 大気中での安定性	11
B. 水中での安定性	11
a) 非生物的分解性	11
b) 生分解性	11
c) 生物濃縮性	11
(2) 環境中の生物への影響	12
A. 水生生物に対する影響	12
a) 藻類に対する毒性	12
b) 無脊椎動物に対する毒性	12
c) 魚類に対する毒性	12
B. 土壌微生物に対する影響	13
C. 下水処理場活性汚泥に対する影響	13
(3) ヒト健康への影響	14
A. 生体内運命（体内動態）	14

B. 疫学調査および事例	14
C. 実験動物を用いた有害性試験	14
a) 呼吸器系に対する毒性	14
b) 経口投与後の毒性	15
c) 眼および皮膚に対する刺激性	16
d) 感作性	16
e) 生殖・発生毒性	16
f) 遺伝毒性	16
g) 発がん性	16
D. 培養細胞を用いた有害性試験	17
a) ヒトⅡ型肺胞上皮細胞 A549 細胞株を用いた <i>in vitro</i> 毒性評価	17
b) ラットマクロファージ NR8383 細胞株を用いた <i>in vitro</i> 毒性評価	17
(4) 作業環境における許容暴露濃度	17
3. 暴露評価情報	21
(1) 計測法	21
A. エアロゾル計測器	21
B. 排出粒子の同定	22
C. 許容暴露濃度との比較	23
D. 対策効果の把握と日常管理	24
(2) 飛散性	24
A. 粉体取扱時の飛散性の推定	24
a) 移し替え	24
b) 攪拌・吹き込み	26
B. 本材料を含有する複合材料加工時の飛散性の推定	28
III. TASCにおける自主安全管理手法の紹介<参考>	29
1. 作業環境中許容暴露濃度の設定	29
2. リスク管理	29
(1) 作業環境におけるリスクの判定	29
(2) リスク対策と自主安全管理	29
3. 自主安全管理のための有害性評価および暴露評価手法の提案	31
(1) 安全性試験手順書	32
(2) 作業環境計測手順書	32
4. 国際標準化への対応	33
(1) 経済協力開発機構 (OECD) に対する取り組み	33
(2) 国際標準化機構 (ISO) に対する取り組み	34
参考文献	35
略語表	38

I. 総論（概要）

1. 序論：ナノ材料の安全性に関する見解

一般に、化学物質の安全性は、リスク評価に基づくリスク管理を行うことで確保される。「安全である状態」とは、すなわち「懸念すべきリスクのない状態」を意味し、これは、ヒトや動物で得られた有害性情報に基づいて設定された許容暴露レベルに対し、実際の暴露レベルがそれを超えていないことを確認することで担保される。

これまで多くのナノ材料は、“ナノサイズだから危険”と漠然と危惧されてきた。しかし、近年、ナノ材料を対象とした動物試験データや計測事例が蓄積されてきたことにより、ナノ材料も通常の化学物質と同様に安全性を確保するための手続きを踏むことで、リスクに関する定量的な議論が可能になってきた。ただし、科学的に未だ解決されない課題も残っている。

本書は、スーパーグロス単層カーボンナノチューブ（以下、SG-単層CNTまたは本材料）について、2014年3月時点までに報告された科学的な知見や我々が取得した実験データを整理・統合し、ユーザーが本材料を安全に取り扱うための手順（自主安全管理手法）を策定するための情報・ツールとして活用されることを期待し作成した安全性情報データ集である。今後新たな知見が加わった場合は、記載内容の更新を行う予定である。

本章「I. 総論」では、SG-単層CNTのリスクに関する知見の概要を解説し、次章「II. 各論」では、その科学的根拠となる試験結果および関連する既存文献から得られた知見をまとめる。最終章「III. TASCにおける自主安全管理手法の紹介」では、前述の知見をもとに我々が実際に行っている自主安全管理手法について紹介する。

2. 有害性

(1) 環境への影響

本材料は、炭素原子が sp^2 混成軌道により結合してできた六員環グラファイトシートを円筒状に丸めた構造（図1参照）をしており、化学的に極めて安定である。したがって、本材料が大気、水、土壌など環境中へ放出・拡散された場合は、微生物等による生分解もほとんど進行することなくそのまま存在すると予想される。なお、本材料を含む炭素系ナノ材料は、現在国内で稼働する焼却施設（燃焼温度 800°C 以上）で熱分解されると考えられる³⁾ため、本材料の最終処分は適切な焼却炉による燃焼措置が妥当であると考えられる。

本材料が環境中に放出されたときの生態系への影響を確認するため、植物プランクトン（緑藻）、動物プランクトン（ミジンコ）および魚類（メダカ）を用いた生態毒性試験を行った結果、いずれの生物種も本材料が調製可能な最高濃度である 10 mg/L （図2参照）においても顕著な急性毒性は見られなかった。しかし、緑藻で46%の生長阻害（ 10 mg/L 、72時間暴露）、ミジンコで36.6%の繁殖阻害（ 1 mg/L 、21日間暴露）が確認されたことから、本材料が大量に水系環境に排出された場合は、動植物プランクトンに影響を与える可能性がある。一方、活性汚泥中微生物や土壌微生物が行う有機物の分解作用に対し、本材料は影響を与えないという結果が得られている。



図1 本材料の分子構造モデル図

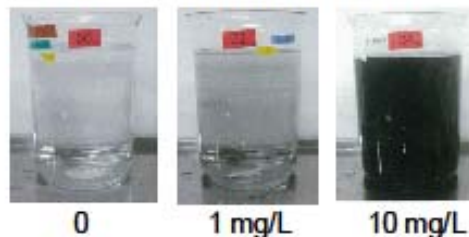


図2 生態毒性試験に用いた試験調製液の一例（分散剤として 100 mg/L Tween80 を使用）

(2) ヒト健康への影響

本材料がヒトの健康に与える影響を評価するためには、暴露経路、すなわち体表面または体内への侵入経路ごとに有害性を評価することが重要である。現在推定している本材料の用途（「Ⅱ. 1. 基本的情報」を参照）において、主な暴露経路は以下の3通りが考えられる。

- ① 吸入暴露経路；呼吸により、空气中に浮遊した本材料が呼吸器系から体内へ侵入
- ② 経口暴露経路；嚥下、誤飲等により、本材料が消化管から体内へ侵入
- ③ 経皮暴露経路；皮膚や目と直接接触し、本材料が付着または体内へ侵入

A. 吸入暴露経路

最も有害事象の発生が懸念される暴露経路で、特に本材料が肺に蓄積することによる影響が不安視されている。推測される有害事象として、a) 肺における炎症、b) 肺での発がんの可能性、c) 壁側胸膜での中皮腫発症の可能性、が挙げられる。

a) 肺における炎症

肺において持続的な炎症が起きた場合、重篤な健康被害やがんを誘発する可能性がある。本材料を用いたラット4週間ラット亜急性吸入毒性試験において“肺での持続的な炎症”を有害性の指標とした無毒性量 (NOAEL) は 0.13 mg/m^3 であることが報告されている¹⁾。なお、動物試験では、NOAEL またはそれより低い暴露量で一過性の軽微な反応が観察されているが、このような現象は本材料に限らず肺胞内に異物が侵入した際に一般的に見られる防衛反応と解釈し、健康に影響を与える有害事象とみなしていない。

NEDO プロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」(P06041) の成果である「CNT リスク評価書」では、上記動物試験から得られた NOAEL により、本材料のヒトにおける作業環境中許容暴露濃度 (1日8時間、週5回の暴露、15年程度の作業期間) を 0.03 mg/m^3 と提

案している¹⁾。すなわち、本材料の作業環境中濃度を 0.03 mg/m³ 以下に維持、または作業者が実質的に吸引する本材料の濃度を 0.03 mg/m³ 以下にする措置（作業工程や取扱い形態の改善・自動化、作業場所の囲い込み、局所排気装置の利用、保護具の着用等）により、肺で持続的な炎症が起こる可能性はほとんどないと推察される。

b) 肺での発がんの可能性

本材料を用いた遺伝毒性試験（復帰突然変異試験、*in vitro* 染色体異常試験および赤血球小核試験）でいずれも陰性であることから、現時点では本材料が直接染色体や遺伝子を損傷しがんを誘発する可能性は低いと考えられる。したがって、本材料によりがんが発生すると仮定した場合は、肺での持続的な炎症が引き金となり遺伝子等の損傷を誘発する間接的発がん機構であると推察される。

一般に化学物質の発がん性は、実験動物を用いた2年間の長期反復投与試験で評価される。しかし本材料および他の単層 CNT についてもその試験結果はまだなく、本材料で実施した4週間ラット亜急性吸入毒性試験が反復投与試験で最長の投与期間というのが現状である。

CNT は炭素原子のみから成る構造体（生体内の代謝・分解酵素等の標的となる官能基や結合をもたない）であるため、肺胞に到達した CNT は代謝や分解をほとんど受けることなく比較的長期間残留すると予想される。長期反復吸入暴露試験の代替法として、本材料を用いた単回気管内投与試験の長期間観察を行った結果では、ラットへの投与後6ヶ月（26週）において、肺および主要臓器の病理組織学的検査では前がん病変等は確認されていない。

c) 壁側胸膜での中皮腫発症の可能性

CNT は、その形状と性質がアスベストに類似する場合がありますことから、中皮腫を発症する懸念が世間に強くある。中皮腫は、壁側胸膜を覆う中皮で発生する腫瘍であることから、肺胞に到達した原因物質が壁側胸膜を抜けて胸膜腔に移行したのち壁側胸膜の表面にある中皮細胞に取り込まれて発生すると考えられている^{4,5)}（図3参照）。通常の粒子や短いまたは絡まった繊維状物質は壁側胸膜の孔を通過しリンパ管へ排出され（図3A）、長くまっすぐで硬い繊維状物質はその孔を通過できず胸腔に滞留し中皮腫を誘発する（図3B）という仮説が提唱されている⁴⁾。また、多層 CNT を用いた最近の研究では、アスベストは中皮細胞に積極的に取り込まれるのに対し、細く絡まった CNT（チューブの直径は約12 nm）は中皮細胞に刺さりにくいことから細胞傷害性が低く中皮腫が発生しにくいという報告がある⁶⁾。さらに、フィンランド労働衛生研究所は、長く硬い針状の多層 CNT が肺および培養細胞系において炎症および DNA 損傷を誘発するが、柔軟でもつれた多層 CNT ではこれらの反応が見られなかったことを報告している⁷⁾。本材料は、直径約3 nmの細く柔らかい性状であり、ハンドリング時に飛散した本材料の電子顕微鏡像は、絡まった凝集状態で存在することが確認されている（次節図4参照）。

以上の知見および顕微鏡観察結果から、本材料の吸入により胸膜中皮腫の発症を否定する科学的データはまだないが、現時点ではその可能性は低いと推察される。

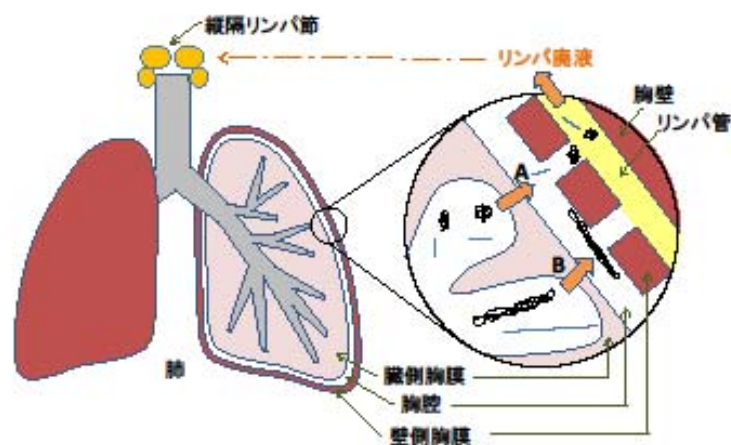


図3 胸腔に移行した繊維状物質の推定排出経路⁵⁾

A: 短いまたは絡まった繊維状物質、B: 長くまっすぐで硬い繊維状物質

B. 経口暴露経路

本材料を用いた経口投与毒性試験データはない。日機装社製の単層CNTを用いたラット単回投与急性毒性試験および28日間反復経口投与毒性試験の結果、それぞれ50%致死量(LD₅₀): >50 mg/kg、NOAEL: 12.5 mg/kg/日であると報告されている⁹⁾。

C. 経皮暴露経路

本材料を用いたウサギ急性眼刺激性試験およびウサギ急性皮膚刺激性試験の結果、いずれも陽性反応は認められなかった。また、モルモット皮膚感作試験の結果、感作性なしと報告されていることから、遅延性アレルギー発症の可能性も低いと推察される。

以上の動物試験データから、現時点では、経皮暴露に伴う急性および亜急性毒性の影響はほとんどないと考えられる。

3. 暴露

作業環境下において「懸念すべきリスクがない」ことを確認するためには、本材料の作業環境中許容暴露濃度(「CNTリスク評価書」¹⁾では提案値0.03 mg/m³;「2. (2) A. a) 肺における炎症」を参照)を設定し、作業環境中濃度がそれ以下に保たれていることを実測定により把握する必要がある。本書では、主に本材料を取り扱う研究者および作業労働者を対象とした作業環境中濃度の計測法について述べる。しかし、本材料の用途ごとに、使用、廃棄、リサイクルといった材料のライフサイクルが特定できれば、それぞれの場面に応用展開することが可能である。

(1) 作業環境における計測

先に示した作業環境中許容暴露濃度は、肺胞まで到達しない粗大粒子を除いた「吸入性粉じん」の質量濃度で表わされている。そのため、許容暴露濃度と比較できる作業環境濃度の計測方法として、サイクロンやインパクト等で粗大粒子を除去した後の残りの粒子をフィルタで捕集し、そ

の質量（バックグラウンド粒子が少ない場合）または炭素量を分析する方法がある。

本材料は、空気中では凝集しており、サブミクロンからミクロンサイズの凝集体として検出されている（図4参照）。したがって、日常的な管理のひとつの方法として、このサイズの粒子をエアロゾル計測器で計測する方法が考えられる。

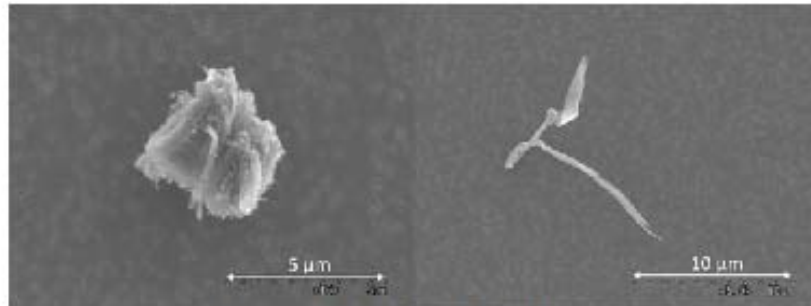


図4 空気中に飛散した本材料の形態

(2) 製品からの排出予測

本材料を含んだ複合材料を切削し、その際に飛散する破片微粒子を捕集して電子顕微鏡観察を行うことで、本材料が製品からどのような状態で飛散するかを確認した。予備的な試験結果では、本材料を含んだ状態の複合材料の破片とみられるミクロンサイズ粒子が多く観察され、基材から完全に脱離した本材料と推定される粒子は、観察した範囲では、確認されなかった。現時点では、本材料を含んだ複合材料の破片を吸入したときの有害性やその影響は明確ではないが、破片表面に露出したCNTの量は全体の一部であることから、同量のCNTを吸入したときに比べると、その影響は小さいと推察される。

II. 各論（総論に関する詳細説明およびデータ）

1. 基本的情報

(1) 製造方法、特長および用途

SG-単層 CNT（以下、本材料）は、カーボンナノチューブの代表的な製造法のひとつである化学気相成長（chemical vapor deposition: CVD）法の基板法を用い、合成反応中に極微量の賦活剤を添加することで触媒活性および触媒寿命を飛躍的に向上させた製造法¹⁰⁾（スーパーグロース法；以下、SG法）にて、大量合成されたものである。SG法で得られた本材料は、触媒基板から垂直に揃った CNT 構造体を容易に分離できることから、他の単層 CNT 材料に比べ、以下の特長をもつ。

- ・炭素純度が高い
- ・超長尺
- ・比表面積が大きい
- ・直径が大きい
- ・構造体として利用可能
- ・配向性がある

本材料は、商業生産前の市場導入段階にある。現在、上記の特長を活かし様々な部材・製品を開発中であり、特に下記の用途への展開が期待されている。

- ・スーパーキャパシタ電極材料
- ・フレキシブル配線材料（導電性ゴム）
- ・高熱導電ゴム
- ・アルミニウム熱伝導複合材料
- ・CNT アクチュエータ
- ・光吸収材料
- ・低摩耗性カーボンナノチューブ摺動材料
- ・超高温・超低温粘弾性材料

(2) 一般情報

材料供給元または製造者：独立行政法人産業技術総合研究所

外観：	黒色微細粉末
化学組成：	炭素
分子構造：	グラファイト六角網平面
物理学的形状：	粉末
溶解度：	不溶性
凝集状態：	凝集
材料 CAS 番号：	308068-56-6

(3) 物理化学的性状

本材料の一般的な性状を以下に記載する。

表 1 SG-単層 CNT の一般的性状¹⁾

評価項目	測定法	測定値
直径(太さ)	TEM観察 (n=170)	3.03 ± 1.1 nm
BET比表面積	N ₂ 吸収法 (n=10)	1064 ± 37 m ² /g
純度(炭素含有量)	TGA分析	99%以上
不純物	ICP-MS分析	Al, Fe, Ni等

(4) 法規制、ガイドライン等

本材料は、炭素を主成分とする原料であることから、その製造および使用に当たり、労働安全衛生法に基づく「粉じん障害防止規則」を遵守する。

また、国内におけるナノ材料の取扱いについて、経済産業省、厚生労働省および環境省から以下の見解、通知・ガイドラインが発出されている。

- 「ナノマテリアル製造業者等における安全対策のあり方研究会 報告書」(経済産業省：2009年3月)
- 「ナノマテリアルに関する安全対策について」(経済産業省製造産業局長通知：2009年7月)
- 「ナノマテリアルの安全対策に関する検討会 報告書」(厚生労働省：2009年3月)
- 「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」(厚生労働省労働基準局長：2009年3月)
- 「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」(環境省：2009年3月)

2012年9月、一般社団法人日本粉体工業技術協会は、ナノ材料製造業者を対象に「ナノマテリアルの暴露防止対策ガイドライン(案)」を公表した¹¹⁾。このガイドラインでは、コントロールバンディングに基づく製造時の暴露防止対策が提案されている。すなわち、ハザード(有害性)バンドおよび暴露バンドから管理レベルを設定し、レベルに応じた適切な設備仕様や運用方法に関する提案がなされている。これを適用すると、本材料は、ハザードバンド：レベル3(許容暴露濃度範囲：0.001~0.1 mg/m³)、暴露バンド：レベルC(製造、取扱時の装置の一時的な非密封)となり、管理レベルはクラス3(CL3)に相当する。

2. 有害性情報

(1) 環境中運命

A. 大気中での安定性

対流圏大気中での OH ラジカル、オゾンおよび硝酸ラジカルとの反応性に関する検討は行っていないが、それらとの反応性は低いと推察される。

B. 水中での安定性

a) 非生物的分解性

加水分解を受けやすい化学結合がないため、水環境中での加水分解は起こらない。

b) 生分解性

化審法分解度試験 (MITI(I)試験、OECD テストガイドライン (TG) 301C、GLP 準拠)¹²⁾の結果、被験物質濃度 100 mg/L、標準活性汚泥濃度 30 mg/L、試験期間 28 日間の条件下において、生物化学的酸素消費量 (BOD) および溶存有機炭素量 (DOC) 測定での分解率はいずれも 0 であった。マノメータ呼吸測定法試験 (OECD TG301F、GLP 準拠)¹³⁾の結果、被験物質濃度 100 mg/L、久留米市下水処理場汚泥濃度 30 mg/L、試験期間 28 日間の条件下において、BOD および DOC 測定での分解率はいずれも 0 であった。

本質的分解性試験 (MITI(II)試験、OECD TG302C、GLP 準拠)¹⁴⁾の結果、被験物質濃度 30 mg/L、標準活性汚泥濃度 100 mg/L、試験期間 28 日間の条件下において、BOD および DOC 測定での分解率はいずれも 0 であった。

以上の結果から、本材料は、難分解性と判断した。

表 2 SG-単層 CNT の生分解性

試験項目	試験期間 (日)	微生物源および濃度 (mg/L)	CNT 濃度 (mg/L)	測定結果		判定
				BOD 分解率 (%)	DOC (mgC)	
易分解性 ¹²⁾ <GLP 試験> (OECD TG301C)	28	標準活性汚泥 30	100	0	0	難分解性
易分解性 ¹³⁾ <GLP 試験> (OECD TG301F)	28	下水処理場汚泥 30	100	0	0	難分解性
本質的分解性 ¹⁴⁾ <GLP 試験> (OECD TG302C)	28	標準活性汚泥 100	30	0	0	難分解性

c) 生物濃縮性

コイ (*Cyprinus carpio*) を用いた濃縮度試験 (OECD TG305、GLP 準拠)¹⁵⁾の結果、被験物質 5 および 50 µg/L、暴露期間 60 日間における供試魚の体長および体重推移は非暴露群と差がなかった。生物濃縮係数 (BCF) は現在測定中である。

表 3 SG-単層 CNT の生物濃縮性

試験項目	試験期間 (日)	生物種	CNT 濃度 (mg/L)	算出結果	判定
				BCF	
生物濃縮性 ¹⁵⁾ <GLP 試験> (OECD TG305)	60	コイ (<i>Cyprinus carpio</i>)	0.005 0.050	試験中 試験中	算出中

(2) 環境中の生物への影響

A. 水生生物に対する影響

a) 藻類に対する毒性

緑藻 (*Pseudokirchneriella subcapitata*) を用いた 72 時間藻類生長阻害試験 (OECD TG201、GLP 準拠) ¹⁶⁾ の結果、被験物質濃度 1.0、3.2 および 10 mg/L 群においてそれぞれ 5.1、16 および 46% の生長阻害が認められた。これにより 50% 影響濃度 (EC₅₀) は >10 mg/L、無影響濃度 (NOEC) は 0.32 mg/L と算出された。

表 4 SG-単層 CNT の藻類に対する毒性

試験項目	生物種	試験期間 (時間)	被験物質		エンドポイント	
			濃度(mg/L)	分散剤		
藻類生長阻害 ¹⁶⁾ <GLP 試験> (OECD TG201)	緑藻 (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	72	0.10, 0.32, 1.0, 3.2, 10	100 mg/L HCO-40	EC _{50,72hr} (mg/L)	>10
					NOEC _{72hr} (mg/L)	0.32

b) 無脊椎動物に対する毒性

オオミジンコ (*Daphnia magna*) を用いた 48 時間急性遊泳阻害試験 (OECD TG202、GLP 準拠) ¹⁷⁾ の結果、被験物質濃度 4.5 および 10 mg/L (分散剤を用いた時の調製可能最高濃度) 群においてそれぞれ 10 および 5% の遊泳阻害と活動低下が観察された。これにより EC₅₀ は >10 mg/L と算出された。

オオミジンコ (*Daphnia magna*) を用いた 21 日間繁殖試験 (OECD TG211、GLP 準拠) ¹⁸⁾ の結果、被験物質濃度 0.010~1.0 mg/L のすべての群において初産日に影響はなかったが、1.0 mg/L 濃度群で平均累積産仔数の減少が見られ (繁殖阻害率 36.6%)、同濃度群における親動物の生存率は 20% であった。これにより EC₅₀ は >1.0 mg/L、NOEC は 0.32 mg/L と算出された。

表 5 SG-単層 CNT の無脊椎動物に対する毒性

試験項目	生物種	試験期間	被験物質		エンドポイント	
			濃度(mg/L)	分散剤		
ミジンコ急性遊泳阻害 ¹⁷⁾ <GLP 試験> (OECD TG202)	オオミジンコ (<i>Daphnia magna</i>)	48 時間	0.42, 0.94, 2.1, 4.5, 10	100 mg/L HCO-40	EC _{50,48hr} (mg/L)	>10
ミジンコ繁殖 ¹⁸⁾ <GLP 試験> (OECD TG211)	オオミジンコ (<i>Daphnia magna</i>)	21 日間	0.010, 0.032, 0.1, 0.32, 1.0	10 mg/L Tween 80	EC _{50,21d} (mg/L) NOEC _{21d} (mg/L)	>1.0 0.32

c) 魚類に対する毒性

ヒメダカ (*Oryzias latipes*) を用いた 96 時間魚類急性毒性試験 (OECD TG203、GLP 準拠) ¹⁹⁾ の結果、被験物質濃度 10 mg/L において供試魚の死亡例および一般状態への影響は観察されず、50% 致死濃度 (LC₅₀) は >10 mg/L と算出された。

ヒメダカ (*Oryzias latipes*) を用いた 2 週間魚類延長毒性試験 (OECD TG204、GLP 準拠) ²⁰⁾ の結果、被験物質濃度 0.10~10 mg/L のすべての群において供試魚の死亡例、異常な症状および摂餌状況に異常は認められず、体長、体重および体長においても対照区との有意差はなかった。これにより LC₅₀ は >10 mg/L、NOEC は 10 mg/L と算出された。

表 6 SG-単層 CNT の魚類に対する毒性

試験項目	生物種	試験期間	被験物質		エンドポイント	
			濃度(mg/L)	分散剤		
魚類急性毒性 ²⁰⁾ <GLP 試験> (OECD TG203)	ヒメダカ (<i>Oryzias latipes</i>)	96 時間	10	100 mg/L HCO-40	LC _{50,96hr} (mg/L)	>10
魚類延長毒性 ²⁰⁾ <GLP 試験> (OECD TG204)	ヒメダカ (<i>Oryzias latipes</i>)	14 日間	0.10, 0.32, 1.0, 3.2, 10	100 mg/L Tween 80	LC _{50,14d} (mg/L)	>10
					NOEC _{1,14d} (mg/L)	10

B. 土壌微生物に対する影響

埼玉県農林総合研究センターから入手した土壌を用いた 28 日間土壌微生物窒素無機化試験 (OECD TG216、GLP 準拠)²¹⁾の結果、被験物質 1000 mg/dry-kg および基質(アルファルファ (*Medicago sativa*), 5 g/kg-dry soil) 添加後の硝酸生成阻害率は 1%であり、土壌中微生物の窒素無機化に影響を与えなかった。EC₅₀は>1000 mg/dry-soil と算出された。

表 7 SG-単層 CNT の土壌微生物に対する影響

試験項目	基質	試験期間 (日)	被験物質		エンドポイント ; 硝酸生成阻害	
			濃度 (mg/kg)	分散剤		
土壌微生物窒素無機化 ²¹⁾ <GLP 試験> (OECD TG216)	アルファルファ (<i>Medicago sativa</i>)	28	1000	—	EC _{50,28d} (mg/kg-dry soil)	>1000

C. 下水処理場活性汚泥に対する影響

久留米市下水処理場から採取した汚泥を用いた活性汚泥呼吸阻害試験 (OECD TG209、GLP 準拠)²²⁾の結果、被験物質 100 mg/L 濃度において溶存酸素濃度の減少は認められず、活性汚泥中微生物に対する呼吸阻害はなかった。EC₅₀は>100 mg/L と算出され、下水処理場や環境中での好氣的生分解に対してほとんど影響を与えないと考えられた。

表 8 SG-単層 CNT の下水処理場活性汚泥に対する影響

試験項目	汚泥	試験期間 (時間)	被験物質		エンドポイント ; 溶存酸素濃度阻害	
			濃度(mg/L)	分散剤		
活性汚泥呼吸阻害 ²²⁾ <GLP 試験> (OECD TG209)	久留米市下水 処理場汚泥	3	100	—	EC _{50,3hr} (mg/L)	>100

(3) ヒト健康への影響

A. 生体内運命 (体内動態)

本材料の体内動態 (ADME; 吸収・分布・代謝・排泄) に関するデータは得られていない。

B. 疫学調査および事例

本材料は、市場導入前のため、疫学調査による知見および事例に関する報告はない。

<参考データ: ナノ粒子取扱労働者の健康状態>

Liou ら (2012) は、台湾のナノ粒子工場においてナノ粒子取扱労働者 227 名 (内、CNT 従事者; 52 名、SiO₂ 従事者; 37 名、TiO₂ 従事者; 19 名、ナノ銀従事者; 15 名、ナノ樹脂従事者; 10 名、複数のナノ材料従事者; 94 名) および非取扱労働者 137 名の尿および血液検体を用いたバイオマーカー測定評価を行った。その結果、ナノ粒子取扱労働者 (取り扱うナノ粒子の種類毎による解析は報告されていない) においては、ナノマテリアルの毒性と暴露から算出されるリスクレベルの上昇に伴い、非取扱労働者に比べて抗酸化酵素 (SOD) レベルの低下、心臓血管マーカー (フィブリノーゲン、ICAM) の上昇が見られたが、肺機能、肺炎症マーカー、酸化的ストレス、脂質過酸化マーカーおよび遺伝毒性に有意差はなかった²³⁾。

C. 実験動物を用いた有害性試験

a) 呼吸器系に対する毒性

本材料を SD 系雄ラットに 0.04~2 mg/kg の用量で気管内投与した結果²⁴⁾、用量依存的な肺重量、気管支肺胞洗浄液 (BALF) 中炎症細胞数の増加、およびバイオマーカーである BALF 中蛋白量、乳酸脱水素酵素 (LDH)、インターロイキン-1β (IL-1β) の上昇が認められ、肺での炎症反応が確認された。病理組織学的検査の結果、0.04 mg/kg 投与群においては投与後 6 ヶ月まで肺胞への軽度なマクロファージ集積が認められたが、炎症細胞浸潤は投与後 3 日にのみ認められた。0.2 mg/kg 投与群においては、投与後 6 ヶ月まで肺胞および間質へのマクロファージ集積が認められ、炎症細胞浸潤は投与後 3 ヶ月まで認められた。1 および 2 mg/kg 投与群においては、マクロファージ集積および炎症細胞浸潤に加え、肺胞マクロファージの泡沫化、肺胞及び気管支肺胞上皮の肥厚、肉芽腫および異物巨細胞が投与後 6 ヶ月まで確認された。なお、いずれの投与群においても肝臓、腎臓、大脳、脾臓に病理組織学的変化はなかった。

本材料を SD 系雄ラットに 0.04 または 0.2 mg/kg の用量で週 1 回 4 週間 (計 5 回) 反復気管内投与した結果¹⁾、0.04 mg/kg 投与群では 0.2 mg/kg 単回投与群で見られた肺における炎症反応が見られ、0.2 mg/kg 投与群では 1 mg/kg 単回投与群で見られた病理学的所見が観察された。

本材料を Wistar 系雄ラットに 0.03 または 0.13 mg/m³ の気中 CNT 濃度で 4 週間 (6 時間/日、5 日/週) 全身吸入暴露し、亜急性吸入毒性試験 (OECD TG412) を行った結果²⁵⁾、いずれの暴露群においても肺の炎症反応や肉芽腫が認められず、また、他の組織 (大脳、小脳、鼻腔、精巣、肝臓、腎臓、脾臓) に病理組織学的変化も見られなかった。本試験結果から、本材料のラット 4 週間吸入暴露時の NOAEL は、0.13 mg/m³ であった。

表 9 SG-単層 CNT のラット呼吸器系に対する毒性

試験項目	動物種	投与法	投与後処理	投与量 (投与媒体)	結果
ラット単回 気管内投与 ^{1,24)}	ラット Cri:CD(SD) 雄	気管内	投与後 3 日、1週、 1.3ヶ月に 解剖	0, 0.2, 2.0 mg/kg (1%Tween8 0含有PBS 懸濁液)	<ul style="list-style-type: none"> ・肺重量増加 (0.2, 2 mg/kg 投与群) ・BALF 中炎症細胞数、蛋白量増加、LDH、IL-1β 上昇 (3ヶ月まで、0.2, 2.0 mg/kg 投与群) ・肺病理組織学的検査：肺胞および間質マコファージ集積、炎症細胞浸潤 (3ヶ月まで、0.2, 2.0 mg/kg 投与群)、肺胞マコファージ 泡沫化、肺胞及び気管支肺胞上皮の肥厚、肉芽腫および異物巨細胞 (3ヶ月まで、2.0 mg/kg 投与群) ・肝臓、腎臓、大脳、脾臓に病理組織学的変化なし (全投与群)
			投与後 3 日、1週、 1.3, 6ヶ月 に解剖	0, 0.04, 0.2, 1.0 mg/kg (1%Tween8 0含有PBS 懸濁液)	<ul style="list-style-type: none"> ・肺重量増加 (0.2, 1 mg/kg 投与群) ・BALF 中炎症細胞数、蛋白量増加、LDH、IL-1β 上昇 (6ヶ月まで、0.2, 1.0 mg/kg 投与群) ・肺病理組織学的検査：肺胞マコファージ集積、好球中等の炎症細胞浸潤 (6ヶ月まで、0.2, 1.0 mg/kg 投与群)、肺胞マコファージ 泡沫化、肺胞及び気管支肺胞上皮の肥厚、肉芽腫および異物巨細胞が投与後6ヶ月まで観察 (1.0 mg/kg 投与群) ・肝臓、腎臓、大脳、脾臓に病理組織学的変化なし (全投与群)
ラット反復 気管内投与 ¹⁾	ラット Cri:CD(SD) 雄	気管内、 週1回投 与で計5 回	最終投与後 1週、1.3 ヶ月に解剖	0, 0.04, 0.2 mg/kg \times 5 回 (1%Tween8 0含有PBS 懸濁液)	<ul style="list-style-type: none"> ・肺重量増加 (3ヶ月まで、0.2 mg/kg 投与群) ・BALF 中白血球数、好中球比率、蛋白量増加、LDH、IL-1β 上昇 (3ヶ月まで、0.04, 0.2 mg/kg 投与群) ・肺病理組織学的検査：肺胞マコファージ集積、肺胞上皮・細気管支上皮肥厚 (0.04 mg/kg 投与群)、肺胞マコファージ集積、泡沫化マコファージ出現、好球中等の炎症細胞浸潤、肉芽 (0.2 mg/kg 投与群) ・肝臓、腎臓、大脳、脾臓に病理組織学的変化なし (全投与群)
ラット亜急性 吸入毒性試験 ^{1, 25)} (OECD TG412)	ラット Cri:Wistar 雄	全身吸 入、 4週間 (1 日6時 間、週5 日)	暴露終了後 3日、1.3 ヶ月に解剖	0, 0.03, 0.13 mg/m ³ (1%Tween8 0含有PBS 懸濁液)	<ul style="list-style-type: none"> ・BALF：総細胞数、好球中数に変化なし (全投与群) ・肺組織およびBALF中HO-1遺伝子の発現量に変化なし (全投与群) ・肺病理組織学的検査：マコファージの浸潤と極めて軽微な線維増生・上皮増生 (暴露後3日、全投与群) 細気管支・肺胞上皮の増生、線維化、細網線維の増生等なし (暴露後1.3ヶ月、全投与群) ・大脳、小脳、鼻腔、精巣、肝臓、腎臓、脾臓に病理組織学的変化なし (暴露後3ヶ月、全投与群)

b) 経口投与後の毒性

本材料を経口投与した後の急性および慢性毒性に関するデータは得られていない。

<参考データ：単層 CNT>

Matsumoto ら (2012) は、単層 CNT (日機装、純度 95%以上) を SD 系雌ラットに総投与量が 50 mg/kg になるよう 1 日 4 回経口投与した結果、毒性学的所見は認められず、LD₅₀ は >50 mg/kg であったことを報告している²⁾。また、彼らが同材料を SD 系雌ラットに 0.125、1.25 および

12.5 mg/kg/日の用量で 28 日間反復経口投与した結果、いずれの性および投与量においても明確な毒性学的所見は認められず、NOAEL は 12.5 mg/kg/日であったことを報告している⁹⁾。

c) 眼および皮膚に対する刺激性

本材料 5 µg 相当を NZW 系雄ウサギに点眼し急性眼刺激性試験 (OECD TG405) を行った結果²⁶⁾、投与後 1~72 時間のすべての観察時点で刺激反応は認められなかった。

本材料 0.5 g 相当を NZW 系雄ウサギ皮膚に塗布し急性皮膚刺激性試験 (OECD TG404) を行った結果²⁶⁾、投与後 1~72 時間のすべての観察時点で刺激反応は認められなかった。

表 10 SG-単層 CNT のウサギ眼および皮膚に対する刺激性

試験項目	動物種	投与方法	投与量(投与媒体)	結果
急性眼刺激性 ²⁶⁾ (OECD TG405)	ウサギ Kbl:NZW 雄	点眼	1 mL (0.5% Olive oil 懸濁液)	投与後 1, 24, 48, 72hr の全時点で角膜混濁、虹彩炎、結膜発赤、結膜浮腫は観察されず→刺激性なし
急性皮膚刺激性 ²⁶⁾ (OECD TG404)	ウサギ Kbl:NZW 雄	ガーゼ塗布後 貼付	0.5 g (Olive oil 懸濁液)	投与後 1, 24, 48, 72hr の全時点で紅斑および浮腫は観察されず→刺激性なし

d) 感作性

本材料 0.4 g 相当を Hartley 系雄モルモット皮膚に塗布し Buehler 法による皮膚感作試験 (OECD TG406) を行った結果²⁶⁾、惹起後 1~72 時間のすべての観察時点で紅斑や浮腫は認められず、過剰免疫反応による遅延性アレルギー発症の可能性は低いと判断した。

表 11 SG-単層 CNT のモルモットに対する感作性

試験項目	動物種	投与方法	投与量(投与媒体)	結果
皮膚感作 ²⁶⁾ (OECD TG406, Buehler 法)	モルモット Slc:Hartley 雄	ガーゼ塗布後貼付、 感作: 1 日 6 時間、 週 1 回、2 週間、 惹起: 4 週目	感作: 0.4 g (Olive oil 懸濁液) 惹起: 0.2 g (白色ワセリン懸濁液)	惹起後 1, 24, 48, 72hr の全時点で紅斑および浮腫は観察されず →感作性なし

e) 生殖・発生毒性

本材料の生殖・発生毒性に関するデータは得られていない。

<参考データ>

Pietroiusti ら (2011) は、単層 CNT (Cheap Tubes Inc., p-SWCNT、o-SWCNT、uo-SWCNT) を CD1 系妊娠マウスに静脈内注射した結果、100 ng/匹以上の用量で流産および胎児奇形が発生したことを報告している²⁷⁾。また、Fujitani ら (2012) は、多層 CNT (三井物産、MWCNT-7) を ICR 系妊娠マウスに腹腔内および気管内投与した結果、それぞれ 2 mg/kg および 4 mg/kg 以上の用量で催奇形性が確認されたと報告している²⁸⁾。

f) 遺伝毒性

本材料を被験物質として細菌(サルモネラ菌、大腸菌)を用いた復帰突然変異試験 (OECD TG471)、哺乳類培養細胞(チャイニーズハムスター肺線維芽細胞)を用いた *in vivo* 染色体異常試験 (OECD TG473)、およびマウスを用いた赤血球小核試験 (OECD TG474) を実施した結果²⁹⁾、すべて陰性であった。

表 12 SG-単層 CNT の *in vitro* 遺伝毒性

試験項目	試験材料	処理条件	用量	結果
復帰突然変異 ²⁹⁾ ; エームス試験 (OECD TG471)	サルモネラ菌 (TA97, TA98, TA100, TA1535)、大腸菌 (WP2uvrA/pkM101)	プレート法、 ラット肝 S9 添加/非添加	12.5, 25, 50, 100, 200, 500 µg/plate, 0.1%CMC 懸濁液	全用量において、 S9(-) 陰性 S9(+) 陰性
<i>In vitro</i> 染色体異常 ²⁹⁾ (OECD TG473)	CHL/TU 細胞	ラット肝 S9 添加/非添加	300, 500, 1000 µg/mL, 0.1%CMC 懸濁液	全用量において、 S9mix(-), 6hr 暴露 陰性 S9mix(-), 24hr 暴露 陰性 S9mix(+), 6hr 暴露 陰性

表 13 SG-単層 CNT の *in vivo* 遺伝毒性

試験項目	動物種	投与条件	用量	結果
赤血球小核試験 ²⁹⁾ (OECD TG474)	マウス/骨髓細胞 Crlj:CD1(ICR) 雄	2回経口投与	60, 200 mg/kg, 1%Tween80 含有 PBS 懸濁液	全用量において、 小核形成なし

g) 発がん性

本材料を含め、単層 CNT を用いた長期がん原性試験（ラット 24 ヶ月反復投与試験など）に関するデータは得られていない。

D. 培養細胞を用いた有害性試験

a) ヒト II 型肺上皮細胞 A549 細胞株を用いた *in vitro* 毒性評価

本材料を細胞培地中に安定的に分散させた後、ヒト II 型肺上皮細胞 A549 細胞株に 48 時間暴露（濃度約 0.1 mg/mL）させ、細胞生存率、酸化的ストレス、細胞周期への影響を測定するとともに網羅的遺伝子発現解析、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた本材料の取り込みや細胞形態観察を行った。その結果、細胞培地中での凝集体サイズの違いによらず、有意な細胞生存率の低下やアポトーシスは認められなかった。しかしながら、細胞内活性酸素種（ROS）の上昇が、本材料の濃度依存的に確認されたことから、酸化的ストレスを誘導する可能性が示唆された。また、本材料は、細胞培地中での凝集体サイズや長さ等の違いによらず、顕著な遺伝子発現は認められなかったが、細胞内に取り込まれることを確認した³⁰⁾。

b) ラットマクロファージ NR8383 細胞株を用いた *in vitro* 毒性評価

本材料を細胞培地中に安定的に分散させた後、ラットマクロファージ NR8383 細胞株に 24 時間暴露（濃度約 0.1 mg/mL）させ、細胞生存、食食機能、酸化的ストレスを測定するとともに網羅的遺伝子発現解析、TEM を用いた本材料の取り込みや細胞形態観察を行った。その結果、本材料の濃度依存的に細胞生存率の低下が認められた。また、ROS の上昇が本材料の濃度依存的に確認されたことから、酸化的ストレスを誘導する可能性が示唆された。さらに、本材料は、細胞培地中での凝集体サイズや長さ等の違いによらず、細胞内に取り込まれることを確認した³¹⁾。

(4) 作業環境における許容暴露濃度

本材料の作業環境における許容暴露濃度は、NEDO プロジェクト「ナノ粒子特定評価手法の研究開発 (P06041)」の成果報告書である「CNT リスク評価書」¹⁾において、ラット吸入暴露試験の結果をもとに、以下のとおり提案されている。

肺の持続的な炎症をエンドポイントとして、本材料を用いたラット 4 週間吸入暴露試験で得られた NOAEL は 0.13 mg/m³であった²⁵⁾。この亜急性データを亜慢性（3 ヶ月相当）データに補正する

ための係数を2とし、ラット3ヶ月吸入暴露試験相当の無毒性量 (NOAEL_R) を 0.065 mg/m³ とした。この値を動物試験結果から作業環境におけるヒト無毒性量 (NOAEL_H) 算出式に代入し、本材料の作業環境における許容暴露濃度 (1日8時間、週5日の暴露、15年程度の作業期間を想定) を、0.03 mg/m³ と求めた。以下に算出方法の概要を記す。

$$\text{NOAEL}_H = \text{NOAEL}_R \times \frac{(t_R \times \text{day}_R)}{(t_H \times \text{day}_H)} \times \frac{Q_R \times \text{DF}_R}{Q_H \times \text{DF}_H} \times \frac{1}{\text{UF}}$$

NOAEL_H: ヒト無毒性量 (mg/m³) ; 作業環境におけるヒト許容暴露濃度 (OEL) と同じとする
 NOAEL_R: ラット3ヶ月吸入暴露試験相当の無毒性量 (mg/m³)
 t_R, t_H: ラットおよびヒト1日当たり暴露時間 (分/日)
 day_R, day_H: ラットおよびヒトの週内暴露日数 (日/週)
 Q_R, Q_H: ラットおよびヒトの1分間当たり呼吸量 (m³/分) ;
 Q_Rは、Bideら³²⁾が実験的に求めた式にラット体重 (0.3kg) を代入し 0.189×10⁻³、
 Q_Hは、ICRP³³⁾のヒト軽作業時呼吸量 0.025 (1.25L/回×20回/分) により算出
 DF_R, DF_H: ラットおよびヒトの肺へのCNT粒子沈着率; DF_R=DF_Hとする
 SA_R, SA_H: ラットおよびヒト肺胞表面積 (m²)
 UF: 不確実性係数; トキシコキネティクスに関する種間外挿の不確実性に配慮し、3とする

肺表面積は、文献によって値にばらつきがあるが、体重 (BW) と平行して動くという一般的な性質があること、ラット-ヒト肺表面積比 (SA_R/SA_H) がラット-ヒト体重比 (BW_R/BW_H) と大きく変わらないというデータがあることから、ラット体重 (BW_R) 0.3 kg、ヒト体重 (BW_H) 73 kg とし、ラット-ヒト肺表面積比 (SA_R/SA_H) をラット-ヒト体重比 (BW_R/BW_H) に置き換えた後、各パラメータ値を導入することによりヒト無毒性量 (=ヒト作業環境中許容暴露濃度) を算出している。

$$\begin{aligned} \text{NOAEL}_H &= \text{NOAEL}_R \times \frac{(t_R \times \text{day}_R)}{(t_H \times \text{day}_H)} \times \frac{Q_R}{Q_H} \times \frac{\text{DF}_R}{\text{DF}_H} \times \frac{\text{BW}_H}{\text{BW}_R} \times \frac{1}{\text{UF}} \\ &= 0.065 \times \frac{(6 \times 60 \times \frac{7}{5})}{(8 \times 60 \times \frac{7}{5})} \times \frac{0.189 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}} \times 1 \times \frac{73}{0.3} \times \frac{1}{3} \\ &= 0.029 \\ &\approx 0.03 \text{ (mg/m}^3\text{)} \end{aligned}$$

ヒトにおける許容暴露濃度は、疫学的調査から判明している場合を除き、動物実験データから得られた毒性情報をヒトに外挿し、必要に応じて不確実性係数 (補正係数または安全係数ともいう) の逆数を乗ずることにより算出される。

単層CNTのヒト作業環境中許容暴露濃度は、現時点では既述の「CNTリスク評価書」¹⁾に報告されたケースのみ提案されている。一方、多層CNTのそれは、NEDOプロジェクト¹⁾、バイエル社³⁴⁾、ナノシル社/BASF社³⁵⁾および米国国立労働安全衛生研究所 (NIOSH)³⁶⁾からそれぞれ提案されている。参考データとして、これら企業・機関から発表されている許容暴露濃度の算出方法を紹介する。

<参考1: NEDOプロジェクト (日機装社多層CNT) の許容暴露濃度算出方法>

NEDOプロジェクトは、「CNTリスク評価書」¹⁾において、日機装社多層CNT (MWCNT(N)) を

用いた吸入暴露試験の結果から、MWCNT(N)の作業環境中許容濃度を提案している。

肺の持続的な炎症をエンドポイントとして、MWCNT(N)を用いたラット4週間吸入暴露試験で得られたNOAEL_Rは0.37 mg/m³であった³⁷⁾。この値を前記のNOAEL_H算出式に当てはめ、作業環境における許容暴露濃度(1日8時間、週5日の暴露、15年程度の作業期間を想定)を、0.08 mg/m³と求めた¹⁾。ただし「CNTリスク評価書」において、MWCNT(N)のチューブ径(約44 nm)が現在市場に流通している他の多層CNTよりややや太いことから、本材料で算出された作業環境中許容暴露濃度0.03 mg/m³を多層CNTについても適用するのが望ましいだろうと考察されている¹⁾。

<参考2：バイエル社(Baytubes®)の許容暴露濃度算出方法>

バイエル社は、自社で製造・販売する多層CNT(商品名:Baytubes®)を用いた吸入暴露試験の結果から、Baytubes®の作業環境中許容暴露濃度を提案している³⁴⁾。

肺の毒性(局所性中隔肥厚)をエンドポイントとして、Baytubes®を用いたラット13週間吸入暴露試験で得られたNOAEL_Rは0.1 mg/m³であった³⁸⁾。この値と種差を考慮した補正係数(Adjustment Factor; AF: 肺胞マクロファージ量で正規化した肺保持量で補正)からBaytubes®のOEL_H(1日6時間、週5日の暴露を想定)を、0.05 mg/m³と求めた³⁴⁾。以下に算出手順の概要を記す。

$$OEL_H = NOAEL_R \times \frac{1}{AF_{\text{retained dose}}}$$

$$\begin{aligned} AF_{\text{retained dose}} &= AF_{\text{deposited dose}} \times \frac{AF_{\text{kinetics}}}{AF_{\text{AM-volume}}} \\ &= \left(\frac{Q_H}{Q_R} \times \frac{DF_H}{DF_R} \right) \times \frac{AF_{\text{kinetics}}}{\frac{AM_{\text{vol,H}}}{AM_{\text{vol,R}}}} \\ &= \left(\frac{0.14 \text{ m}^3/\text{day}/\text{kg}}{0.29 \text{ m}^3/\text{day}/\text{kg}} \times \frac{0.118}{0.057} \right) \times \frac{10}{\frac{5 \times 10^{11}}{8.7 \times 10^{10}}} \\ &\cong 1 \times \frac{10}{5.7} \cong 2 \end{aligned}$$

$$OEL_H = 0.1 \times \frac{1}{2} = 0.05 \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

- OEL_H: ヒト労働暴露限界値 (mg/m³) ; 作業環境におけるヒト許容暴露濃度と同じ
 AF_{retained dose}: ヒトラット間における肺保持量比に関する補正係数
 AF_{deposited dose}: ヒトラット間における肺沈着量比に関する補正係数
 AF_{kinetics}: ヒトラット間における肺胞中CNT消失半減期比から算出した速度論的補正係数;
 実験結果からラット肺胞からの消失半減期(t_{1/2,R})が約60日、ヒト肺胞からの消失半減期(t_{1/2,H})
 が約1年とし、半減期における残留量比を約10と仮定
 AF_{AM-volume}: ヒトラット間における肺胞マクロファージ量比に関する補正係数
 Q_R, Q_H: ラットおよびヒトの単位体重当たりの1日呼吸量 (m³/day/kg) ;
 Q_Rは、Mauderlyら³⁹⁾の報告(0.8L/分/kg)から、0.8×10³×60×10⁻³×6hr 暴露≒0.29 m³/day/kg、
 Q_Hは、ヒト就労時1日呼吸量; 10 m³、体重; 70 kgとして、10/70≒0.14 m³/day/kg
 DF_R, DF_H: ラットおよびヒトの肺へのCNT粒子沈着率; Anjulvel&Asgharim⁴⁰⁾の報告から、
 DF_R=0.057、DF_H=0.118と仮定
 AM_{vol,R}, AM_{vol,H}: ラットおよびヒト肺当たりの肺胞マクロファージ体積; Oberdorster⁴¹⁾およびKrombachら⁴²⁾
 の報告から、AM_{vol,H}=8.7×10¹⁰、AM_{vol,R}=5×10¹¹ (μm³/kg body weight)と算出
 (ラット体重; 350g、ヒト体重; 70kgと仮定)

<参考3：ナノシル社/BASF社 (Nanocyl™NC7000) の許容暴露濃度算出方法>

ナノシル社/BASF社は、自社の多層CNT（商品名：Nanocyl™NC7000）を用いた吸入暴露試験の結果⁴³⁾から、Nanocyl™NC7000の作業環境中許容暴露濃度を提案している³⁵⁾。

肺の肉芽腫性炎症をエンドポイントとして、Nanocyl™NC7000を用いたラット90日間吸入暴露試験で得られた最小毒性量 (LOAEL_R) は0.1 mg/m³であった⁴³⁾。これに不確実性係数2を勘案し、NOAEL_Rを0.05 mg/m³と推定した³⁵⁾。OEL_Hは、推定NOAEL_Rに種差を考慮した補正係数20（種間外挿による補正係数4および更なる安全係数5の積）を勘案し、0.0025 mg/m³と求めた。

<参考4：NIOSHの許容暴露濃度算出方法>

NIOSHは、既報の亜急性吸入暴露試験データを用いて、ベンチマークドーズ (BMD) 法によるアプローチから、CNTおよびカーボンナノファイバーの統一許容暴露濃度に関するドキュメントを公表している³⁶⁾。なお、我々は本ドキュメントの完全和訳版を作成し公開している⁴⁴⁾、必要に応じて参照いただきたい。

Pauluhnら³⁸⁾およびMa-Hockら⁴³⁾のラット亜急性吸入暴露試験（それぞれ上記「参考2」および「参考3」の実験結果）等で得られた用量反応データを、BMD法モデリングソフト：BMDS2.1.2を用いてフィッティングさせ、肺胞表面積の種差を考慮した補正を行うことにより、ヒト生涯労働時間の気中濃度で表したベンチマーク濃度（10%過剰リスクを生じる用量）の95%信頼下限値（BMCL；経験的にNOAELとおおむね同程度の値と考えられている）0.00019～0.0019 mg/m³を導出した。

これより、NIOSHが開発・推奨する気中計測手法「NIOSH法5040」³⁶⁾の定量限界である0.001 mg/m³（8時間加重平均（TWA））を推奨暴露限度（REL）とした。0.001 mg/m³は、生涯暴露された場合に肺に軽微な影響がでる可能性が0.5～16%と推定される値であり、NIOSHはこの濃度未満に作業環境を維持することを推奨している。

表 14 CNT作業環境における許容暴露濃度値（まとめ）*

機関・団体・企業	材料	許容暴露濃度等 (μg/m ³)	備考
NEDOプロジェクト ¹⁾	CNT <本材料>	30 (吸入性粉じん)	1日8時間、週5日、15年程度の慢性の暴露を想定した値。10年程度のうちに見直すことを前提。
米国NIOSH ³⁶⁾	CNT・CNF	1 (吸入性粉じん)	Recommended Exposure Limit (REL), TWA
欧州“ENRHES”プロジェクト ⁴⁵⁾	CNT	0.7～30	Derived No effect level (DNEL)
Bayer社 ³⁴⁾	自社多層CNT <Baytubes®>	50	Occupational Exposure Limit (OEL), TWA
Nanocyl社 ³⁵⁾	自社多層CNT <NC7000>	2.5	

*:「カーボンナノチューブの作業環境計測の手引き」⁴⁶⁾表1.1を一部改変

3. 暴露評価情報

(1) 計測法

A. エアロゾル計測器

本材料の作業環境（空气中）における飛散状況は、エアロゾル計測器を用いることで、発生作業・場所および時間を特定し、ある程度把握することができる。ただし、得られた測定値は、対象粒子である本材料とバックグラウンド粒子の合算値であることに注意する。ポータブルで比較的安価な市販の計測装置として、以下のようなものがある。

① 光散乱式粒子計数器（optical particle counter；以下、OPC）

サブミクロンからミクロンサイズの粒子の個数濃度を計測する装置で、一般的な測定可能粒子径は、0.3～10 μm である。試料空気をポンプで吸引し、空气中の粒子をレーザーによる光散乱で計測する。散乱光の強度から粒子のおよその大きさを、散乱光のカウントにより粒子の個数を計測する。

② 凝縮式粒子計数器（condensation particle counter；以下、CPC）

ナノからサブミクロンサイズの粒子の個数濃度を計測する装置で、一般的な測定可能粒子径は、0.01～1 μm である。計測の基本原理は上記 OPC と同じだが、試料空気をアルコールなどの過飽和雰囲気下に導入し、粒子にアルコールなどの蒸気を凝縮させて小さな粒子を大きく成長させることで、OPC では計測できない小さな粒子まで計測できる。ただし、粒子の大きさの情報は得られない。

③ デジタル粉じん計

粒子の質量濃度を計測する装置。測定器の原理は「光散乱方式」、「振動子方式」など数種類の原理がある。比較的小型で安価な「光散乱方式」の粉じん計は、試料空気をポンプで吸引し、レーザー照射領域を通過させ、粒子の総光散乱強度を検出する。エアロゾルの質量濃度と散乱光量がほぼ直線的に比例することを利用し、エアロゾルのおよその質量濃度を測定できる。対象粒子の厳密な質量濃度を計測するためには、フィルタによる粒子捕集との同時計測などにより、応答の換算係数をあらかじめ求めておく必要がある。

④ ブラックカーボンモニタ（アセロメータなど）

ブラックカーボンなど光吸収性粒子の質量濃度を計測する装置。ブラックカーボンが光を吸収する性質を利用し、フィルタ上に連続的に粒子を捕集しながら、そこに照射した光の減衰量を検出することにより、ブラックカーボンエアロゾルの濃度を計測する。

本材料を含む工業ナノ材料の簡便な暴露評価（エアロゾル計測）手段として、OPC（0.3～10 μm の粒子個数濃度を粒径別に計測）と CPC（0.01～1 μm の粒子総個数濃度を計測）の併用により、ナノサイズからミクロンサイズまでの広い範囲の粒子の個数濃度を計測することができる。また、デジタル粉じん計は、エアロゾルのおよその質量濃度が計測できる。しかし、これら3機種はいずれも測定対象粒子とその他の粒子との識別が困難という問題があり、バックグラウンド粒子や作業に伴い発生する他の粒子（例えば、燃焼に伴う生成粒子、モータからの発生粒子、磨耗や摩擦による生成粒子など）の影響を受ける。一方、ブラックカーボンモニタは、光吸収性粒子に対して感度をもつので、前記3機種に比べ、一般のバックグラウンド粒子の影響は小さい。しかし、燃焼プロセスで発生する煤などの光吸収性粒子の影響や散乱性エアロゾル等の干渉を受ける。いずれにおいて

も、作業現場で実際に計測する際は、作業前後（または作業なし）と作業中の比較、または作業現場（発生源近傍）と対照地点（発生源から離れた場所や屋外など）の比較（可能であれば同時計測）により、バックグラウンド濃度の寄与を考慮して、本材料の飛散に伴う濃度増加分を評価することが重要となる。

本材料は、1本の直径が約3 nmであるが、合成後の触媒基板から剥離させた粉末状態では複雑に絡み合っていることが確認されており、移し替えや攪拌・吹き込みなどにより空中に飛散した本材料は、主にサブミクロンからミクロンサイズの凝集体として検出されている（後述の「(2) 飛散性」参照）。

したがって、本材料を粉末状で取り扱う一般的なハンドリング（例えば、開封、秤量、移し替え、注ぎ込みなど）の場合は、OPCやデジタル粉じん計、ブラックカーボンモニタによるCNT凝集体の測定が有効と考えられる。

一方、本材料をより分散させた状態で取り扱うような場合には、本材料はより小さな粒子として排出する可能性がある（例えば、液中に分散させた本材料の気中への飛散、粉砕等の微粒化処理など）。そのような場合には、CPCを利用することで10 nm程度までの小さな粒子を計測することができる。ただし、クリーンルームのような環境を除けば、バックグラウンドにこのサイズ領域の粒子は多く存在するため（一般の室内環境では数千個/cm³程度のエアロゾルが存在している）、対象粒子である本材料の僅かな排出の検出は難しい場合が多い。

上記の計測器より若干高価でサイズは大きくなるが、100 nmより小さな粒子を含む粒径別の個数濃度が得られる計測器として、走査型移動度粒径測定器（Scanning Mobility Particle Sizer : SMPS）、リアルタイム粒子解析装置（Fast Mobility Particle Sizer : FMPS）、電子式低圧インパクト（Electrical Low Pressure Impactor : ELPI）などがある。また、0.5~10 μmの粒子の粒径別の個数濃度が得られる計測器としてエアロダイナミックパーティクルサイザー（Aerodynamic Particle Sizer : APS）などがある。ただし、バックグラウンド粒子の影響を受けるのは、上記装置と同様である。

B. 排出粒子の同定

前項で紹介したエアロゾル計測器を用いた気中濃度計測は、エアロゾルが発生する作業、場所および時間の特定に有効である。しかし、エアロゾル計測器で濃度上昇が見られたとしても、その排出粒子が本材料なのかどうかは必ずしも明確でない。本材料の排出の有無を確認する方法としては、フィルタ等でエアロゾルを捕集して、電子顕微鏡観察や炭素分析によって粒子を同定する方法がある。

（同定法1）電子顕微鏡観察による同定

電子顕微鏡観察のための粒子捕集方法の一例として、あらかじめ金や白金等を蒸着したポリカーボネートフィルタを使う方法がある。エアロゾル捕集後のフィルタは、切り取り、導電性両面テープ等で電子顕微鏡用の試料台に貼り付けることにより、そのまま走査型電子顕微鏡（SEM）で観察できる。後述の図8、11および13は、孔径80 nm、25 mmφのポリカーボネートフィルタおよび有効濾過面積3.8 cm²のステンレス製フィルタホルダを用いて、流量0.3~0.5 L/minで捕集した本材料の電子顕微鏡写真である。透過型電子顕微鏡（TEM）のための粒子捕集方法としては、多孔カーボンフィルムTEMグリッドに空気を通して捕集する方法などがある⁴⁶⁾。

（同定法2）炭素分析による同定

炭素分析には、いくつかの方法があるが、加熱燃焼させて、CO₂濃度（またはそれを還元したCH₄濃度）を測定する方法などが適用できる。加熱燃焼の方法や前処理により、本材料とその他の

炭素（有機炭素、炭酸塩、元素炭素）の分離識別がある程度可能である。

炭素分析の一例として、米国 NIOSH が気中の CNT の定量方法として推奨している NIOSH 5040 法がある³⁶⁾。この方法は、石英フィルタに捕集したサンプルを前処理なしにそのまま機器分析に供することができる。石英フィルタに捕集したサンプルをヘリウム雰囲気下で段階昇温させて有機炭素を蒸発分離し、続いて酸素存在下で段階昇温させて元素炭素を燃焼・気化させる。加熱により蒸発・気化した炭素成分は、触媒により CO₂ へと酸化され、さらに触媒により CH₄ へと還元された後、水素炎イオン化検出器 (FID) により検出される。本材料は、元素炭素の面分に検出される。段階昇温させているため、燃焼温度により本材料の同定が可能である。また、この方法には定量性がある。

C. 許容暴露濃度 (OEL) との比較

「CNT リスク評価書」¹⁾ によって提案された本材料の作業環境における OEL は 0.03 mg/m³ (30 μg/m³) である (2. (4) 「作業環境における許容暴露濃度」の項を参照)。この値は、肺胞まで到達しないような粗大粒子を省いた吸入性粉じん (空気力学径 4 μm の粒子 50%カット) の値として提案されている。作業環境のリスク管理を目的として、本材料の OEL と比較するために作業環境濃度 (または個人暴露濃度) を計測する場合は、以下のような方法がある。

(計測手法 a) 吸入性粉じん用のサイクロンやインパクタを用いて粗大粒子を取り除いた後のエアロゾルをテフロン繊維などの吸湿の影響を受けにくいフィルタで捕集した後、エアロゾルの質量をウルトラマイクロ天秤で秤量し、エアロゾルの質量濃度を求める。サイクロンやインパクタ、フィルタホルダ、配管は、帯電粒子の損失を防ぐために導電性のものが望ましい。この方法は、対象粒子 (本材料) 以外の粒子も合算されたエアロゾル質量濃度が算出されるため、実験室等バックグラウンド粒子の濃度が低い場合のみ有効である [参考: 一般環境の吸入性粉じん濃度は 10~50 μg/m³ 程度である]。検出限界は、エアロゾルの捕集流量や捕集時間にもよるが、一般に数十 μg/m³ 程度である。より安全側に評価するために、吸入性粉じんではなく、オープンフェイスのフィルタホルダで総粉じんを捕集してもよいかもしれない。サイクロンやインパクタを用いない場合は任意に流量を設定できるので、捕集流量を増加させることで、検出限界を下げるができる。

(計測手法 b) 吸入性粉じん用のサイクロンやインパクタを用いて粗大粒子を取り除いた後のエアロゾルを石英フィルタで捕集した後、炭素分析 [前記の B. (同定法 2) 参照] で元素炭素濃度を求める。サイクロンやインパクタ、フィルタホルダ、配管は、帯電粒子の損失を防ぐために導電性のものが望ましい。バックグラウンドの元素炭素濃度は一般環境で数 μg/m³ 程度存在する。検出限界は、エアロゾルの捕集流量や捕集時間にもよるが一般に数 μg/m³ 程度である。より安全側に評価するために、吸入性粉じんではなく、オープンフェイスのフィルタホルダで総粉じんを捕集してもよいかもしれない。サイクロンやインパクタを用いない場合は任意に流量を設定できるので、捕集流量を増加させることで、検出限界を下げるができる。

(計測手法 c) あらかじめ、上記計測手法 a または b のフィルタ捕集による計測と同時計測を行うことにより、粉じん計やブラックカーボンモニタの本材料に対する応答の換算係数を求めておき、それらの計測値から CNT の濃度を算出する。または、OPC の粒径別個数濃度データからの換算で求められる質量濃度の近似値とフィルタ捕集による質量濃度の相関を用いる。吸入性粉じん相当の濃度を得るためには、エアロゾル計測器のインレットにサイクロンやインパクタを用いることができれば、より良いかもしれない。以下に、粉じん計およびブラックカーボンモニタの応答の

換算係数を求めた試験⁴⁷⁾を参考例として示す。

参考例) 実験室において、試験管を用いた攪拌・吹き込み(後述の図9参照)により本材料を飛散させ、吸入性粉じん用のサイクロンにより粗大粒子を取り除いた後のエアロゾルについて、粉じん計やブラックカーボンモニタによる計測値を、フィルタに捕集したエアロゾルの炭素分析による値と比較した。米国アリゾナテストダスト(ISO 12103-1, Al test Dust)で校正された光散乱式粉じん計(TSI Dusttrak II 8530)および波長880nmを用いたブラックカーボンモニタ(microAeth® Model AE51)の本材料に対する応答を、図5に示す。なお、ブラックカーボンモニタは時間(フィルタへの粒子負荷量)と共に感度が減少する傾向があった⁴⁷⁾。

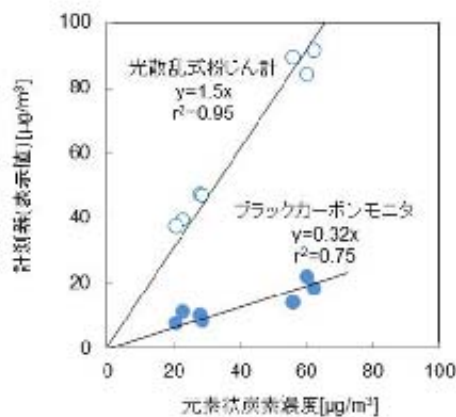


図5 エアロゾル計測装置の飛散した本材料に対する応答⁴⁷⁾

D. 対策効果の把握と日常管理

対策効果の把握や日常管理は、前記のA. に示したエアロゾル計測器を用いることが考えられる。作業環境が許容暴露濃度以下に管理されていることのモニタは、前記のC. (計測手法c) で示した本材料に対する応答の換算係数を求めた粉じん計やカーボンモニタ、またはOPCを使うことでおおよその判断が可能である。ただし、工程や作業内容が大きく変わった場合や、定期的には、前記のB. やC. (計測手法a、b) の計測を行うことが望ましいと考えられる。

(2) 飛散性

A. 粉体取扱時の飛散性の推定

a) 移し替え

本材料の秤量、小分け、注ぎ込み等作業時の飛散の例として、移し替えの模擬操作により本材料の飛散性を評価した試験⁴⁸⁾(図6参照)の結果を以下に示す。

試験は、下記i)、ii)の操作を6回繰り返した(所要時間:約1時間)。

- i) 本材料約100cm³(約1.3g)を、ステンレス製容器(小)に入れ、約30cmの高さからステンレス製容器(大)に落下させる。
- ii) ステンレス製容器(大)に集められた本材料を、ステンレス製容器(小)に注ぎ込む(大きく落下はさせない)ように移し入れる。

移し替え操作の間、ボックス内の空气中に飛散した CNT を、CPC、OPC およびデジタル粉じん計（各装置の詳細は、「(1) A. エアロゾル計測器」参照）により計測した。なお、デジタル粉じん計は、インレットに吸入性粉じん用の導電性サイクロンを取り付けることにより、吸入性粉じん相当の値を計測した。

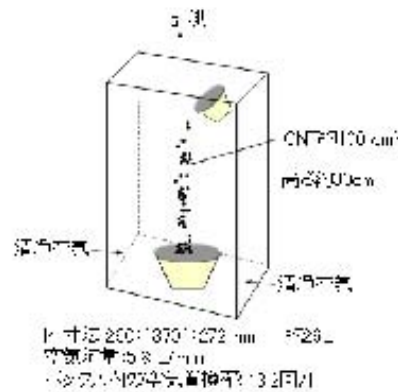


図 6 移し替えの模擬操作による飛散試験の概要⁴⁸⁾

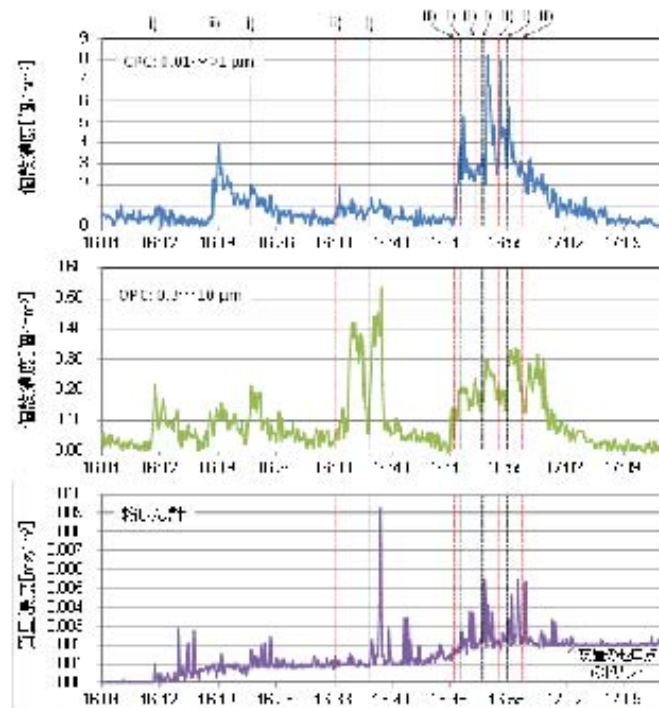


図 7 本材料の移し替えの模擬操作時の飛散粒子濃度変化（10 秒平均値）⁴⁸⁾
CPC や OPC の粒子サイズは、厳密なものではなく、およその球形相当のサイズである

得られた計測濃度の時間推移を図7に示す。CPCとOPCによる飛散粒子の個数濃度は、上記の模擬操作i)およびii)の際に僅かに増加した(CPCの値で <10 個/cm³、OPCの値で <1 個/cm³、参考：一般の室内環境に存在するエアロゾルの濃度は数千個/cm³程度)。この結果から、本材料は、かさ密度が低いため落下させても勢いよくは落ちず、ふわふわと周囲に広がりながら落ちるため、落下の衝撃に伴う粒子の飛散は比較的少ないと推察された。

粉じん計による飛散粒子の質量濃度は、 <0.01 mg/m³であった。また、前記「(1) C. (計測手法b)」の方法で算出した元素状炭素濃度は検出限界未満(<0.007 mg/m³)であり、この質量濃度は、本材料の作業環境におけるヒト許容暴露濃度値(0.03 mg/m³)より低い値であった。

「(1) B. (同定法1)」の方法により捕集したボックス内の空気中粒子のSEM観察では、CNT繊維の束からなる長いひも状の凝集体などが見られた(図8)。

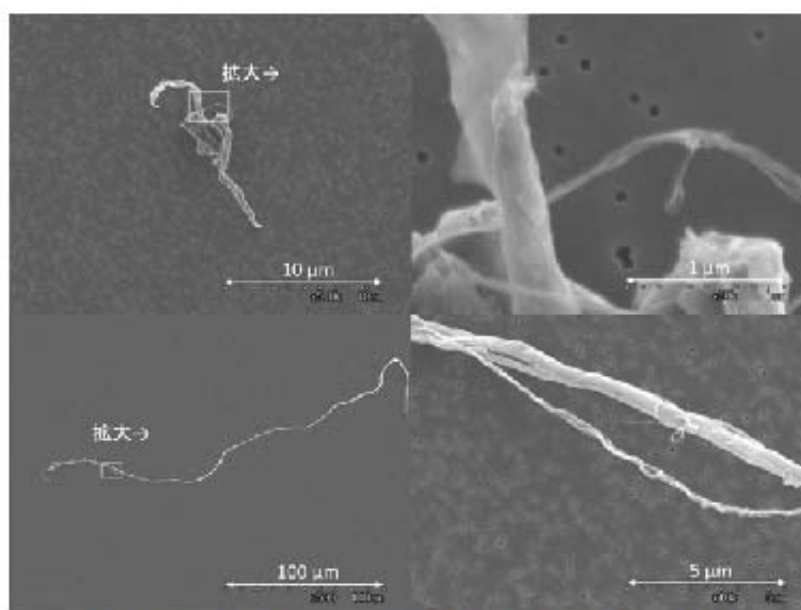


図8 移し替えの模擬操作時に飛散した本材料の形態 (SEM像)

b) 攪拌・吹き込み

本材料の飛散が起きやすい、より極端な取扱い時の例として、攪拌しながら空気を吹き込んだ際の本材料の飛散性を評価した試験の結果⁴⁸⁾を以下に示す。

図9に示す振排出試験系により、約30分間の攪拌・吹き込み試験を3回行った。飛散粒子はSMPS、OPC、APS、デジタル粉じん計により計測した。デジタル粉じん計は、インレットに吸入性粉じん用の導電性サイクロンを取り付けることにより、吸入性粉じん相当の値を計測した。

SMPS、OPC、APSによる、飛散粒子の個数濃度粒径分布を図10に示す。その結果、飛散粒子はサブミクロンサイズの割合が高かった。また、「(1) B. (同定法1)」の方法により捕集した飛散粒子のSEM観察では、サブミクロンサイズの本材料の凝集体が観察され、また、それより大きなミクロンサイズの凝集体、10 μmを超える長いひも状の束なども観察された(図11)。

粉じん計による飛散粒子の質量濃度の平均値は、0.002 mg/m³であった。また、前記「(1) C.

(計測手法b)」の方法で求めた元素炭素濃度は検出限界未満 ($<0.01 \text{ mg/m}^3$) であり、この質量濃度は、本材料の作業環境におけるヒト許容暴露濃度値 (0.03 mg/m^3) より低い値であった。

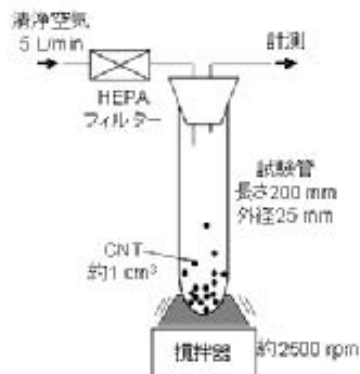


図9 攪拌・吹き込みによる飛散試験の概要⁴⁸⁾

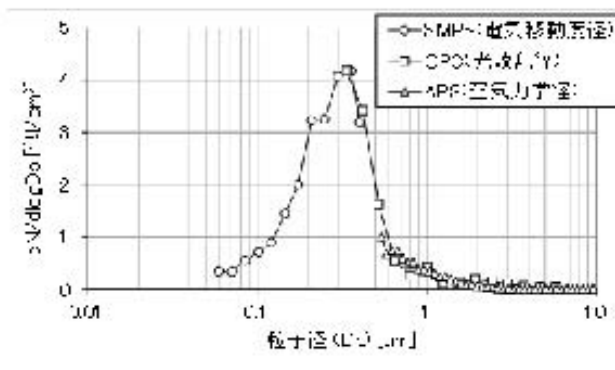


図10 本材料の攪拌・吹き込みにより飛散した粒子の個数濃度粒径分布⁴⁸⁾

粒子サイズは、それぞれの計測器の測定原理に基づく球形相当の粒径である。

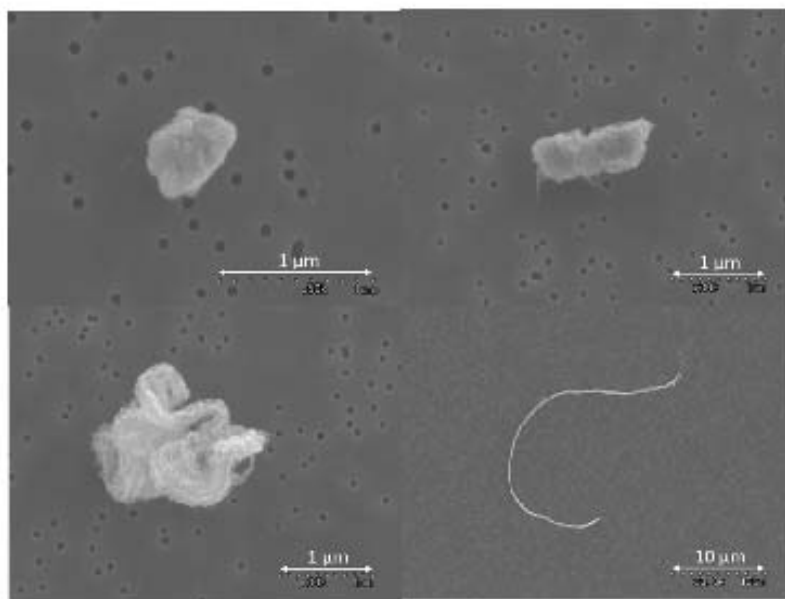


図11 攪拌・吹き込みにより飛散した本材料の形態

B. 本材料を含有する複合材料加工時の飛散性の推定

本材料を含有する複合材料の切削時における本材料の飛散を評価した試験⁴⁹⁾の結果を以下に示す。
本材料を5%含有するポリスチレン複合材を電動マイクログラインダーで切削し(図12参照)、
飛散粒子をSEMで観察した結果、本材料を含んだ状態の複合材の破片とみられるミクロンサイズ粒子が確認された(図13)。一方、基材であるポリスチレンから完全に脱離した本材料と思われる粒子は、確認されなかった。



図12 CNT複合材料の切削試験⁴⁹⁾

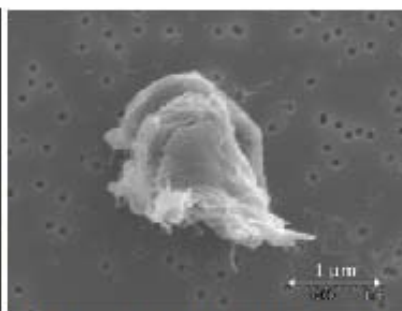


図13 CNT複合材料の切削試験で飛散した粒子(SEM像)

Ⅲ. TASCにおける自主安全管理手法の紹介<参考>

本章では、前章までに紹介した本材料の有害性および暴露評価情報を基に、当技術研究組合が行っている安全に取り扱うための手順や管理（自主安全管理手法）の実例について紹介する。

以下に紹介する内容は、完全かつ恒久的な安全が約束された管理手法として我々がユーザーに推奨するものではなく、ユーザー各位が自主安全管理を行う場合の参考例（モデルケース）として活用いただくために記したものであることをご理解いただきたい。したがって、本材料を取り扱うユーザー各位には、その使用量、使用頻度および作業環境等の実態を勘案し、ユーザー自身の管理・責任体制の下で自主安全管理法を取り決め、お取り扱いいただくことをお願いする。

1. 作業環境中許容暴露濃度の設定

我々は、本材料の作業環境におけるヒト作業環境中許容暴露濃度を、「CNT リスク評価書」¹⁾ [NEDO プロジェクト「ナノ粒子特定評価手法の研究開発 (P06041)」の成果]において提案された 0.03 mg/m^3 （1日8時間、週5日の暴露で15年程度の作業期間を想定した時限付許容暴露濃度）を採用し、当面の許容暴露濃度値に設定した。

この設定値は、ラット4週間吸入暴露試験のNOAELからヒト許容暴露濃度を算出したもので、この値以下に作業環境を維持・管理することで、肺の持続的な炎症に伴う健康被害が起こる可能性がほとんどないと提案されている濃度である。しかし今後、より適当なエンドポイントや試験成績（例えば、2年間長期反復投与発がん性試験やトキシコキネティクスに関するデータなど）が得られた場合は、見直しを行う予定である。なお、「CNT リスク評価書」¹⁾においても、この許容暴露濃度は“10年程度後の見直しを前提とした時限值である”と明記されている。

2. リスク管理

(1) 作業環境におけるリスクの判定

リスクの判定は、作業環境における実測値から算出された暴露濃度と本材料のヒト作業環境中許容暴露濃度値との比、すなわち「ハザード比 (HQ)」(下式を参照)を求めることにより行う。

$$HQ = \frac{\text{作業環境における実測値から算出された暴露濃度 (mg/m}^3\text{)}}{0.03 \text{ (mg/m}^3\text{)}}$$

上式の分子には、本書前章「Ⅱ. 3. 暴露評価情報」に記載したエアロゾル計測器を用いた方法により得られた濃度値を代入する。分母は我々がヒト作業環境中許容暴露濃度値として設定した 0.03 mg/m^3 を用いる。なお、分母は、ユーザーの判断により、本材料を取り扱う作業規模、取り得る現実的な対策技術、または任意の安全係数をさらに配慮した“ヒト許容暴露濃度目標値”を独自に設定し使用してもよい。その場合は、上式の分母をその目標値に置き換えて、HQを算出する。

(2) リスク対策と自主安全管理

作業環境測定により算出されたHQが1以下 ($HQ \leq 1$)であれば“リスクの懸念はない”と判断し、1を超えた ($HQ > 1$) 場合はその値に応じて直ちに必要な追加暴露防止対策をとっている。

具体的な対策方法として、作業工程や取扱い形態の改善・自動化、発生源の囲い込み、局所排気装置の設置、着用保護具の見直し・強化等が挙げられるが、詳細は厚生労働省労働基準局長通達「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」(基発第0331013号、平

成 21 年 3 月 31 日) を参照いただきたい。また、米国立労働安全衛生研究所 (NIOSH) から、実験室や小規模パイロット試験従事者を対象に工業ナノ材料を安全に取り扱うための一般的な方法をまとめた「General Safe Practices for Working with Engineered Nanomaterials in Research Laboratories」⁵⁰⁾ (2012 年 5 月) や、製造からその後の取り扱いの各プロセスでの作業環境における暴露管理に関する最新情報をまとめた「Current Strategies for Engineering Controls in Nanomaterial Production and Downstream Handling Processes」⁵¹⁾ (2013 年 11 月) が公開されているので、併せて参照いただきたい。

参考データとして、上記厚労省通達から抜粋した呼吸用保護具の選択基準をまとめた表を以下に示す。下表は通常の粉じん暴露に対する指定防御係数であるが、これらの保護具は、本材料を含むナノ材料についても有効であることが報告されている³⁶⁾。

表 15 呼吸用保護具の指定防護係数 (JIS T 8150:2006 付表 2 から引用)

マスクの種類		指定防御係数*	
防じんマスク (動力なし)	使い捨て式	3~10 ^b	
	取替え式 (片面形)		
	取替え式 (全面形)	4~50 ^b	
電動ファン付 呼吸用保護具	片面形	4~50	
	全面形	4~100	
	フード形	4~25	
	フェイスシールド形	4~25	
送気マスク	デマンド形	片面形	10
		全面形	50
	一定流量形デマンド形	片面形	50
		全面形	100
		フード形	25
	プレッシャデマンド形	フェイスシールド形	25
		片面形	50
全面形	1000		
送気・空気呼吸器複合式プレッシャデマンド形全面マスク		1000	
空気呼吸器	デマンド形	片面形	10
		全面形	50
	プレッシャデマンド形	全面型	5000

* : 呼吸用保護具が正常に機能している場合に期待される最低の防護係数

^b : ろ過式 (防じんマスクや電動ファン付き呼吸保護具) の防護係数は、面体等の漏れ率[Lm(%)]およびフィルタの透過率[Lf(%)]から $100/(Lm+Lf)$ によって算出

リスク管理は、作業環境をエアロゾル計測器などで定期的に測定し、 $HQ \leq 1$ が維持されていることを確認、記録することにより行っている。

「CNT リスク評価書」¹⁾ では、CNT の製造・使用現場の実測定結果についてまとめられており、特に排出・暴露が起こりやすい工程として、CNT 粉体を乾燥状態で取り扱う作業 (回収、秤量、混合、容器移し替え、袋詰め、清掃など) が挙げられている。本材料についても同様なリスクが考えられるため、これらの作業を行うときには、特に慎重に、また、十分な暴露防止措置をとっている。参考資料として、NIOSH がナノ材料を取り扱う使用者および労働者に対して健康リスクを最小限に抑えるために講じるべき対策を提案している³⁶⁾ ので、下表に示す。

表 16 使用者および労働者が講じるべき対策 (NIOSH CIB 65³⁶⁾ 「勧告」内容を要約)

対象者	講ずるべき対策
使用者 (雇用主)	<ul style="list-style-type: none"> ・作業現場での暴露の危険性を継続して評価する。 ・労働者が CNT (複合材料も含む) に換する過程や作業を特定し、その特性を明らかにする。 ・可能であれば、より有害性の低い代替材料に変更する。それが出来ない場合は、まず工学的管理により労働者暴露を最小限に抑える対策を講じる。 ・工学的管理・性能評価等に関する基準と手順を作成し、暴露管理 (例えば排気システムなど) の使用やチェック方法について作業者に訓練させる。 ・作業環境の気中濃度を定期的に評価し、管理手法が適切に機能していることおよび許容暴露濃度未満に維持されていることを確認する。 ・有害性および暴露評価手法についてリサーチを継続し、適切な保護具 (保護衣、手袋、マスク等) を選択する。 ・CNT 発生源と業務について作業教育を行い、最小限の暴露で済むための適切な管理法、作業慣行、保護具の使用法について作業者訓練を行う。 ・手洗い設備を設け、食事前・喫煙前・作業場から離れる際には必ず手洗することを作業者に促す。 ・作業区域外への二次汚染防止のため、シャワー室、更衣室および作業服以外の着衣を収納するための別の施設を設置する。 ・黒色の CNT による汚れを発見しやすくするため、手袋・実験衣・作業台表面は明るい色にする。 ・こぼれた CNT の清掃法や表面汚染の除去を行う手順を作成し、実施させる。 ・使用する CNT の健康リスクやリスク管理に関する情報は、必要に応じてラベルや SDS (安全性データシート) に反映させる。
労働者 (作業員)	<ul style="list-style-type: none"> ・作業に関連する潜在的リスクから自身を守るための訓練を上可に依頼する。 ・CNT を空气中に放出させない、かつ皮膚に接触しないための暴露管理装置および作業慣行を学び実践する。 ・保護具をいつ、どのように着用するかを理解する。 ・粉末状の CNT など、フリーな状態での使用をできるだけ避ける。 ・CNT の状態 (粉末または液中懸濁) にかかわらず、可能な限り密閉容器に保管する。 ・清掃は、HEPA フィルタ付掃除機または覆らせたもので拭き取る方法で行う (乾いた状態で掃き掃除やエアホースを用いてはならない)。作業シフトが終了する毎に作業区域を清掃する。 ・CNT 取扱現場で、飲食および飲食物の保管をしてはならない。 ・毎日の就業後、シャワーを浴びる、清潔な服に着替えることにより、作業区域外への汚染を予防する。

3. 自主安全管理のための有害性評価および暴露評価手法の提案

本書はこれまで産総研/TASCで製造し提供する SG-単層 CNT の情報を記載してきた。CNT が、従来の材料とは異なる新たな物理的・化学的性質を持つ革新的素材であると期待される理由に、用途に応じてわずかに物理的・化学的的特性 (直径、平均長、純度、欠陥状態、表面修飾など) を変化させることにより機械特性・熱特性・電気特性を最適化できる点が挙げられる。翻って、最適化された CNT は、元の SG-単層 CNT と物理的・化学的的特性が異なるならば、その安全性が元の CNT と必ずしも同一とは限らない。すなわち、これは用途に応じて最適化された個々の CNT に対する安全性は、事業者自らが確認する必要があることを意味する。

そこで我々は、事業者が CNT を安全に取り扱うための自主安全管理方法を策定するための一助として、簡易で迅速な有害性評価手法に関する「カーボンナノチューブの安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験に関する手順」(以下、「安全性試験手順書」)³²⁾ および、作業環境計測を実施する際の気中 CNT 計測手法とその実例を紹介した「カーボンナノチュ

ープの作業環境計測の手引き」（以下、「作業環境計測手引き」）⁴⁶⁾を作成し、2013年10月にこれらを公開した。以下にその概要を紹介する。

(1) 安全性試験手順書⁵²⁾

培養細胞を用いた *in vitro* 試験は、CNT を細胞培養用液体培地（以下、培地）に添加して評価する必要があるが、CNT は、培地中で凝集・凝塊を形成しやすく、細胞に直接沈降することで有害性を過大評価しがちである。したがって、被験材料である CNT を均一かつ安定に分散させる技術が重要となる。しかし、分散剤として汎用される界面活性剤は、それ自身が細胞毒性を持つ場合が多い。我々は、CNT の液中分散に優れかつ細胞毒性のほとんどないウシ血清アルブミン (BSA) を分散剤として選択し、超音波照射を併用することで CNT を安定に分散させる簡易な調製方法を開発し、本法を用いて *in vitro* 有害性評価を実施した。

安全性試験手順書は、主に、①CNT を安定かつ均一に分散させる調製方法（試験原液および試験培地の調製法）、②適切な計測技術による CNT の特性評価方法（試験原液および培地中 CNT の粒子径や濃度評価法など）、③吸入暴露による呼吸器への健康影響を想定した培養細胞を用いた *in vitro* 試験方法、から成る（図 14 参照）。また各項目の末尾に、本材料を用いた具体的な実施例である附属書を添付している。なお、安全性試験手順書は、現段階では呼吸器への影響を細胞レベルで評価するための手法を主に解説したものであるため、本手順書に準拠して得られた試験結果が対象 CNT の安全性全てを保証するものではないことに注意いただきたい。



図 14 安全性試験手順書⁵²⁾の概要
(安全性試験手順書⁵²⁾より、図 11 を抜粋)

(2) 作業環境計測手引き⁴⁶⁾

我々は、空气中に飛散した CNT の定量方法として、大気中エアロゾル粒子の有機炭素および元素炭素の分析で用いられる加熱・燃焼に基づく炭素分析法を選択し、その有効性を確認するとともに燃焼条件の変更等により、本法が各種 CNT の定量に使用可能であることを確認した。また、CNT の簡易計測方法の開発に着手し、小型エアロゾル計測器であるブラックカーボンモニタおよび光散乱式粉じん計について、その有効性を評価し、個々の CNT に対する応答係数を算出した。さらに、電子顕微鏡観察に供する CNT の捕集方法として、ポリカーボネートフィルタ等の有効性

を評価し、実際に CNT の捕集および電子顕微鏡観察が可能であることを確認した。

作業環境計測手引きは、空气中に飛散する CNT の計測方法として、①エアロゾル計測器、②炭素分析などによる定量分析、③電子顕微鏡観察に関するそれぞれの詳細方法、長所・短所および有用性をまとめたものである。さらに、現実的な空中 CNT 濃度の計測および管理方法の一例として、年に数回の炭素分析による正確・高感度定量と小型・簡易なエアロゾル計測器によるリアルタイム・簡易定量での日常管理を提案している（図 15 参照）。また、具体的な計測事例を参考例として掲載している。

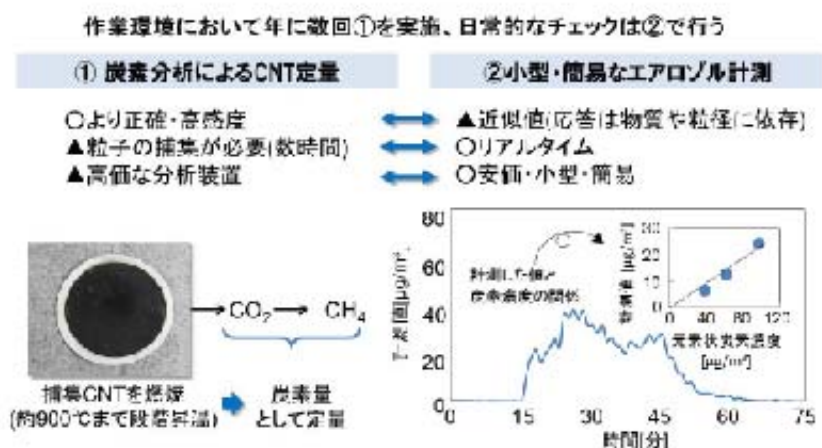


図 15 作業環境における CNT 濃度の現実的な管理方法
(作業環境計測手引き⁴⁶⁾より、図2を抜粋)

4. 国際標準化への対応

日本国内における CNT 等ナノ材料に関する法規制やガイドラインは未だ十分に整備されていないが、海外では代表的な国際機関または各国の行政機関において様々な活動や展開が見られている。したがって、海外における規制や自主管理の動向をタイムリーに把握するとともに、我々が取得したデータや開発した手法を積極的に国際機関に発信しそれを国際標準に結び付ける活動を行うことが極めて重要である。前者の取り組みとして、工業ナノ材料全般に関する欧米の行政機関や国際標準化機構 (ISO)、経済協力開発機構 (OECD) 等の国際機関の動向や重要案件を解説する「NanoSafety ウェブサイト (<http://www.nanosafety.jp>)」を立ち上げ、併せてそれらの速報を発信する twitter (@Nanosafety) を開設している。後者の取り組みを以下に紹介するが、ISO ナノテクノロジー専門委員会 (ISO/TC229) に対する我が国の取り組みを紹介した成書⁵³⁾が2013年1月に刊行されているので、併せて参照いただきたい。

(1) 経済協力開発機構 (OECD) に対する取り組み

OECD の環境健康安全 (EHS) プログラムの中で、工業ナノ材料作業部会 (WPMN) が2013年3月まで実施した工業ナノ材料安全性試験スポンサーシッププログラムでは、対象とされた13の代表的工業ナノ材料のうち、日本国政府は米国政府と共同で単層 CNT、多層 CNT およびフラーレンについてスポンサーを務めた。本材料は、単層 CNT のうち、全59項目にわたる試験データを

収集する「主要材料；principal material」に指定された。前章「II. 2. 有害性情報」に記載したデータを含め、本材料の安全性データは、日本国政府を通じて OECD に提供されている。

また、WPMN が実施するナノ毒性学における動物試験代替法開発の一環として、工業ナノ材料を用いた細胞毒性試験方法の国際試験所間比較プロジェクトに産総研が参加しており、TASC が開発した分散調製手法により調製した本材料をイヌ腎臓尿管上皮細胞由来 MDCK 細胞株によるコロニー形成能試験の供試ナノ材料の一つとして提供した。2014 年 5 月に開催される試験所間比較プロジェクトの総括を行う最終会合の後、同年 6 月の WPMN 会合で結果報告され、WPMN は、行政利用の可能性や更なる取り組みの必要性について議論する予定である。

(2) 国際標準化機構 (ISO) に対する取り組み

ISO ナノテクノロジー専門委員会 (ISO/TC229) の健康安全環境に関する作業グループ (WG3) では、日本主導の技術仕様書 ISO/TS 19337「インピトロで評価するナノ物体が引き起こす毒性を検証するためのナノ懸濁液の特性評価」の作成作業が進行している。これは、TASC における CNT を対象とした培養細胞試験による有害性評価手法の開発を通じて蓄積した知見を踏まえて、新規事業提案したものである。

一方、ISO/TC229 の計量計測に関する共同作業グループ (JWG2) で作業し、2012 年 11 月 1 日付けで発行された技術仕様書 ISO/TS 12025「エアロゾルの生成によって粉体から放出されるナノ物体の定量方法」⁵⁴⁾の附属書 C では、産総研/TASC でデータを蓄積してきた簡易飛散性評価手法 (Dustiness—Vortex Shaker 法) の成果が参照されており、この技術仕様書の 3 年後の改訂においても TASC の研究成果を踏まえた技術的貢献が期待できる。

さらに、この ISO/TC229 の作業内容は、OECD/WPMN にも伝えられ、OECD が 2012 年 12 月 18 日付けで公開した ENV/JM/MONO(2012)40「工業ナノ材料の安全性試験のための試料調製・用量測定ガイダンス」(工業ナノ材料の安全シリーズ第 36 番)の V 章 A 節「物理化学特性」の A.1.12「ダスティネス」で産総研/TASC でデータを蓄積してきた簡易飛散性評価手法の成果が参照されている。

参考文献

- 1) 中西準子編 (2011) ナノ材料リスク評価書-カーボンナノチューブ (CNT) -, 最終報告書版: 2011.8.17、NEDO プロジェクト (P06041) 「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」
- 2) International Organization for Standardization (2012). Technical Report ISO/TR13329 Nanomaterials – Preparation of Material Safety Data Sheet (MSDS). First edition.
- 3) 環境省ナノ材料環境影響評価基礎調査検討会 (2009). 工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン
- 4) Donaldson K, Murphy FA, Duffin R, Poland CA (2010). Asbestos, carbon nanotubes and the pleural mesothelium: a review of the hypothesis regarding the role of long fibre retention in the parietal pleura, inflammation and mesothelioma. *Part.Fibre.Toxicol.* 7:5.
- 5) Murphy FA1, Poland CA, Duffin R, Al-Jamal KT, Ali-Boucetta H, Nunes A, Byrne F, Prina-Mello A, Volkov Y, Li S, Mather SJ, Bianco A, Prato M, Macnee W, Wallace WA, Kostarelos K, Donaldson K (2011). Length-dependent retention of carbon nanotubes in the pleural space of mice initiates sustained inflammation and progressive fibrosis on the parietal pleura. *Am. J. Pathol.* 178(6):2587-2600.
- 6) Nagai H, Okazaki Y, Chew SH, Misawa N, Yamashita Y, Akatsuka S, Ishihara T, Yamashita K, Yoshikawa Y, Yasui H, Jiang L, Ohara H, Takahashi T, Ichihara G, Kostarelos K, Miyata Y, Shinohara H, Toyokuni S (2011). Diameter and rigidity of multiwalled carbon nanotubes are critical factors in mesothelial injury and carcinogenesis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 108(49):E1330-1338.
- 7) Nagai H, Toyokuni S (2012). Differences and similarities between carbon nanotubes and asbestos fibers during mesothelial carcinogenesis: Shedding light on fiber entry mechanism. *Cancer Sci.* 103(8):1378-1390.
- 8) Finnish Institute of Occupational Health (2013). Evaluation of the health effects of carbon nanotubes. <http://www.tsr.fi/c/document_library/get_file?folderId=13109&name=DLFE-9367.pdf>
- 9) Matsumoto M, Serizawa H, Sunaga M, Kato H, Takahashi M, Hirata-Koizumi M, Ono A, Kamata E, Hirose A. (2012). No toxicological effects on acute and repeated oral gavage doses of single-wall or multi-wall carbon nanotube in rats. *J.Toxicol.Sci.* 37(3): 463-474.
- 10) Hata K, Futaba DN, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S (2004), Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 306(5700):1362-1364.
- 11) 一般社団法人日本粉体工業技術協会編 (2012). ナノ粒子安全性ハンドブック リスク管理とばく露防止対策、日刊工業新聞社.
- 12) TASC 未発表試験データ (2011). (試験番号 15652) .
- 13) 産総研未発表試験データ (2011) (試験番号 15607) .
- 14) TASC 未発表試験データ (2011). (試験番号 15653) .
- 15) TASC 未発表試験データ (2011). (試験番号 45707) .
- 16) 産総研未発表試験データ (2011) (試験番号 95405) .
- 17) 産総研未発表試験データ (2011) (試験番号 95406) .
- 18) TASC 未発表試験データ (2011). (試験番号 A110431) .
- 19) 産総研未発表試験データ (2011) (試験番号 95407) .
- 20) TASC 未発表試験データ (2011) (試験番号 A110430) .
- 21) TASC 未発表試験データ (2011) (試験番号 A110432) .
- 22) 産総研未発表試験データ (2011) (試験番号 95404) .
- 23) Liou SH, Tsou TC, Wang SL, Li LA, Chiang HC, Li WF, Lin PP, Lai CH, Lee HL, Lin MH, Hsu JH, Chen CR,

- Shih TS, Liao HY, Chung UT (2012). Epidemiological study of health hazards among workers handling engineered nanomaterials. *J.Nanopart.Res.* 14(8):878-892.
- 24) Kobayashi N, Naya M, Mizuno K, Yamamoto K, Ema M, Nakanishi J (2011). Pulmonary and systemic responses of highly pure and well-dispersed single-wall carbon nanotubes after intratracheal instillation in rats. *Inhal Toxicol.* 23(13):814-828.
- 25) Morimoto Y, Hirohashi M, Kobayashi N, Ogami A, Horie M, Oyabu T, Myojo T, Hashiba M, Mizuguchi Y, Kambara T, Lee BW, Kuroda E, Shimada M, Wang WN, Mizuno K, Yamamoto K, Fujita K, Nakanishi J. (2012). Pulmonary toxicity of well-dispersed single-wall carbon nanotubes after inhalation. *Nanotoxicology.* 6(7):766-775.
- 26) Ema M, Matsuda A, Kobayashi N, Naya M, Nakanishi J (2011). Evaluation of dermal and eye irritation and skin sensitization due to carbon nanotubes *Regul.Toxicol. Pharmacol.*61(3):276-281.
- 27) Pietronusti A, Massimiani M, Fenoglio I, Colonna M, Valentini F, Palleschi G, Camaioni A, Magrini A, Siracusa G, Bergamaschi A, Sgambato A, Campagnolo L. (2011). Low doses of pristine and oxidized single-wall carbon nanotubes affect mammalian embryonic development. *ACS Nano* 5(6): 4624-4633.
- 28) Fujitani T, Ohyama K, Hirase A, Nishimura T, Nakae D, Ogata A (2012). Teratogenicity of multi-wall carbon nanotube (MWCNT) in ICR mice. *J.Toxicol.Sci.* 37(1): 81-89
- 29) Naya M, Kobayashi N, Mizuno K, Matsumoto K, Ema M, Nakanishi J (2011). Evaluation of the genotoxic potential of single-wall carbon nanotubes by using a battery of in vitro and in vivo genotoxicity assays. *Regul.Toxicol. Pharmacol.*61(2):192-198.
- 30) Fujita K, Fukuda M, Endoh S, Kato H, Maru J, Nakamura A, Uchino K, Shinohara N, Obara S, Nagano R, Horie M, Kinugasa S, Hashimoto H, Kishimoto A. (2013). Physical properties of SWCNTs in cell culture and their dispersal due to alveolar epithelial cell response. *Toxicology Mechanisms and Methods.* 23(8): 598-609.
- 31) TASC 未発表試験データ (発表準備中)
- 32) Bide RW, Armour SJ, Yee E (2000). Allometric respiration/body mass data for animals to be used for estimates of inhalation toxicity to young adult humans. *J.Appl Toxicol.* 20:273-290.
- 33) ICRP(1994). Human respiratory tract model for radiological protection. In: Smith H, ed. *Annals of the ICRP.* Tarrytown, New York: International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication No.66.
- 34) Pauluhn J (2010). Multi-walled carbon nanotubes (Baytubes): approach for derivation of occupational exposure limit. *Regul.Toxicol. Pharmacol.*57(1):78-89.
- 35) Luiz F (2009). Responsible Care and Nanomaterials -Case Study Nanocyl, European Responsible Care Conference. Prague, 21-23rd Oct. 2009.
<http://www.cefic.org/Documents/ResponsibleCare/04_Nanocyl.pdf>
- 36) NIOSH (2013). NIOSH Current Intelligence Bulletin 65: Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers. April 2013.
- 37) Morimoto Y, Hirohashi M, Ogami A, Oyabu T, Myojo T, Todoroki M, Yamamoto M, Hashiba M, Mizuguchi Y, Lee BW, Kuroda E, Shimada M, Wang WN, Yamamoto K, Fujita K, Endoh S, Uchida K, Kobayashi N, Mizuno K, Inada M, Tao H, Nakazato T, Nakanishi J, Tanaka I.(2012). Pulmonary toxicity of well-dispersed multi-wall carbon nanotubes following inhalation and intratracheal instillation. *Nanotoxicology* 6(6):587-599.
- 38) Pauluhn J (2010). Subchronic 13-week inhalation exposure of rats to multiwalled carbon nanotubes: toxic effects are determined by density of agglomerate structures, not fibrillar structures. *Toxicol. Sci* 113(1): 226-242.

- 39) Mauderly, J.L (1986). Respiration of F344 rats in nose-only inhalation exposure tubes. *J. Appl. Toxicol.* 6(1):25-30.
- 40) Anjilvel S, Asgharian B (1995). A multiple-path model of particle deposition in the rat lung. *Fundam. Appl. Toxicol.* 28(1):41-50.
- 41) Oberdörster G.(1995). Lung particle overload: Implications for occupational exposures to particles. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 27(1):123-135.
- 42) Krombach F, Münzing S, Allmeling A M, Gerlach JT, Behr J, Dörger M.(1997). Cell size of alveolar macrophages: an interspecies comparison. *Environ. Health Perspect.* 105 (Suppl. 5):1261-1263.
- 43) Ma-Hock L, Treumann S, Strauss V, Brill S, Luiz F, Mertler M, Wiench K, Gamer AO, van Ravenzwaay B, Landsiedel R. (2009). Inhalation toxicity of multiwall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months. *Toxicol. Sci.* 112(2): 468-481.
- 44) 最新情報広報 65: カーボンナノチューブとカーボンナノファイバーへの職業暴露
< https://staff.aist.go.jp/kishimoto-atsuo/NIOSH-CIB65_text_JPN_.pdf >
- 45) Engineered Nanoparticles: Review of Health and Environmental Safety (ENRHES) Project Final Report. (2010) <http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/whats-new/enrhres-final-report>.
- 46) 技術研究組合 TASC、産総研安全科学研究部門 (2013) カーボンナノチューブの作業環境計測の手引き、NEDO プロジェクト (P10024) 「低炭素化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」.
< http://www.aist-riss.jp/main/modules/product/nano_tasc.html >
- 47) Hashimoto N, Ogura I, Kotake M, Kishimoto A, Honda K (2013). Evaluating the capabilities of portable black carbon monitors and photometers for measuring airborne carbon nanotubes. *J. Nanopart. Res.* 15: 2033.
- 48) Ogura I, Kotake M, Hashimoto N, Gotoh K, Kishimoto A (2013). Release characteristics of single-wall carbon nanotubes during manufacturing and handling. *J. Phys.: Conf. Ser.* 429: 012057.
- 49) Ogura I, Kotake M, Shigeta M, Uejima M, Saito K, Hashimoto N, Kishimoto A (2013). Potential release of carbon nanotubes from their composites during grinding. *J. Phys.: Conf. Ser.* 429: 012049.
- 50) NIOSH (2012). General Safe Practices for Working with Engineered Nanomaterials in Research Laboratories. DHHS(NIOSH) Publication No.2012-147. May 2012.
- 51) NIOSH (2013). Current Strategies for Engineering Controls in Nanomaterial Production and Downstream Handling Processes. DHHS (NIOSH) Publication No. 2014-102. Nov. 2013.
- 52) 技術研究組合 TASC、産総研安全科学研究部門 (2013) カーボンナノチューブの安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験に関する手順、NEDO プロジェクト (P10024) 「低炭素化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」.
< http://www.aist-riss.jp/main/modules/product/nano_tasc.html >
- 53) 小野晃監修 (2013) 最新ナノテクノロジーの国際標準化 市場展開から規制動向まで、一般財団法人日本規格協会
- 54) International Organization for Standardization (2012). Technical Specification ISO/TS 12025 "Nanomaterials – Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols". First edition.

略語表

略語	原義	和訳または用語解説
ADME	Absorption, Distribution, Metabolism & Excretion	体内動態 (吸収・分布・代謝・排泄の総称)
APS	Aerodynamic Particle Sizer	エアロダイナミックパーティクルサイザ
BALF	Bronchoalveolar Lavage Fluid	気管支肺胞洗浄液
BCF	Bioconcentration Factor	生物濃縮係数
BET	Brunauer-Emmett-Teller Theory	ブルナウアー・エマー・テラー理論 (吸着等温式による粒子比表面積測定法)
BMD	Benchmark dose	ベンチマーク用量
BMCL	Benchmark dose lower confidence limit	BMD の安全側の信頼限界値 (毒性発現頻度に対する信頼上限曲線における用量の統計的な検出下限値; 経験的に NOAEL に近い値をとるといわれる)
BOD	Biochemical Oxygen Demand	生物化学的酸素消費量
BSA	Bovine serum albumin	ウシ血清アルブミン
BW	Body Weight	体重
CAS No.	Chemical Abstracts Service Number	米国化学会が運営する化学物質登録システムから付与される化学物質固有の識別番号
CNT	Carbon Nanotube	カーボンナノチューブ
CPC	Condensation Particle Counter	凝縮式粒子計数器
CVD	Chemical Vapor Deposition	化学気相成長
DOC	Dissolved Organic Carbon	溶存有機炭素量
EHS	Environment, Health and safety	環境健康安全
GLP	Good Laboratory Practice	優良試験所基準
EC ₅₀	50% Effect Concentration	50%影響濃度
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor	電子式低圧インパクト
FID	Flame ionization detector	水素炎イオン化検出器
FMPS	Fast Mobility Particle Sizer	リアルタイム粒子解析装置
HCO-40	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	ポリオキシエチレン(40)硬化ヒマシ油
HEPA	High Efficiency Particulate Air (filter)	高性能エア (フィルタ)
HO-1	Heme Oxiganase 1	ヘムオキシゲナーゼ 1
HQ	Hazard Quotient	ハザード比
ICAM	Intercellular adhesion molecule	細胞接着分子
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	誘導結合プラズマ質量分析装置
ICRP	International Commission on Radiological Protection	国際放射線防護委員会
IL-1 β	Interleukin-1 beta	インターロイキン-1 β
in vitro	—	“試験管内で”を意味するラテン語。(ヒトや動物から採取した細胞や組織を用いて、生体内と同様な環境を人工的に構築し、薬物等の反応を検出する試験のこと)
in vivo	—	“生体内で”を意味するラテン語。(ヒトや実験動物に直接薬物等を投与し、生体内や細胞内での反応を検出する試験のこと)

ISO	International Organization for Standardization	国際標準化機構
ISO/TC229	ISO/Technical Committee 229 -Nanotechnologies	ISO に設置されたナノテクノロジーの国際標準を議論するための第 229 番専門委員会
LC ₅₀	50% Lethal Concentration	半数致死濃度
LD ₅₀	50% Lethal Dose	半数致死量
LDH	Lactase Dehydrogenase	乳酸脱水素酵素
Lm	Leak rate of the face piece	面体等の漏れ率
Lf	Penetration efficiency of filter	フィルタ透過率
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level	最小毒性量
MITI	Ministry of International Trade and Industry	通商産業省。2001 年からは経済産業省 (METI)
MWCNT	Multi Wall Carbon Nano Tube	多層カーボンナノチューブ
NEDO	New Energy and Industrial Technology Development Organization	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health	米国国立労働安全衛生研究所
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level	無毒性量
NOEC	No Observed Effect Concentration	無影響濃度
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development	経済協力開発機構
OEL	Occupational Exposure Limit	許容暴露濃度
OPC	Optical Particle Counter	光散乱式粒子計数器
REL	Recommended Exposure Limit	推奨暴露限度
ROS	Reactive Oxygen Species	活性酸素種
S9	Supernatant of liver homogenates after centrifuged at 9000×g	肝ホモジネートの遠心分離 (9000×g) 上清成分
SA	Surface Area of lung	肺表面積
SDS	Safety Data Sheet	安全性データシート [製品安全性データシート ; MSDS (Material Safety Data Sheet) ともいう]
SEM	Scanning Electron Microscope	走査型電子顕微鏡
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer	走査型移動度粒径測定器
SG	Super Growth	スーパーグロース
SOD	Superoxide dismutase	スーパーオキシドディスムターゼ (活性酸素を除去する抗酸化酵素のひとつ)
TASC	Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes	技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構
TEM	Transmission Electron Microscope	透過型電子顕微鏡
TG	Test Guideline	試験ガイドライン
TGA	Thermo Gravimetry Analyzer	熱重量測定
TWA	Time weighted average	時間加重平均
WPMN	Working Party on Manufactured Nanomaterials	OECD の化学品委員会の下に設置された工業ナノ材料作業部会

スーパーグロス単層カーボンナノチューブ（SG-単層CNT）
安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介

初版	2012年12月28日
第2版	2014年6月30日

技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）
〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1
（独）産業技術総合研究所つくば中央第5事業所内

<お問い合わせ>

Email: tasc3-ml@aist.go.jp

本書は、SG-単層CNTの取扱いにおける労働安全衛生および環境保全に関するデータを収載し、当技術研究組合で取り組んでいるリスク管理：自主安全管理手法の実施例を紹介したものです。本報告書の複製・転載・引用、および記載内容に関する意見・要望は、当技術研究組合までお問い合わせください。なお、お問い合わせの際には、本書表紙右上部に記載の「配布No.」を必ずご連絡ください。

本書は、（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）受託研究「低炭素社会を実現する革新的なカーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」（P10024）による研究成果です。

(4) eDIPS単層CNTのケーススタディ報告書の作成と公開

「SG単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（初版）」のCNTに共通する記述を利用し、これにeDIPS独自のデータを加えることにより、「eDIPS単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（初版）」図2.1.2-5を作成した。その後、SG単層CNTのケーススタディ報告書と同様に最新情報を加えて改訂した第二版を作成し、公開した。構成及び内容は「SG単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介」と同様で、SG特有のデータや情報をeDIPSのそれらに置き換えたものである。

	<p>目次 本書について1 目次2</p> <p>I. 総論（概要）4 1. 序論：ナノ材料の安全性に関する見解4 2. 有害性4 3. 暴露7</p> <p>II. 各論（総論に関する詳細説明およびデータ）9 1. 基本的情報9 (1) 製造方法、特長および用途9 (2) 一般情報9 (3) 物理化学的性状10 (4) 法規制、ガイドライン等10 2. 有害性情報11 (1) 環境中運命11 A. 大気中での安定性11 B. 水中での安定性11 a) 非生物的分解性11 b) 生分解性11 c) 生物濃縮性11 (2) 環境中の生物への影響12 A. 水生生物に対する影響12 a) 藻類に対する毒性12 b) 無脊椎動物に対する毒性12 c) 魚類に対する毒性12 B. 土壌微生物に対する影響13 C. 下水処理場活性汚泥に対する影響13 (3) ヒト健康への影響14 A. 生体内運命（体内動態）14 B. 疫学調査および事例14 C. 実験動物に対する毒性14 a) 呼吸器系に対する毒性14 b) 経口投与後の毒性16 c) 刺激性および腐食性16 d) 感作性16 e) 生殖・発生毒性17</p>	<p>a) ヒトII型肺上皮細胞A549細胞株を用いたin vitro毒性評価18 b) ラットマクロファージNR6383細胞株を用いたin vitro毒性評価18 (4) 作業環境における許容暴露濃度18</p> <p>3. 暴露評価情報22 (1) 計測法22 A. エアロゾル計測器22 B. 排出粒子の同定23 C. 許容暴露濃度との比較24 D. 対策効果の把握と日常管理25 (2) 飛散性25 A. 粉体取扱時の飛散性の推定25 a) 押し替え25 b) 攪拌・吹き込み26 B. 本材料を含有する複合材料加工時の飛散性の推定27</p> <p>III. TASCにおける自主安全管理手法の紹介 28 1. 作業環境中許容暴露濃度の設定28 2. リスク管理28 (1) 作業環境におけるリスクの判定28 (2) リスク対策と自主安全管理28 3. 国際標準化への対応29 (1) 経済協力開発機構（OECD）に対する取り組み30 (2) 国際標準化機構（ISO）に対する取り組み30</p> <p>参考文献31 略語表34</p>
--	---	---

図2.1.2-5 eDIPSケーススタディ報告書

「eDIPS単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（初版）」の表紙及び目次

SG単層CNTおよびeDIPS単層CNTの新ケーススタディ報告書は、CNTサンプルを提供した企業および助成事業先に配布した。配布先からは必要とする安全に関するデータや、実際のプロセス上の懸念点について情報収集し、研究にフィードバックした。このことにより、最終目標を達成した。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

最終目標：2.1.1.1 および 2.1.1.2 で確立した自主安全性評価手法に基づき、CNT等
ナノ材料生産事業者の自主安全管理手法（一般手法）を確立する。具体的な
ナノ材料に適用した安全性管理に関する事例（ケーススタディ）報告書を作成する。

研究成果：

- 1) 文献調査を行い、解析によって得られた知見をもとに、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。さらに、CNT等ナノ材料以外の化学物質に対する既報の手法も参考にして、CNT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を設定した。
- 2) 上記管理項目に基づき、NEDOプロジェクトおよび研究開発項目②-1-1で得られた細胞 (*in vitro*) 有害性試験データおよび暴露試験データ、さらに国内外の学会発表や学術誌に掲載された最新の知見を加え、本プロジェクトの実証プラントで製造されたSG単層CNTに関するケーススタディ報告書「ナノ材料自主安全管理のための手引き—SG単層CNT（初版）」を作成し、助成事業先等へ提供した。さらに、事業者からのニーズを反映させ、“TASCで実施している①作業環境中許容暴露濃度の設定、②リスク管理および③国際標準化への対応”を加筆したケーススタディ報告書改訂版「SG単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（初版）」およびCNT等ナノ材料の有害性情報を更新した「SG単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（第二版）」、また「eDIPS単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（初版）」および「eDIPS単層CNT安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介（第二版）」を作成した。
上記ケーススタディ報告書は、CNTサンプルを提供した企業および助成事業先に配布した。

達成度：達成

（まとめ）

炭素系ナノ材料の有害性に関する文献調査をもとに、動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の簡易評価手法の開発戦略を立案し、2.1.1.1で設定した自主安全管理評価のために必要な試験項目や試験系を選択する上で必要な背景データの提供を行った。また、SG単層CNT及びeDIPS単層CNTをモデル化合物として、MSDSの追加情報として顧客に配布するケーススタディ報告書を作成し公開した。

（今後の展開）

SG単層CNTをモデル化合物として2.1.1.1 および 2.1.1.2 で確立された有害性評価

手法および暴露評価手法をもとに、CNT等ナノ材料生産事業者の自主安全評価ならびに自主安全管理手法の一般化に取り組み、それを普及させる。具体的には以下に取り組む。

(1) SG単層CNTおよびeDIPS単層CNTのケーススタディ報告書について、研究開発項目②-1-1で新たに得られたデータや文献調査等で得られた最新の知見を反映させ、年1回のペースで改訂する。(2) TASCで開発する新規ナノ材料に関するケーススタディ報告書の作成と公開。(3) SG単層CNTで得られた有害性評価手法および暴露評価手法を他の新規ナノ材料に適用するために、研究開発項目②-1-1内で密接連携し、情報または必要なデータを取得し、CNT等ナノ材料の自主管理手法を一般化する。

2. 2 研究開発項目②-3-1「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

2. 2. 1「単層CNTの形状制御技術の開発」

2. 2. 1. 1「実用化にむけてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 直径範囲 1.0~2.3nm において 0.1nm 刻みでの精密制御合成技術を開発
- (2) ラマンスペクトルのG-bandとD-bandの強度比(G/D) 200 以上を達成
- (3) eDIPS法で単層CNT収率約 2.1g/h (従来の3倍以上) で8時間以上連続合成達成
- (4) eDIPS法で単層CNT系の連続巻取り回収(180m/h)に成功
- (5) eDIPS法CNTが多層CNT・SG法CNT等と比較して極めて導電性が高いことを実証
- (6) 直径 1.3nm までのeDIPS法CNTにおいて直径が細くなるごとに導電性が向上する傾向を確認
- (7) 他の単層CNTと比較しeDIPS法CNTの透明導電用途における優位性を実証
- (8) 長さ1 μ m以下(信頼度80%)達成、長さが長い程導電性が向上する傾向を確認
- (9) eDIPS法で2層CNTを選択的に合成する反応条件を開発
- (10) CNT透明導電膜としての性能が最も高かった直径 1.3nm の単層CNTの形状制御合成技術を確立し、従来よりも一桁高い合成スループット達成

また以上の成果を生かして、本研究テーマでは他のグループに多数サンプル提供を行うことによりプロジェクト内のシナジー効果を発揮することに努め、さらに外部へのサンプルワークとして多数のサンプル提供を行った。

2) 研究開発成果

(1) 【直径範囲 1.0~2.3nm において 0.1nm 刻みでの精密制御合成技術を開発】

平成22年度に導入した「多機能連続単層CNT合成・直接加工システム装置」を用いて様々な反応条件(炭素源濃度、触媒および助触媒の濃度)でeDIPS法による単層CNTの合成実験を行い、単層CNTの直径制御性について検討した。液状芳香族系炭化水素を第1炭素源として、それに触媒と助触媒の前駆体である鉄含有化合物と硫黄化合物を加えた原料液を反応器に供給すると同時に、第2炭素源としてガス状炭化水素を添加させ、主に水素雰囲気ガス中 1200°Cにて合成反応を行なった。合成された単層CNTは透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、レーザーラマン分光法、および光吸収スペクトル法を用いて評価した。

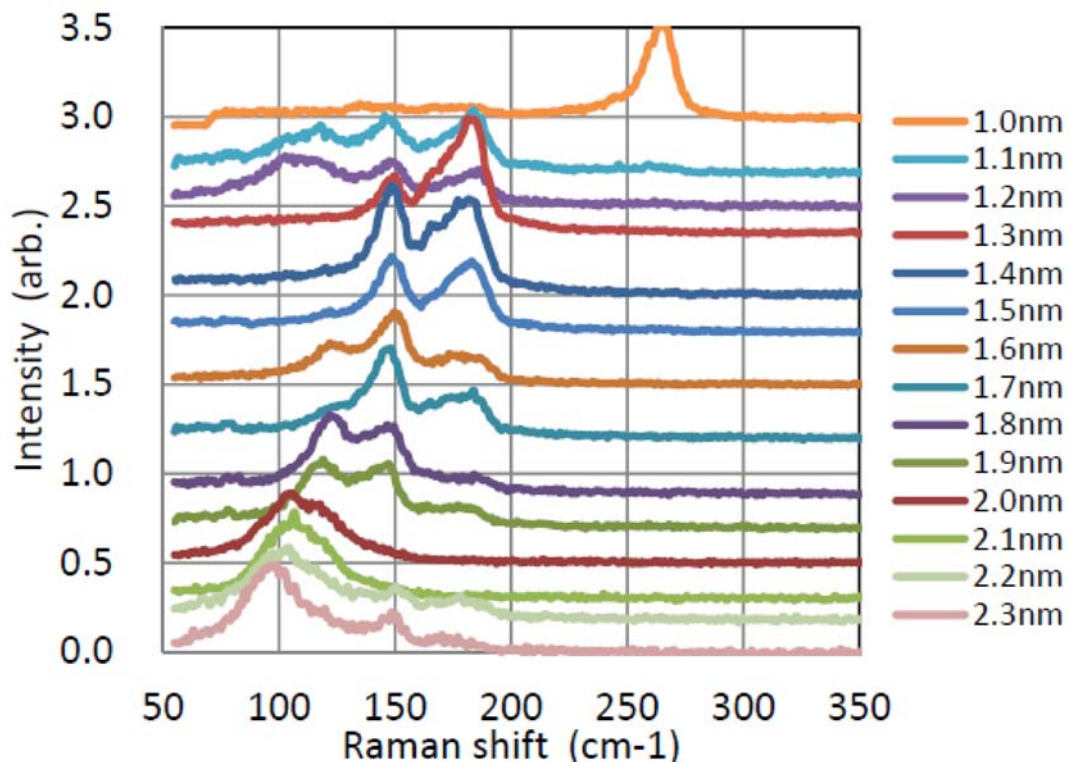


図 2.2.1.1-1 各種単層CNTのラマン分光スペクトルにおけるRBMピーク

e DIPS法を用いて各種条件下で合成された単層CNTのラマンスペクトルのRBMピークを図 2.2.1.1-1 に示す。いずれの場合もRBMピークが観測され、単層CNTが合成されていることを示唆している。ガス状炭化水素添加量が少ない場合は主に 100cm^{-1} 付近に 1 本のRBMピークが観察され、対応する単層CNTの直径は、式 $d(\text{nm})=248/\omega$ (d は直径で、 ω はRBMのラマンシフト) で求めたところ、 2.5nm と見積もられた。ガス状炭化水素添加量を増加すると2本のRBMピークが 150 と 180cm^{-1} 付近に観察され、しかも 180cm^{-1} 付近のピーク強度は 150cm^{-1} のピークに対して強度が増す傾向が見てとれる。この2本のRBMピークは、上式よりそれぞれ直径 1.67nm と 1.36nm に対応する。一方、 1000°C で合成された単層CNTは 260cm^{-1} 付近に 1 本のRBMピークのみが観察され、その直径は約 1.0nm に対応する。

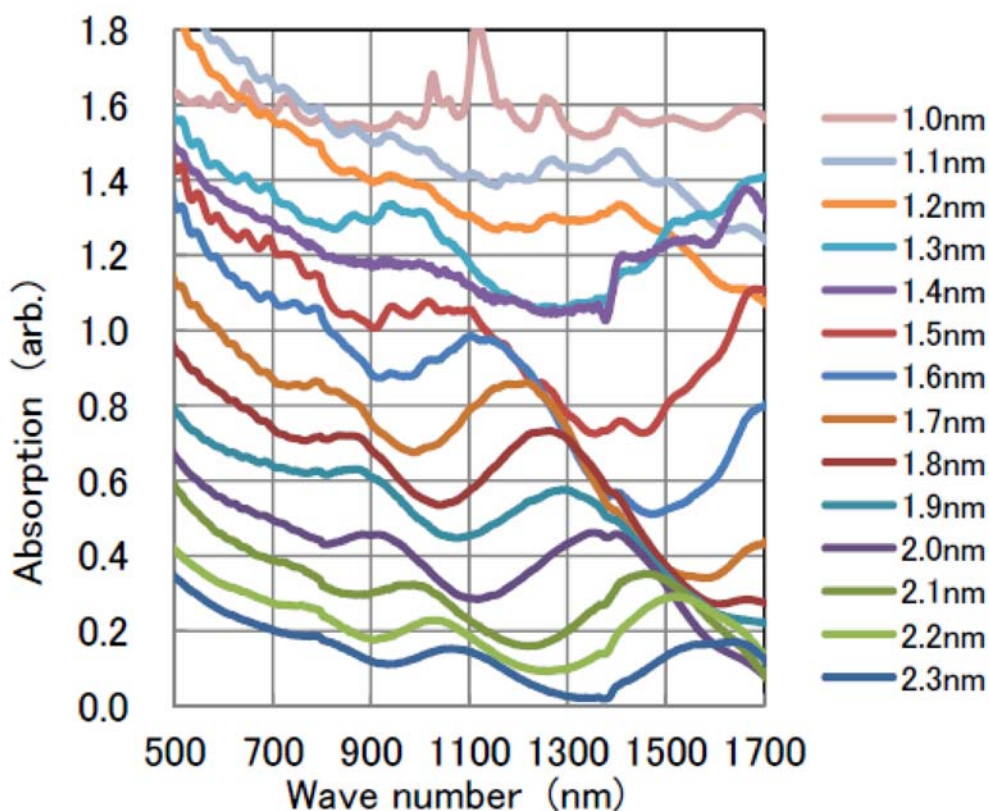


図 2.2.1.1-2 異なる直径の単層CNTの光吸収スペクトル

各種単層CNTの光吸収スペクトルを図 2.2.1.1-2 に示す。これらのスペクトルのS 2 2 およびS 1 1 吸収から単層CNTの平均直径を求めた結果、助触媒として適切な環状硫黄化合物を使用した場合、直径 2.2~2.3nm の太い単層CNTが容易に合成された。環状硫黄化合物の場合、ガス状炭化水素の添加量を変えることによって単層CNTの直径を 2.1nm から 1.5nm に 0.1nm 刻みで精密に制御することができた。また非環状硫黄化合物を用いた場合、より細かい単層CNT (1.3~1.1nm) を合成することができた。なお直径 1.0nm の単層CNTを合成するには助触媒だけでなく合成温度を 1000°Cに引き下げる必要があることも知見として得られた。なお、直径分布標準偏差 (σ) に関して、直径 1.0nm の単層CNTの光吸収スペクトルからおよそ 0.2~0.3nm 程度であることが示唆された。

以上のように、eDIPS法において各種合成条件を最適化させることによって、合成段階で単層CNTの直径を 2.3~1.0nm にわたり 0.1nm 刻みの精度で制御することを達成した。

(2) 【ラマンスペクトルのG-bandとG-bandの強度比 (G/D) 200 以上を達成】

図 2.2.1.1-3 に 1590 cm^{-1} 付近にあるG-bandと 1350 cm^{-1} 付近にあるD-bandを含むラマン分光スペクトルの例を示す。これらのスペクトルからG/D比を求めたところ、

直径 1.0nm以外の各種単層CNTはいずれも 150~210 の間にあり、高い結晶性を有することが分かった。一方、1000°Cで合成された直径 1.0nmの単層CNTはG/D比が 25 と低かった。これは細い単層CNTの構造的に欠陥が導入されやすいことを示唆している。

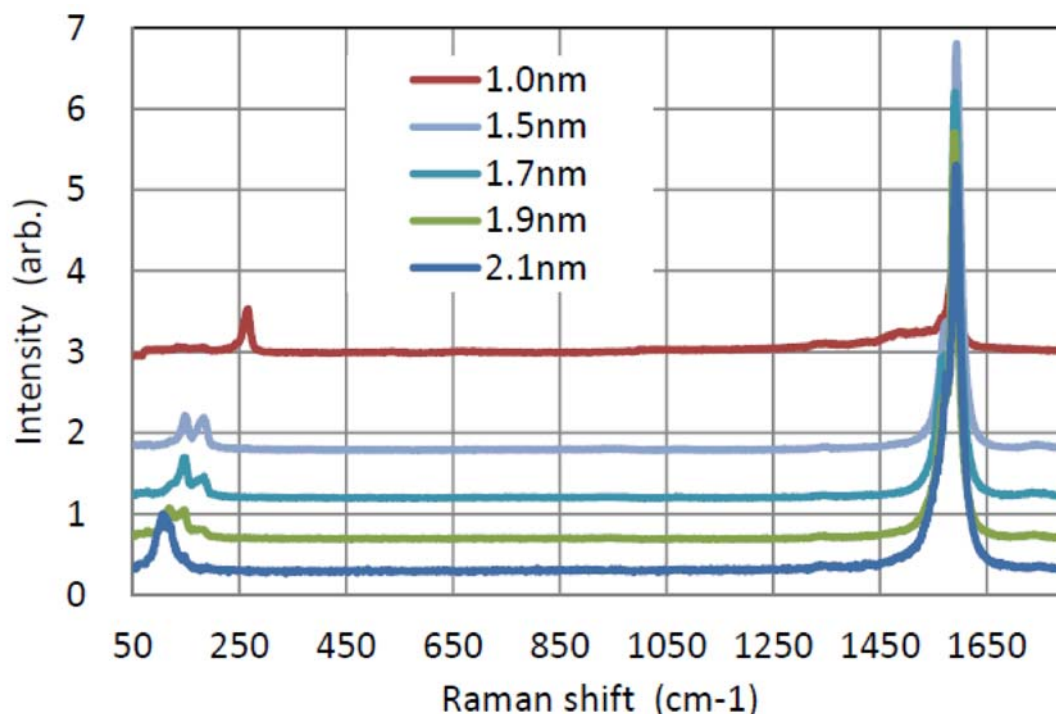


図 2.2.1.1-3 各種単層CNTのラマン分光スペクトル。1350cm⁻¹にあるD band はほとんど観察されず高結晶であることがわかる。

(3) 【eDIPS法で単層CNT収率約 2.1g/h (従来の3倍以上)で8時間以上連続合成達成】

単層CNTの実用化にあたり大型化による量産化技術の開発によって単層CNTの大量供給体制の確立と、大量合成によるコストの削減を図る必要がある。平成23年度よりeDIPS法による単層CNTの連続合成技術の検討を行った。具体的には、従来用いた小さい内径の反応管の代わりに内径2倍程度の反応管を用いて単層CNTの合成実験を行い、スケールアップにおける課題を抽出するとともにその対策を図った。

スケールアップ時にまず問題となったのは、反応管入口付近で起こる熱およびガスの対流である。従来の小さい反応管の場合、触媒前駆体である鉄含有化合物を含む原料液はノズルによって小さな液体微粒子に噴霧されたあと、電気炉入口付近で鉄含有化合物の熱分解で鉄微粒子が形成され、炭素源ガスおよびキャリアガスと共に反応管に入り、そこで単層CNTが合成される。しかしスケールアップした場合、当初は熱とガスの対流が顕著に起こり、鉄微粒子を含む原料ガスは上に押し戻された。その結果、大部分の触媒微粒子は反応器内に入れないためCNT生成に寄与できず、結果としてCNT収率は従来の結果

(0.4g/h) から想定した値 (1g/h) より大幅に低くなっていた (0.2g/h)。

本研究ではこの対流の影響を抑えるべく様々な対策を検討した。試行錯誤の結果、ガスの対流が大分抑えられ、原料ガスはほぼ反応器内に入ることができ、平成23年度には単層CNTの収率は約1g/h (従来反応器の場合と同じ炭素収率) に達し、4時間連続運転を達成した。平成24年度にも引き続きCNTの大量合成を目指して反応器入口の構造を検討した結果、反応器上部入口における対流はさらに有効に抑えられCNTを効率的に合成することが可能になった。平成26年度はさらに装置構造の改良と反応条件の探索を図った結果、最終的にはCNTの収率を2.1g/hに向上させることができた。

eDIPS法CNTを実用化させるためには1週間~1ヶ月という長時間の連続回収技術の確立は急務である。そのために複数個の回収容器を設置して各容器を順番に切り換えて使用することは一つの有効な方法ではないかと考えた。そこで本研究では、上記のような反応器上部の構造改良に加えて図2.2.1.1-4に示す連続回収装置を試作した。

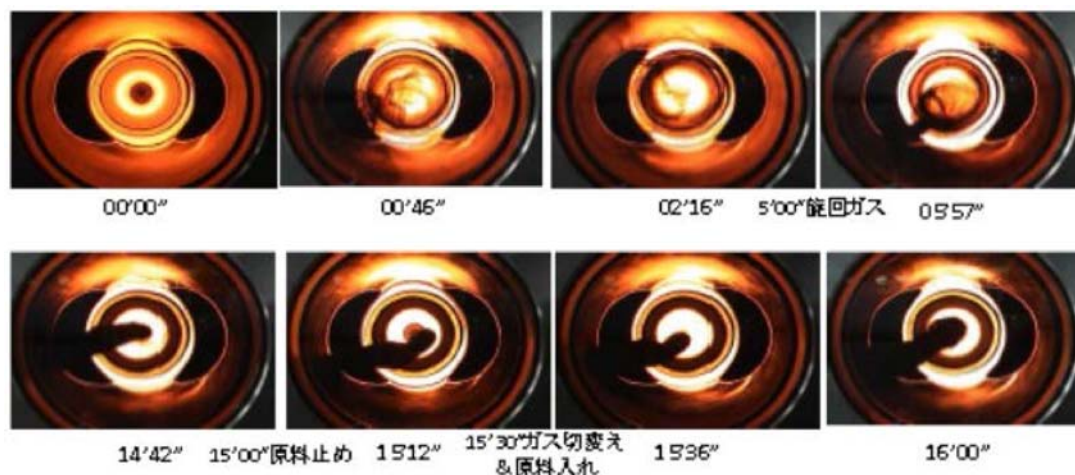


図 2.2.1.1-4 試作した装置による連続回収実験の様子

本連続回収装置の特徴は、2つの回収容器を有していることと、各容器にCNTを捕集するフィルターを備えており、フィルターの面積をできる限り最大にしてある点である。平成25年度に本連続回収装置を用いて連続合成装置における連続回収試験を行った。

CNT回収試験において、片方の回収容器が使用される際はもう片方が待機状態になる。CNT合成が始まると、CNTは反応管からキャリアガスとともに使用される回収容器に導かれる。しかしながら、キャリアガスの流れを一つの回収容器から別の回収容器に切り換えても繋がったCNTは切り換わることができず、反応管下部にたまる状態になった。

そこで反応管下部に旋回ガスを加えることにしてみた。その結果、連続CNT糸が得られ、旋回ガスの使用により反応管出口におけるCNTの付着を抑えることにより連続して合成されたCNTを回収容器に捕集して、回収容器の切り替えなしで8時間の連続合成・回収を実証した。

(4) 【eDIPS法で単層CNT系の連続巻取り回収(180m/h)に成功】

CNT単体が持つ高い機械強度や電気伝導率などの特性をマクロスコピックな構造体においても発揮させることがCNTを利用した材料を設計、作製する際に大きな課題となっている。物質の形状はその機能と密接に関連しており、成型加工の方法と発揮される性能との相関を検討していくことは新たな材料を作製する上で重要な要素の一つである。過去の不織布や多孔質体の作製に見られるように、CNTを直接加工する技術はナノ構造体の組織化に伴う物性の発現機構の探究や生産性の向上において重要な意味を持つ。

そこで本研究ではCNTの連続的かつ直接的な紡糸技術の確立を目指して研究を行った。作製されたCNT細線を導線として用いることでCNTの持つ優れた電気的特性を生かした微細・軽量かつ柔軟なデバイスの開発が期待できる。

eDIPS法により合成された高い結晶性を持ち、高度に形状が制御されたCNTを連続的かつ直接紡糸するため、糸送りを行うためのローラーを有する反応容器を作製した(図2.2.1.1-5(a))。この反応容器の使用によって、合成されたCNTを凝縮浴槽に直接的に導入し収縮させたのち、浴槽外において乾燥、巻取り回収することに成功した(図2.2.1.1-5(b))。本研究により一時間に180mの連続的なCNT系の巻取り回収に成功した。SEM観察によって、作製されたCNT系内ではCNTの部分的な配向が認められることが分かったが、全体としては比較的ランダムな構造を有していた(図2.2.1.1-5(c))。CNT系の電気伝導度は内部のCNT同士の接点、接面量と密接な関係があると考えられるため、圧縮成型することにより密度の向上を図った。プレス機による圧縮によって、幅およそ100 μ m、厚さおよそ6 μ mの均一な直方体型で密度が1.5g/cm³程度の非常に高密度な糸が得られた。この圧縮した糸の体積抵抗率を四端子法により評価した結果、 6×10^{-6} [Ω m]であった。これは過去に湿式紡糸により作製されたCNT系と比較してトップクラスの導電性である。

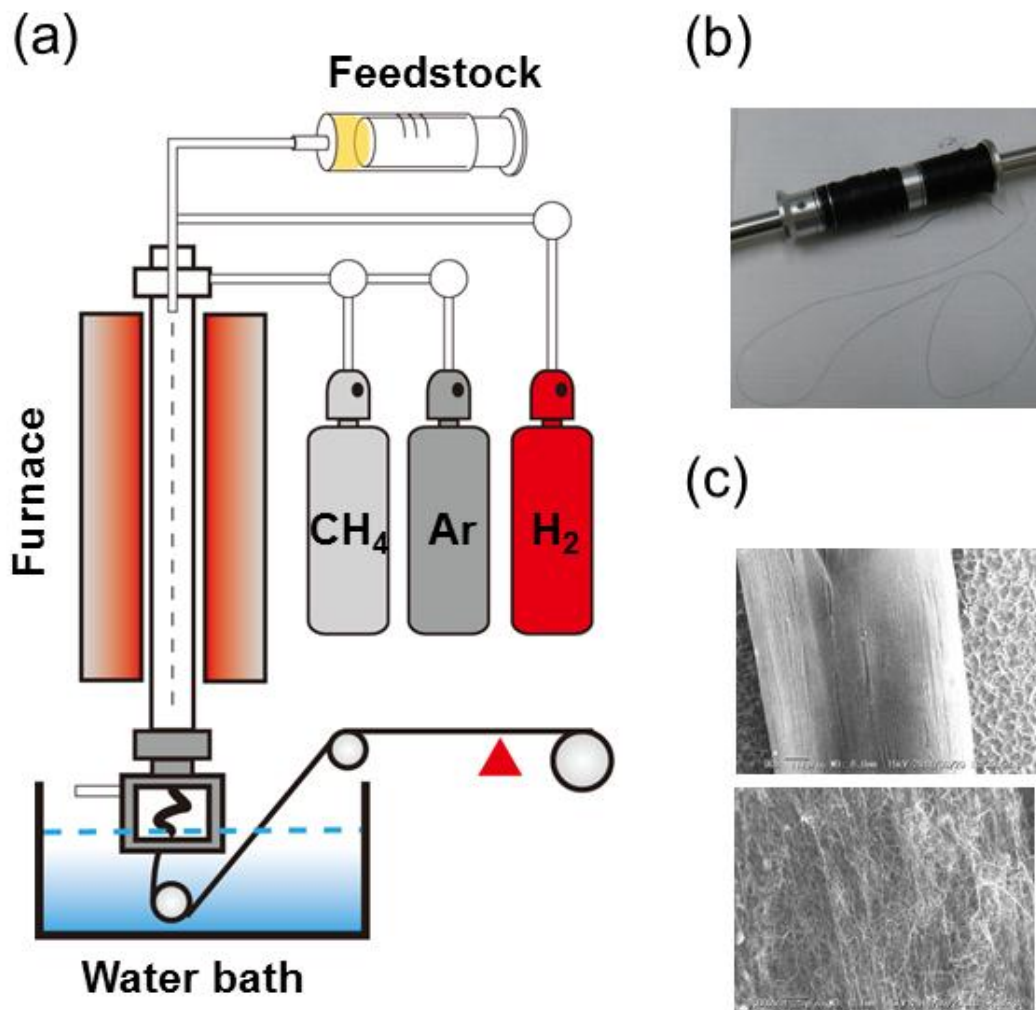


図 2.2.1.1-5 (a) CNT 直接紡糸装置。合成した CNT を直接水浴内で収縮させ、乾燥後巻き取り回収する湿式紡糸法を採用。(b) CNT 原糸。(c) CNT 原糸の SEM 像。部分的に配向した CNT が見られる。

(5) 【eDIPS 法 CNT が多層 CNT・スーパーグロース法 CNT 等と比較して極めて導電性が高いことを実証】

(6) 【直径 1.3nm までの eDIPS 法 CNT において直径が細くなるごとに導電性が向上する傾向を確認】

透明導電膜用途に適する CNT 選定のための評価方法として、図 2.2.1.1-6 に示す方法にて、体積抵抗率を測定することによって、各種 CNT の導電性を比較した。約 20mL のエタノール中で 10~20mg の CNT を超音波ホモジナイザーによって懸濁後、フィルター濾過した。その後、120°C で約 5 時間乾燥、室温で一晩静置した後、CNT バルク膜をフィルターから剥離し、4 端子法 (ロレスター GP MCP-T610) により表面抵抗値を測定し

た。CNTバルク膜の厚み、面積と重さを測定後、CNTバルク膜の体積抵抗値を算出した。結果を図 2.2.1.1-7、図 2.2.1.1-8 に示す。

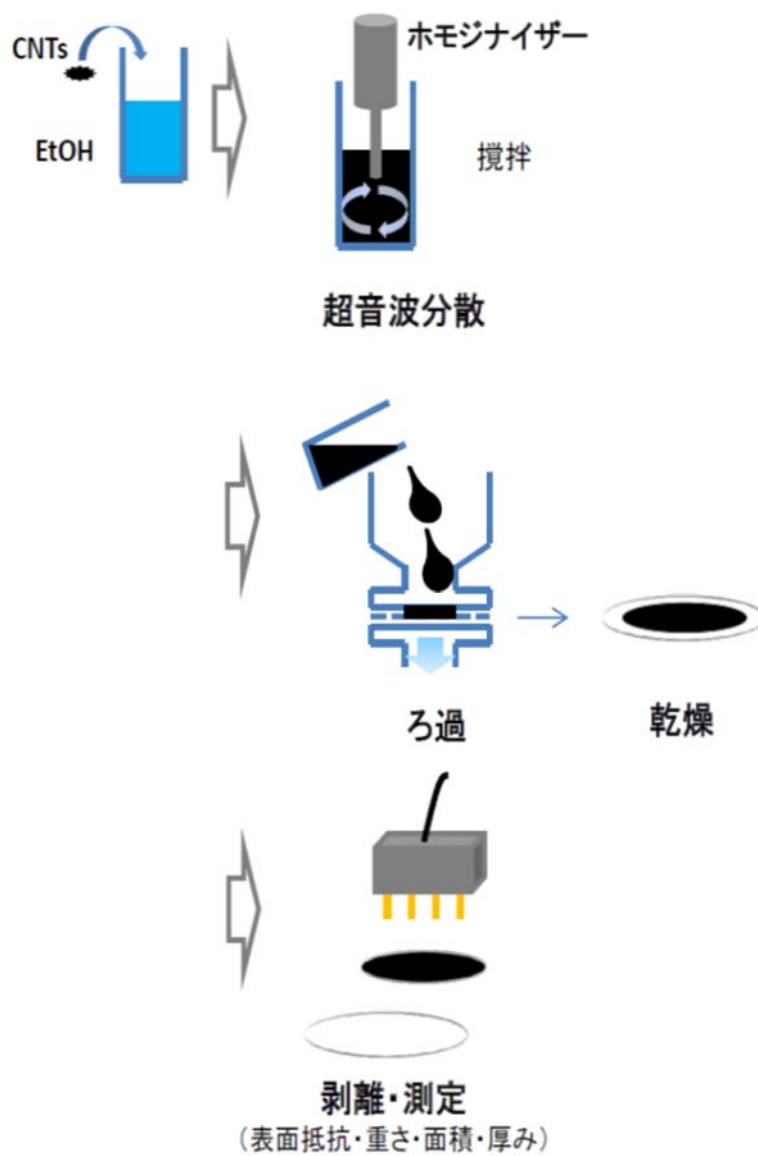
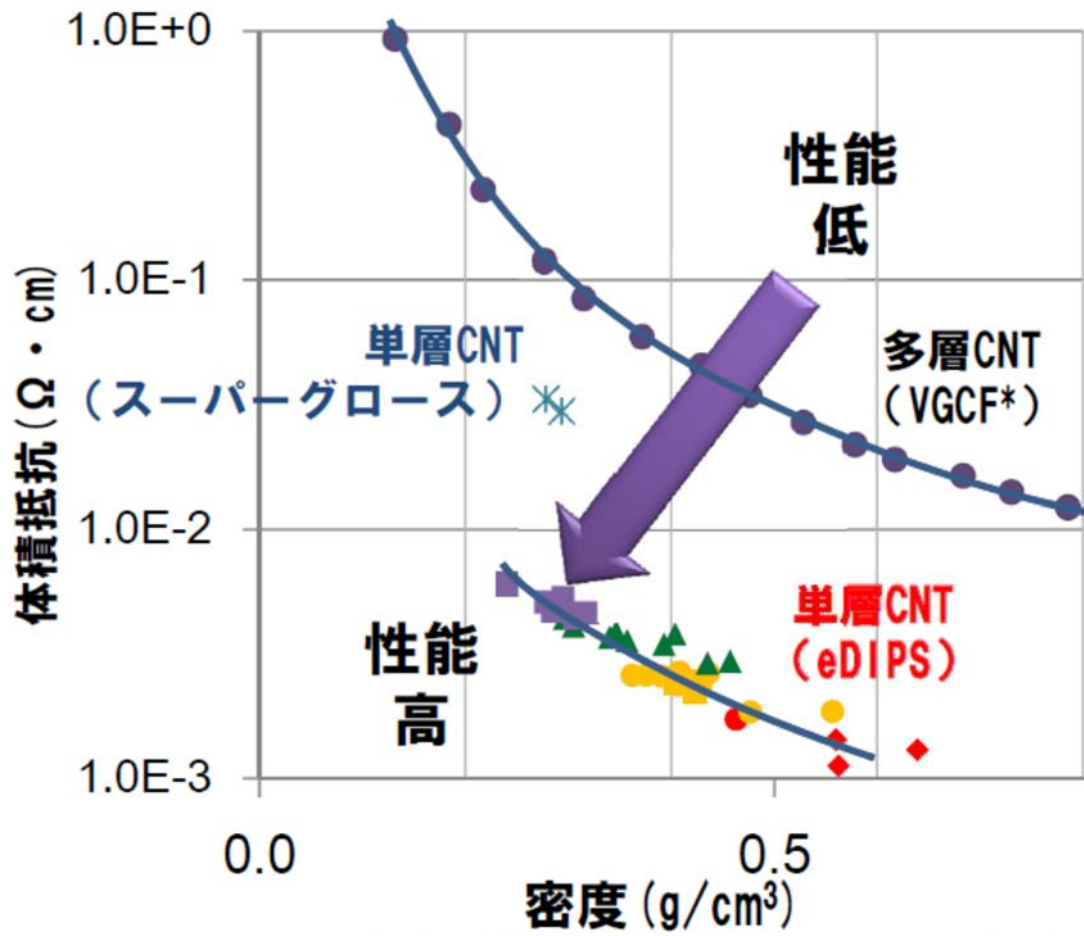


図 2.2.1.1-6 体積抵抗率評価の手順



*VGCFのデータは文献(Carbon 39, 1287-1297, 2001)から引用

図 2.2.1.1-7 軽量導電体としての性能比較

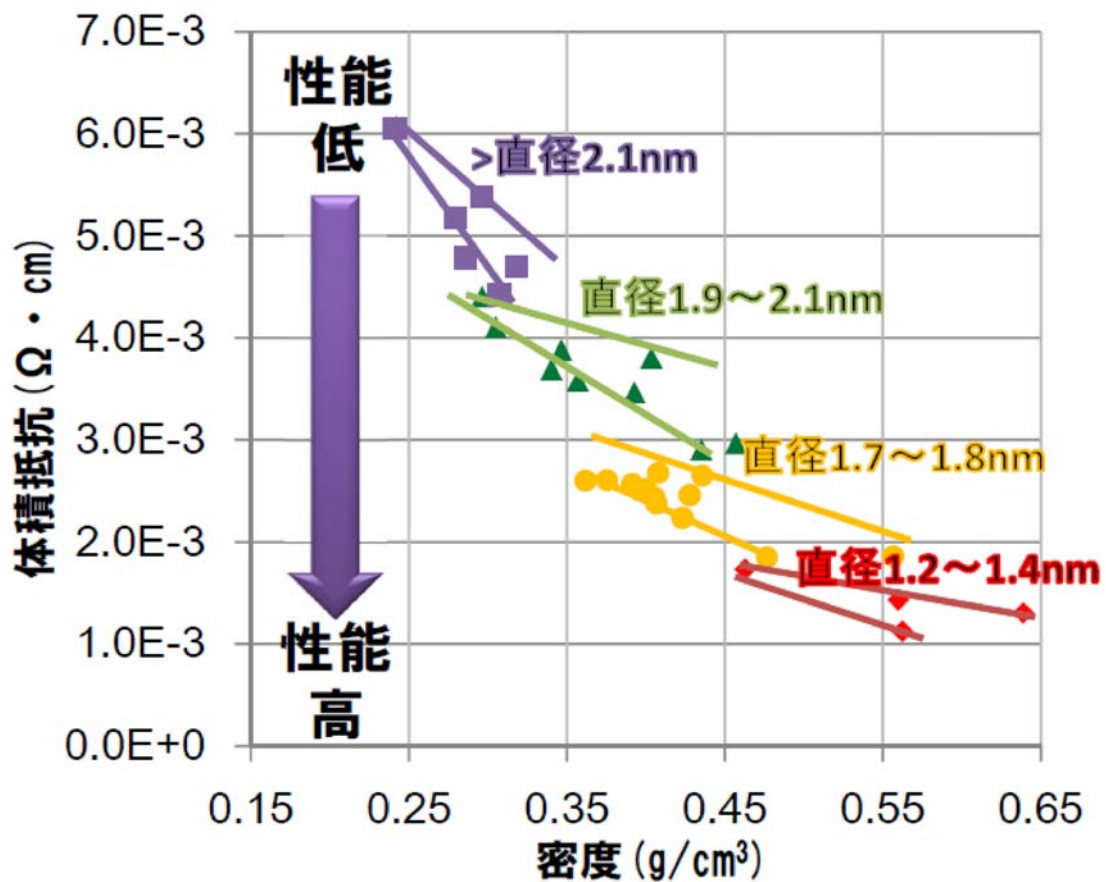


図 2.2.1.1-8 eDIPS-CNT 導電性能の直径依存性

eDIPS法CNTは多層CNTと比べて非常に高い導電性を示すことが確認された。また、スーパーグロース法CNTと比べても導電性が良いことが確認された(図 2.2.1.1-7)。さらに、直径の異なるeDIPS単層CNT同士を比較したところ、直径 1.3nm 程度までは直径の細いCNTほど導電性が高い傾向があることを確認した(図 2.2.1.1-8)。

(7) 【他の単層CNTと比較しeDIPS法CNTの透明導電用途における優位性を実証】

図 2.2.1.1-9 に示す方法にて、表面抵抗値は4端子法(ロレスタ-GP MCP-T610)、全光線透過率はヘーズメーター(NDH4000、日本電色工業株式会社、JIS K7105 の方法使用)にてeDIPS法CNTと他メーカー製CNTの透明導電性を比較評価した。試験に用いるフィルムは、各種フィルムメーカーからPETフィルムを入手し、透過率と水の濡れ性のテストにおいて比較的高透過率で濡れ性の良かったフィルムを試験フィルムとして採用した。

また、分散剤としてセルロース系ポリマーを用いてCNT分散液を調製し、バーコーターを用いてPETフィルム上に塗布することによってCNTの明導電性を評価した。

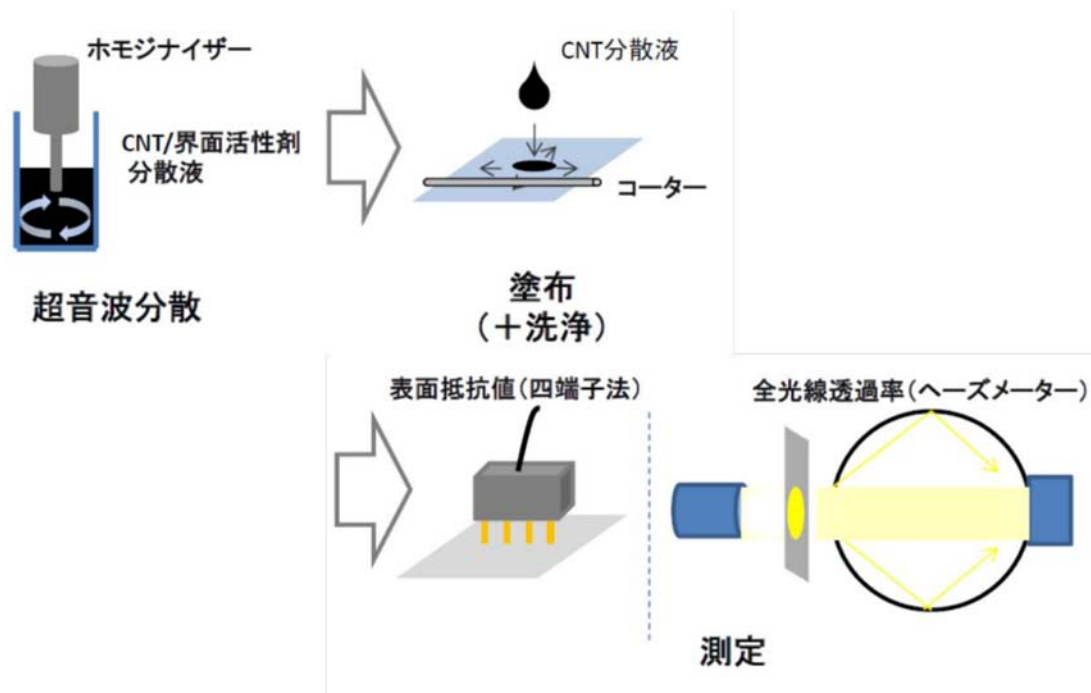


図 2.2.1.1-9 透明導電性評価方法

次に、透明導電測定試験用の分散剤の選定を行った。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（和光純薬）、ドデシルスルホン酸ナトリウム（東京化成）、コール酸ナトリウム（和光純薬）、デオキシコール酸（和光純薬）、ポリエチレングリコール（アルドリッチ）、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（アルドリッチ）をそれぞれ 0.45~1wt%溶解させた水溶液に、eDIPS法CNTを 0.01~0.1wt%になるように加え、超音波分散したのち、表面をコロナ放電装置で処理したPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布成膜した結果、良好に塗布することができたのはカルボキシメチルセルロースのみで、他の界面活性剤を用いたCNT分散液はフィルム上ではじきが見られた。従って本研究における透明導電試験には、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を分散剤として採用した。

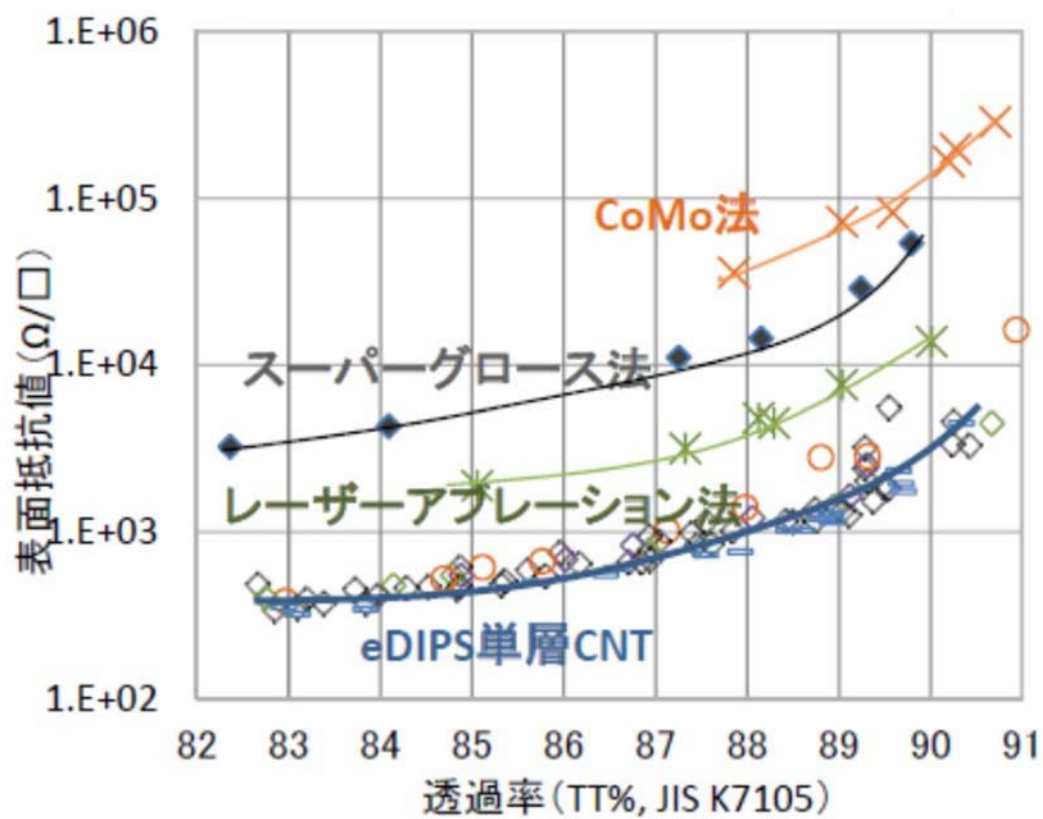


図 2.2.1.1-10 各種CNTの透明導電性比較

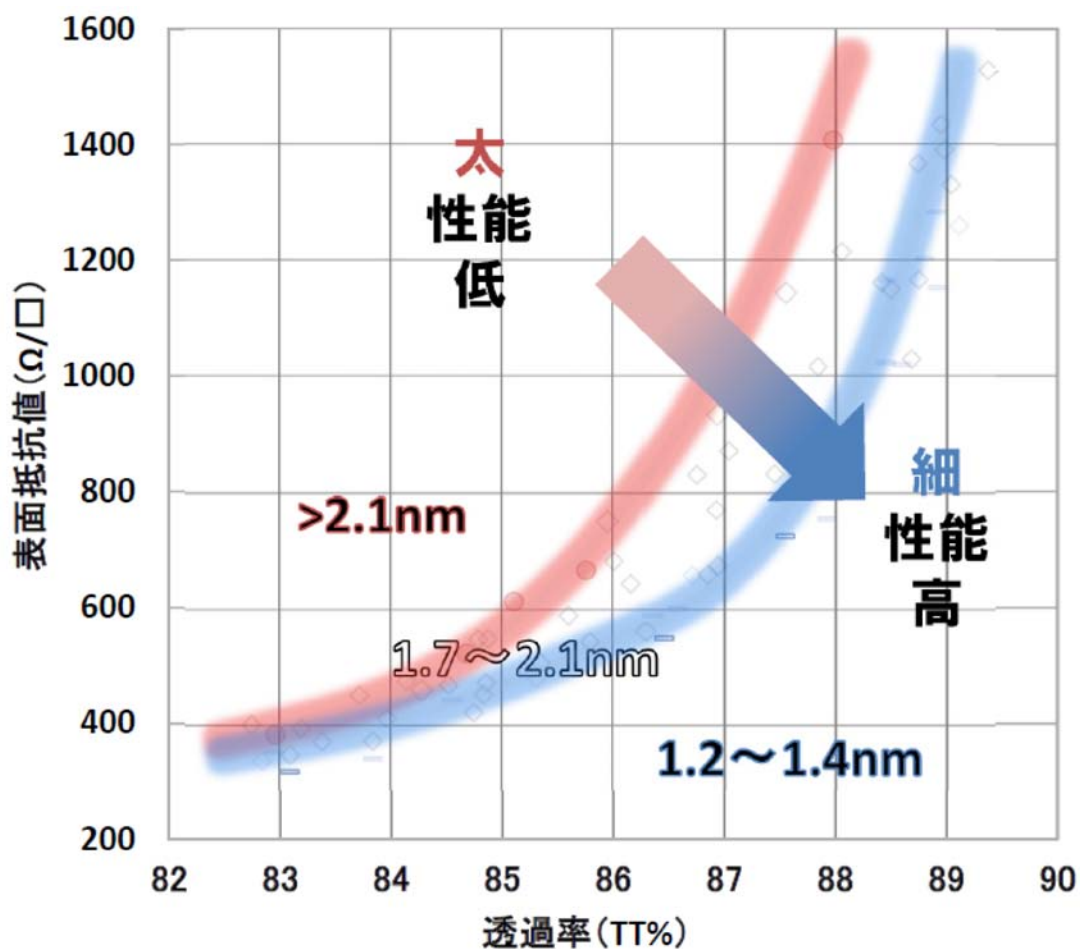


図 2.2.1.1-11 透明導電性能の直径依存性

透明導電性の評価結果を図 2.2.1.11-10、図 2.2.1.1-11 に示す。C o M o 触媒法、レーザーアブレーション法、スーパーグロース法で合成した単層 CNT と比較しても、e D I P S 法 CNT を使用した透明導電フィルムは高い透明導電性能を示すことが確認できた (図 2.2.1.1-10)。また、体積抵抗率と同様に、透明導電性についても直径が細い CNT ほど、透明導電性が良好になる傾向が確認された (図 2.2.1.1-11)。

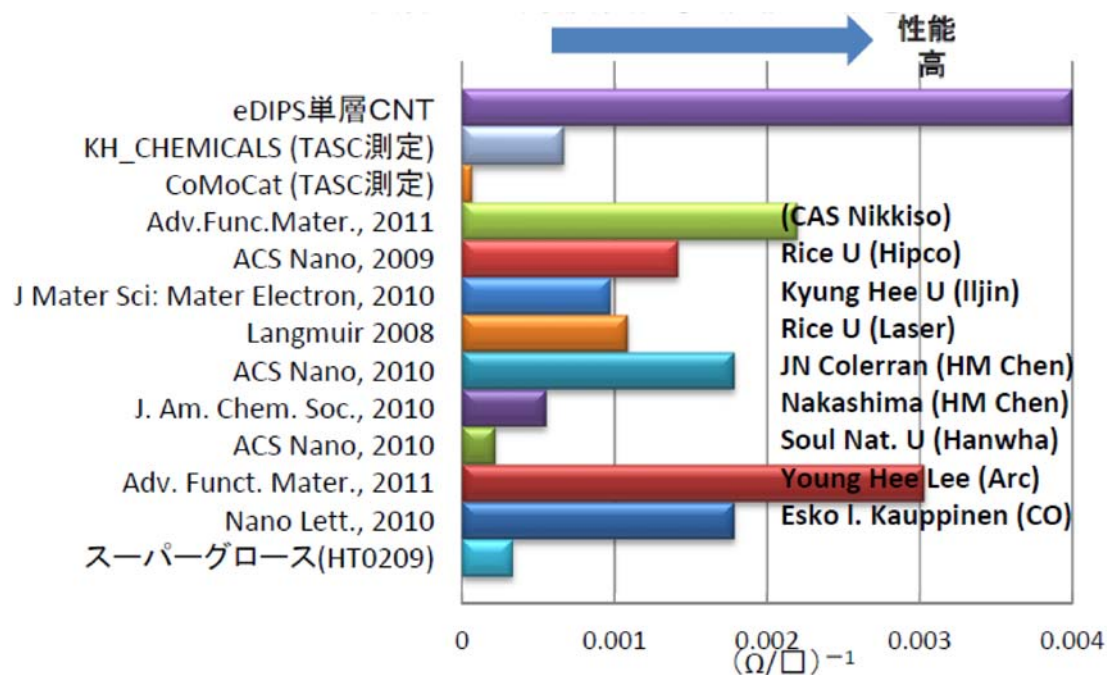


図 2.2.1.1-12 単層CNT薄膜の性能指標 (Figure of Merit: FOM) 比較

更に、文献記載の透明導電膜とeDIPS法CNTの透明導電性能比較をおこなった(図2.2.1.1-12)。比較は、CNTが塗布された透明導電フィルムをフィルムの透過率で除し、CNT薄膜の透過率が89%となるときの表面抵抗値の逆数を比較することによっておこなった。その結果、eDIPS法CNTは文献記載の単層CNTと比較しても、良好な透明導電性能を示すことが確認された。

(8) 【長さ1 μ m以下(信頼度80%)達成、長さが長い程導電性が向上する傾向を確認】

透明導電評価に使用した種々の直径を有するCNTの長さをAFMによって評価した。評価は、超音波分散にてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩のeDIPS法CNT分散液を、分散液と同濃度のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液によって、CNT濃度が1.5E-03~7.5E-04wt%となるように希釈してマイカ基板に塗布し、AFMで観察して孤立分散したCNTの長さを数えることによっておこなった。長さ分布と透明導電性を測定した結果を図2.2.1.1-13に示す。

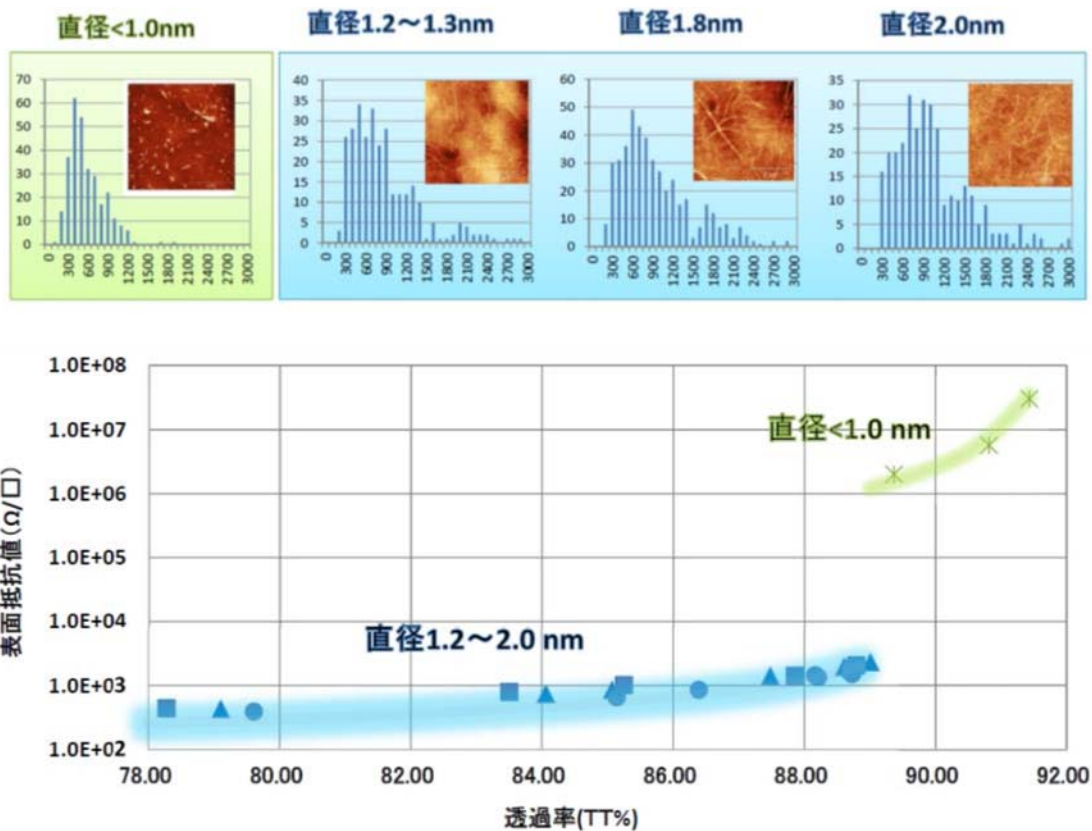


図 2.2.1.1-13 単層CNTの長さ評価と透明導電性能との相関

計測の結果、CNTの長さが短い場合、透明導電性が低下する傾向が示唆された。そこで、次に、直径をそろえた状態でCNTの長さと透明導電性の関連性を調べた（図 2.2.1.1-14）。図 2.2.1.1-14 に示すように、eDIPS法CNTコール酸ナトリウム分散液をSephacryl 充填カラムを通すことによって、長さの異なるCNTを得ることができる。特に、今回得られた短いCNTは、長さ $1\mu\text{m}$ 以下に分布が集中しており、その信頼度は中間目標値である 80%を上回る 84.6%であった。

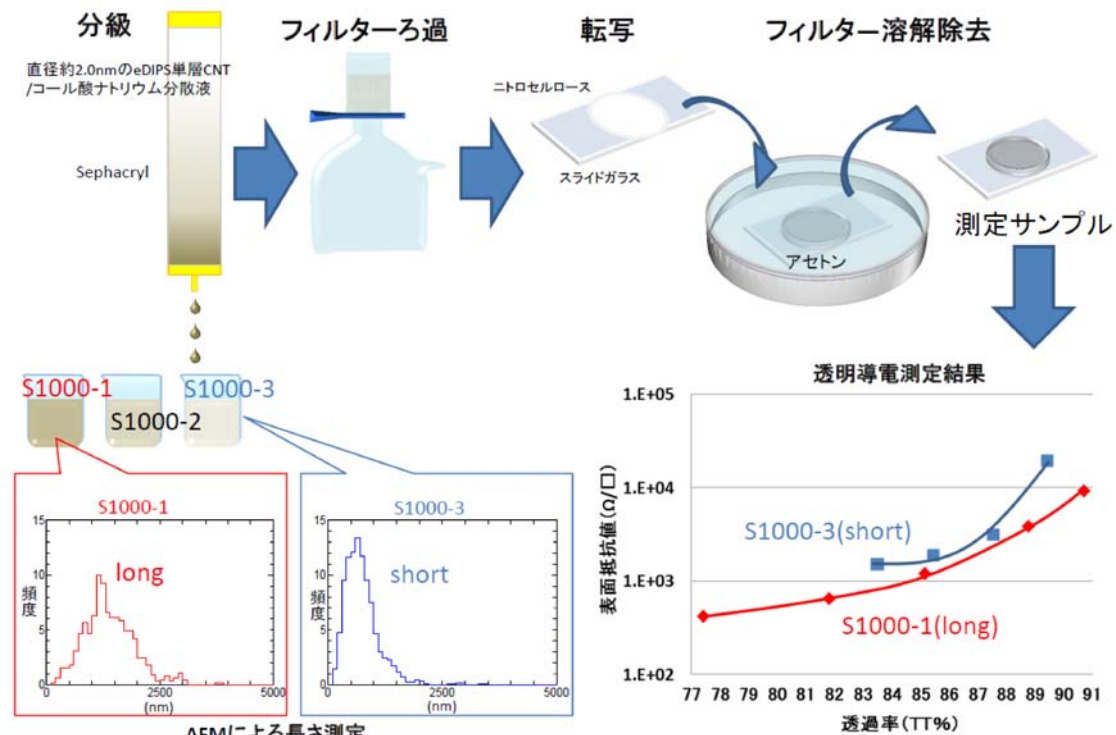


図 2. 2. 1. 1-14 単層CNTの長さ評価と透明導電性能との相関

長さの異なるそれぞれのCNT分散液を濾過することによって、CNT薄膜を作製後、スライドガラスへ転写した。スライドガラスに乗った長さの異なるCNT薄膜の透明導電性を測定した結果、CNTの長さは長い方ほど高性能となることが確認できた。以上の結果から、直径が細くて長いCNTほど透明導電性能が高いと結論付けた。

(9) 【eDIPS法で2層CNTを選択的に合成する反応条件を開発】

CNTの工業的な応用に際して、構造制御大量合成法の確立が急務とされている。特に単層CNTや2層CNTは電子部品素子として有望な輸送特性と機械的強靱性を併せもつ事から、その選択的大量合成が強く望まれている。本研究ではすでに単層CNTの選択的な合成方法として確立していたeDIPS法によって単層CNTの構造制御合成技術の開発を行っており、その過程で導入する反応ガスの種類と量を制御する事で、単層CNTばかりではなく2層CNTもある程度選択的に合成する反応条件があることを見出した。具体的には、炭素源として用いる第2炭素源にメタンガス、キャリアガスとして水素とアルゴンの混合ガスを用いることによって、生成するCNT中の2層CNTの割合が飛躍的に向上(質量比で70%以上、本数比で50%以上)させることに成功した。例として図2.2.1.1-15に選択合成した単層および2層CNTの透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。

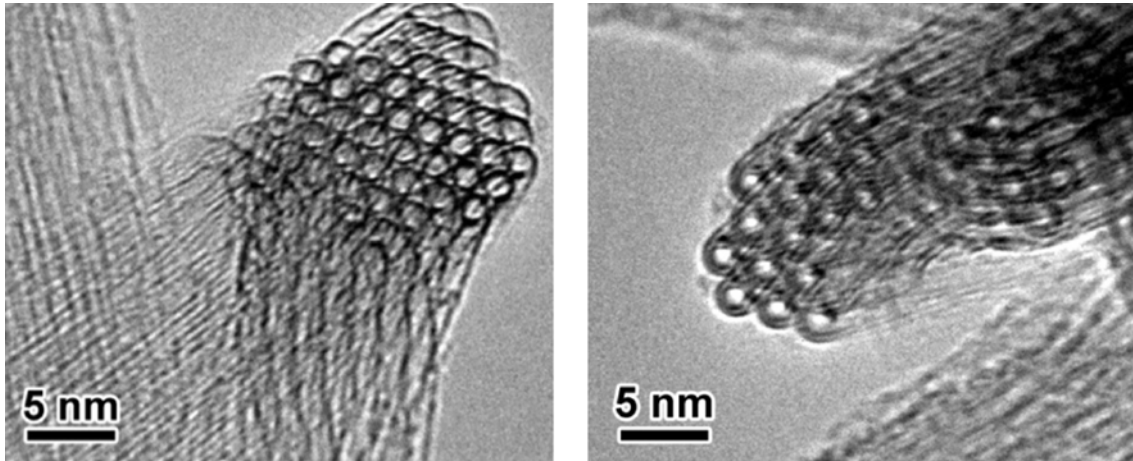


図 2.2.1.1-15 eDIPS法で選択的に合成した単層CNT（左）と2層CNTのTEM像

また、図 2.2.1.1-16 に炭素源であるメタンガスの流量に対する2層CNTの割合をプロットした結果を示す。メタンガス流量が増加するにしたがって2層CNTの割合が顕著に増加することが明らかとなった。

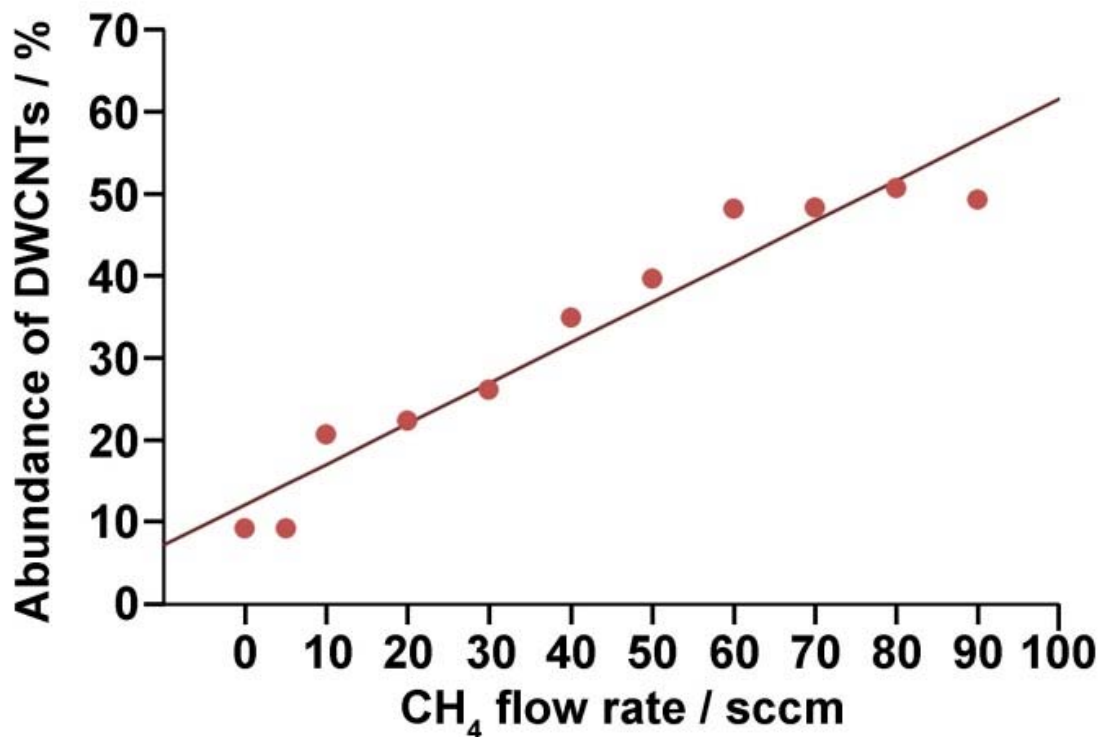


図 2.2.1.1-16 2層CNT割合におけるメタンガス流量に対する依存性

また、極めて興味深いのはメタン流量に対する単層および2層CNTの直径依存性が全く見られないことである（図 2.2.1.1-17）。eDIPS法では触媒微粒子のサイズが反応

場によって変化していると考えられているので、この実験結果はメタンガスが触媒表面に取り込まれる反応場がかなり限定的な範囲にとどまっております、炭素源として単層CNTの長さを長くするために消費されるよりは、むしろ付加的なシェル（層）を形成するために消費される割合が高いことを示唆している。

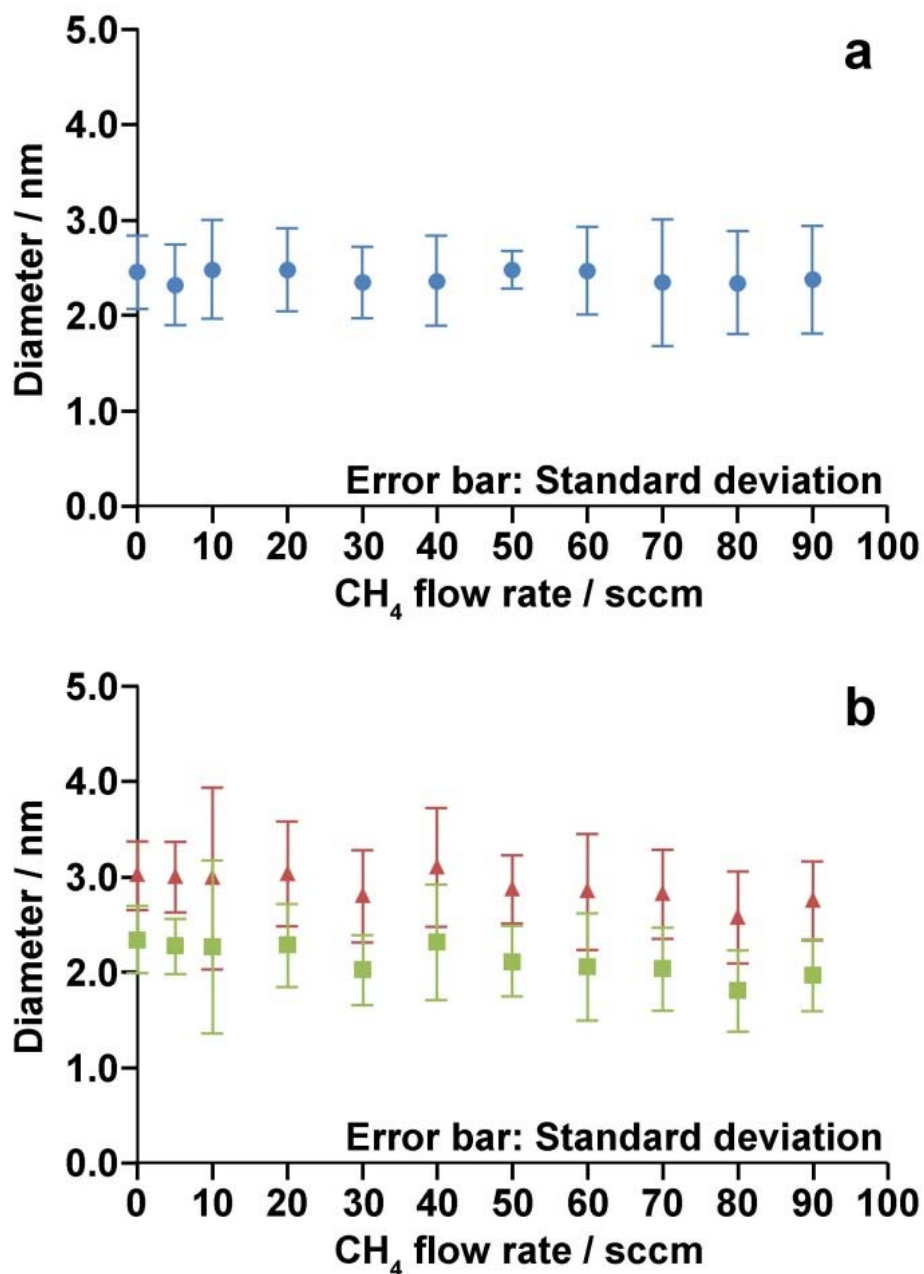


図 2.2.1.1-17 単層 (a) および 2 層 CNT (b) の直径におけるメタンガス流量に対する依存性

(10) 【CNT透明導電膜としての性能が最も高かった直径 1.3nm の単層CNTの形状制御合成技術を確認し、従来よりも一桁高い合成スループット達成】

上記に示したように、各種合成条件を最適化させることによって単層CNTの直径を2.3~1.0nmにわたり0.1nm刻みの精度で制御することができ、さらにラマンスペクトルから求めたG/D比が150~210の間にある高い結晶性を実現した。また直径1.3nmの単層CNTがCNT透明導電膜としての性能が高いことを示した。そこで本研究ではこの直径の単層CNTの大量合成を目指して、連続合成装置を用いてCNTの第1炭素源として液状脂肪族系炭化水素を使用し、反応条件を変更させてCNTの直径制御を試みた。

図2.2.1.1-18に異なる第1炭素源の供給速度で合成した各種CNTのラマンスペクトルを示す。この図からわかるように、第1炭素源の供給速度が低い場合(左)に合成されたCNTの直径分布が0.9~1.8nmと広く、しかも第2炭素源の添加量を増やすにつれて若干ではあるがCNTの直径は細くなる傾向を示した。一方、第1炭素源の供給速度が速い場合(中と右)に得られたCNTは第2炭素源の添加量の多少にかかわらず、0.93nmに対応するピークは強くなっていった。この結果は直径の細いCNTが存在する可能性を示唆している。同様な結果は図2.2.1.1-19に示す各種CNTの吸収スペクトルからも推測された。しかし第1炭素源の供給速度が低く、第2炭素源の添加量が一定量以上になると、直径1.3nm程度の細いCNTに対応する吸収スペクトルが得られた。

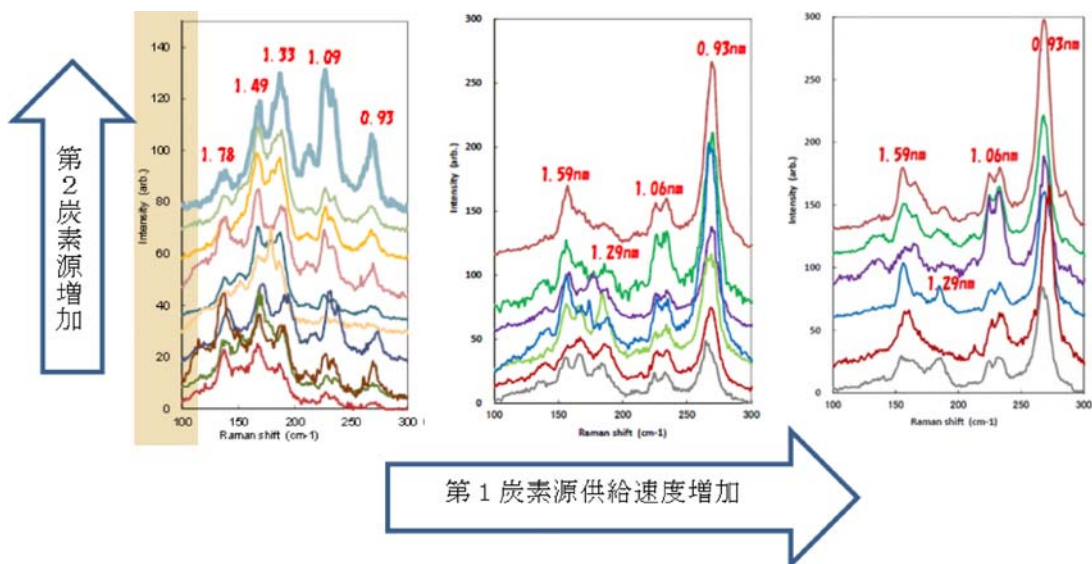


図2.2.1.1-18 各種条件で合成したCNTのラマンスペクトルにおけるRBMピーク

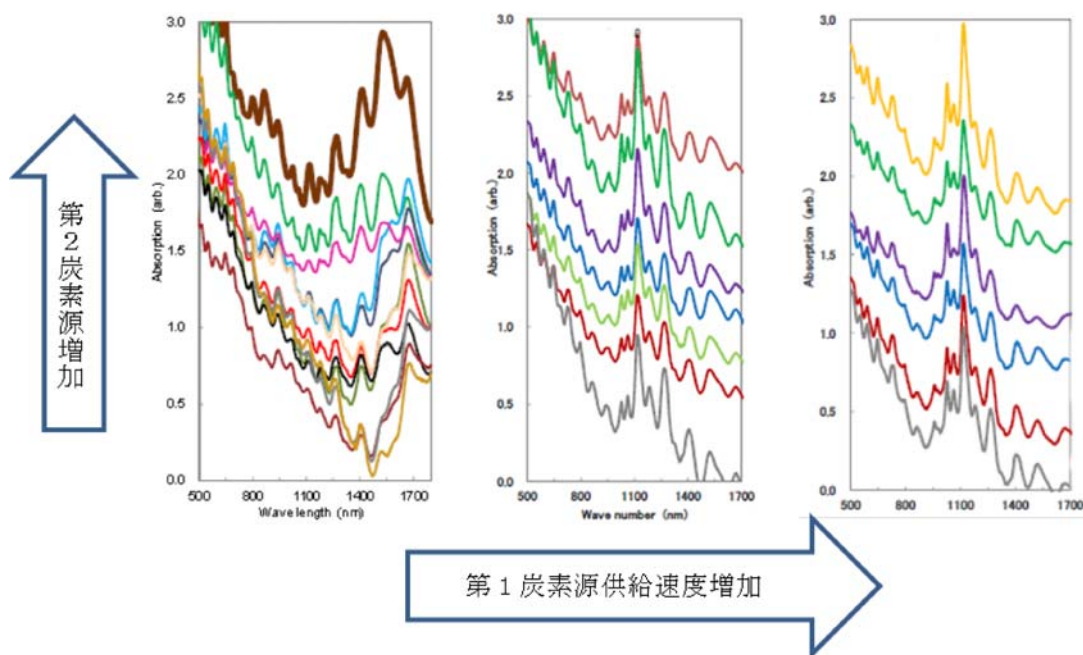


図 2.2.1.1-19 各種条件で合成したCNTの吸収スペクトル

異なる条件で合成されたCNTの直径を確認するため、CNTのTEM観察を行った。その結果、第1炭素源の供給速度が速い場合に合成されたCNTは、二層CNTは多く含まれており、その含有量は第2炭素源の添加量の増加につれて高くなった。図 2.2.1.1-20 に示すように、第2炭素源を添加しないときには単層CNT含有量が80%を占めるのに対して第2炭素源を添加したことによって単層CNT含有量が66%に低下した。CNTの直径を統計的に解析した結果、第2炭素源無しの場合には単層CNTの平均直径は $1.79 \pm 0.50 \text{ nm}$ であり、二層CNTの外層直径は $1.71 \pm 0.26 \text{ nm}$ で、内層直径は $0.93 \pm 0.24 \text{ nm}$ であることが分かった。第2炭素源を添加した場合、単層CNTの平均直径は $1.77 \pm 0.51 \text{ nm}$ で、二層CNTの外層直径は $1.76 \pm 0.19 \text{ nm}$ で、内層直径は $0.93 \pm 0.18 \text{ nm}$ であった。図 2.2.1.1-18 に示した 0.93 nm に対応するラマンRBMピークはこれら二層CNTの内層に由来することが明らかである。

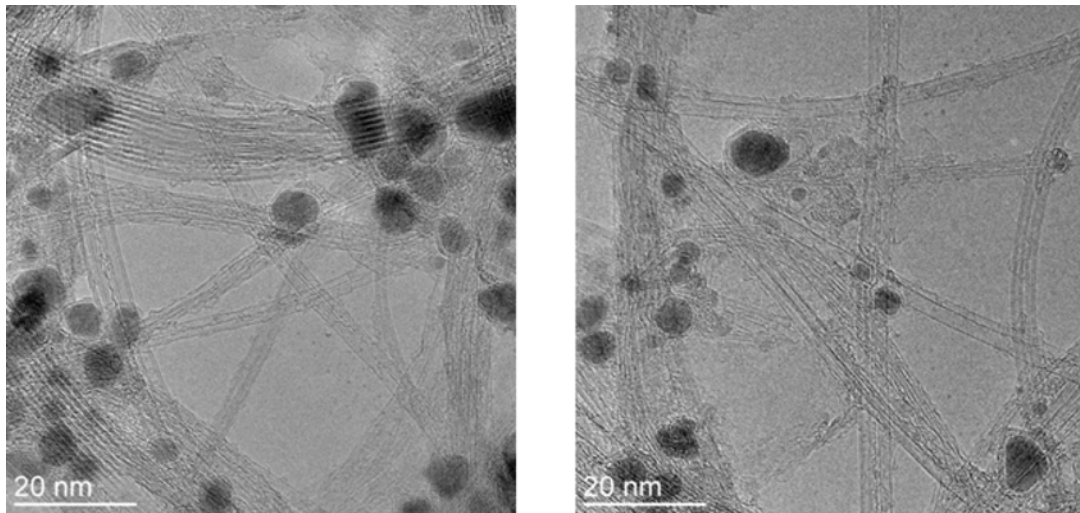


図 2.2.1.1-20 第 1 炭素源供給速度が速い条件で合成した CNT の TEM 像
(左：第 2 炭素源無し；右：第 2 炭素源有り)

一方、第 1 炭素源の供給速度が遅い場合に得られた CNT は、主に単層 CNT からなりその含有量は 92% 以上であった (図 2.2.1.1-21)。単層 CNT の直径分布は図 2.2.1.1-22 に示す通りで、平均直径は第 2 炭素源無しの場合 $1.62 \pm 0.44 \text{ nm}$ であるのに対し、第 2 炭素源添加の場合 $1.46 \pm 0.43 \text{ nm}$ となり若干細くなった。液状炭化水素の供給速度をさらに低くして、第 2 炭素源添加量を最適化した結果、図 2.2.1.1-23 に示すように平均直径 1.3 nm の単層 CNT を合成することができた。ただしこの場合の収率は 128 mg/h 程度で C 含有量は 60wt% と低い。

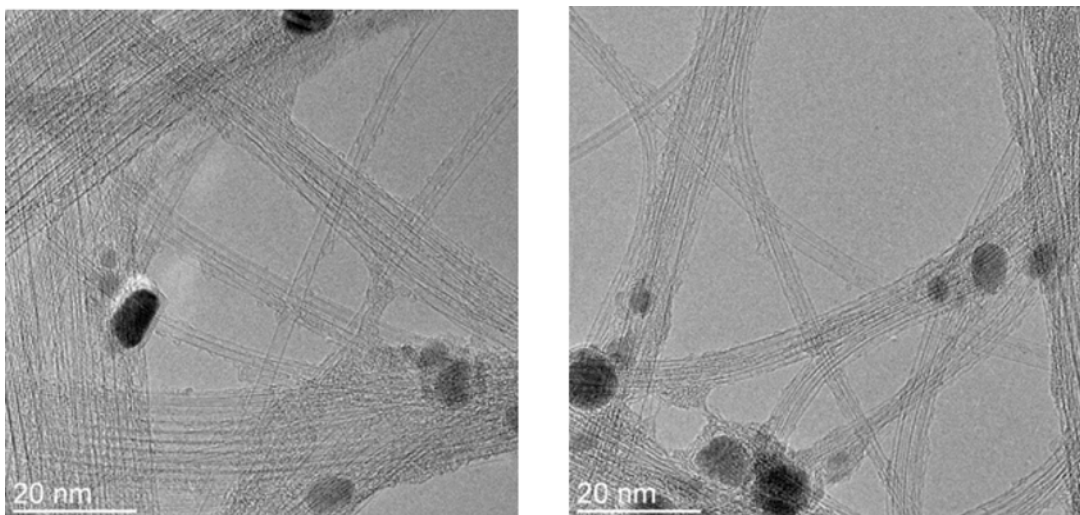


図 2.2.1.1-21 第 1 炭素源供給速度が遅い条件で合成した CNT の TEM 像
(左：第 2 炭素源無し；右：第 2 炭素源有り)

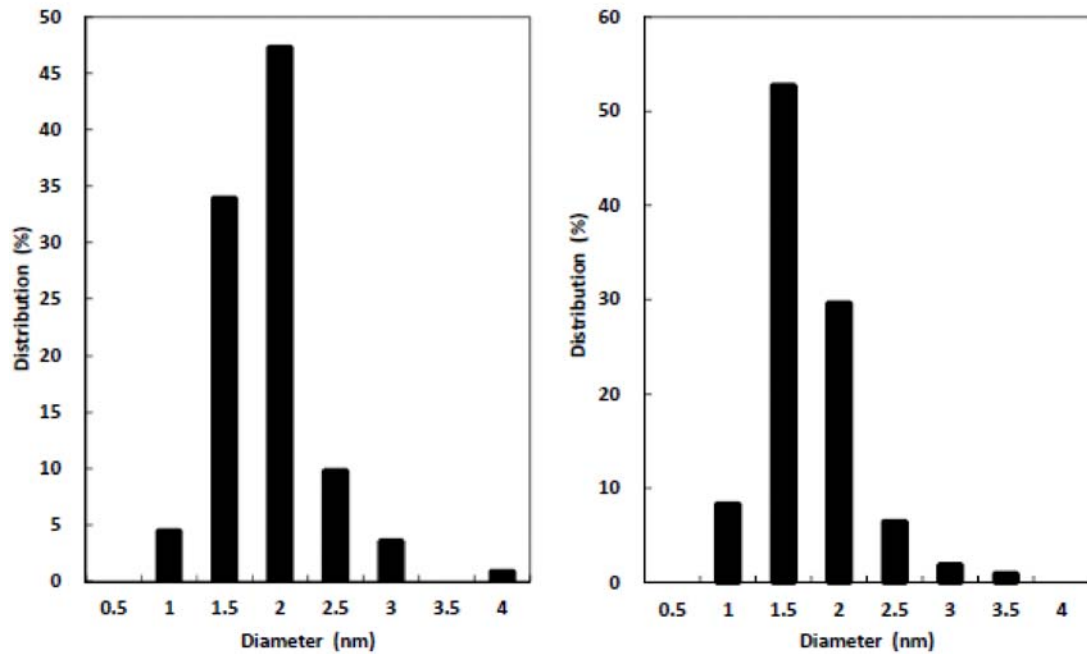


図 2.2.1.1-22 第 1 炭素源供給速度が遅い条件で合成した CNT の直径分布
(左：第 2 炭素源無し；右：第 2 炭素源有り)

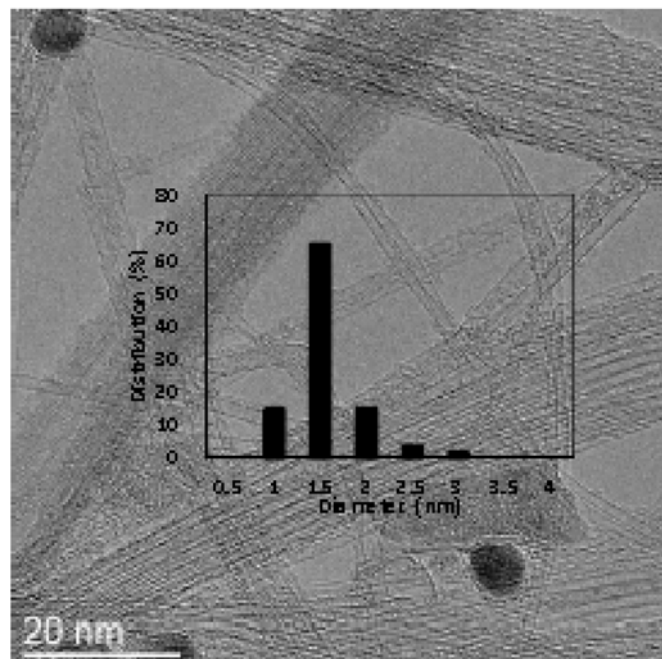


図 2.2.1.1-23 脂肪族系炭化水素を炭素源とする細い CNT 試料の TEM 像と直径分布

以上のように、連続合成装置を用いて液状脂肪族炭化水素を第 1 炭素源にした場合、第 2 炭素源の添加量を変化させることで半金分離に必要な直径 1.3nm の CNT の合成は可能

であるが、その収率は低く金属不純物は多く含まれたため、第一炭素源として脂肪族炭化水素を用いる場合には連続合成装置ではCNT直径の制御が難しいことが明らかになった。

そこで本研究では度に第1炭素源を液状芳香族炭化水素に変更して、その流量および第2炭素源の添加量を変化させてCNTの直径制御を試みた。第1炭素源の流速を一定にして第2炭素源の添加量を変化させて合成されたCNTのラマンと吸収スペクトルを図2.2.1.1-24にまとめた。これまでの結果と同様に、CNTの直径は第2炭素源の添加によって細くなり、しかも第2炭素源の添加量が高いほどCNTの平均直径は細くなっていくことが確認された。

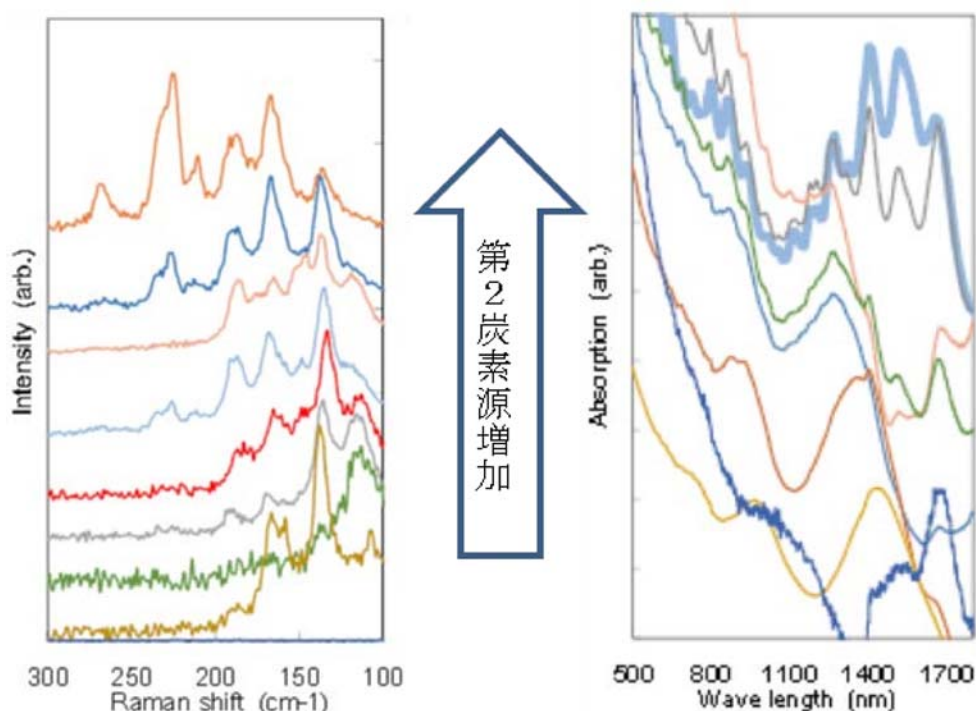


図 2.2.1.1-24 低い第1炭素源供給速度で合成されたCNTの
(左) ラマンと (右) 吸収スペクトル

第1炭素源の流速を上記の倍に増やした場合の結果を図2.2.1.1-25に示す。同様に第2炭素源の添加量をコントロールすることでCNTの直径を制御できた。第2炭素源の添加量を一定値以上にすると、平均直径1.3nmのCNTが得られた。CNT収率は300mg/hであり、従来の合成装置の20mg/h、本プロジェクトの小型合成装置の50mg/hに比べ桁高くなっている。

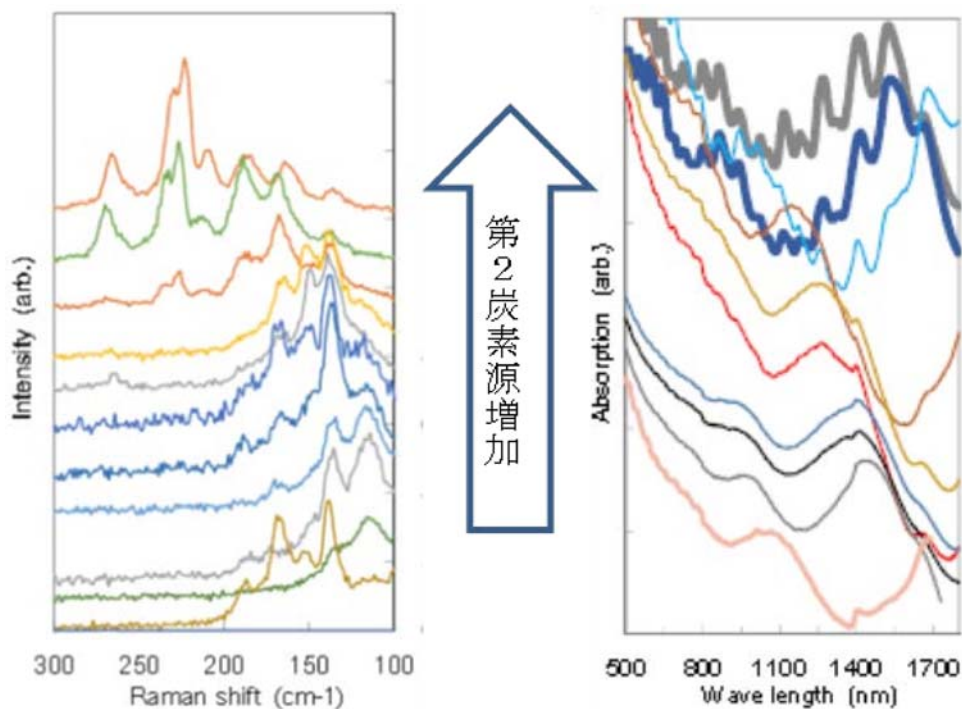


図 2.2.1.1-25 高い第1炭素源供給速度で合成されたCNTの
(左) ラマンと (右) 吸収スペクトル

しかし小型合成装置の場合に比べ、連続合成装置で得られたCNTの直径分布が広いことはラマンスペクトルの結果から明らかである。原因としては、連続合成装置におけるガス流れの乱れによるのではないかと考えられる。

連続合成装置で得られた平均直径 1.3nm のCNTサンプルについてTEM観察を行った(図 2.2.1.1-26)。この試料には単層CNTは 93%を占めており、残りは2層で、3層のものはわずかであることが分かった。またCNTの直径を測定した結果、単層CNTの直径は 1.315 ± 0.260 nm であり、吸収スペクトルの結果と一致している。

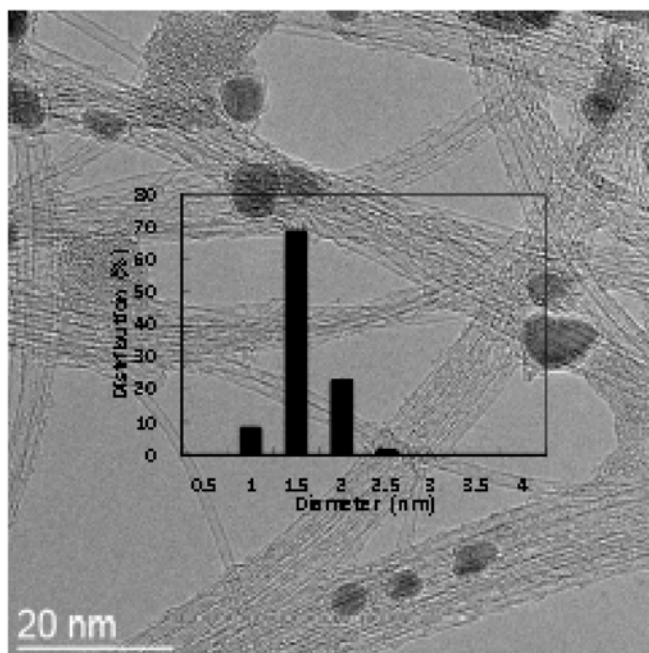


図 2.2.1.1-26 直径 1.3nm の CNT の TEM 像および直径分布

上述のように、連続合成装置の場合、反応条件を制御することで CNT の直径を精密に制御することが示された。開発した技術を利用し、直径 1.3nm の CNT の試料提供を目的として大量合成を行い、合計 50g のサンプルを合成した。各ロットの試料の吸収スペクトルを図 2.2.1.1-27 に示す。スペクトル形状としては従来の小型合成装置で得たものとほぼ同じであることがわかる。

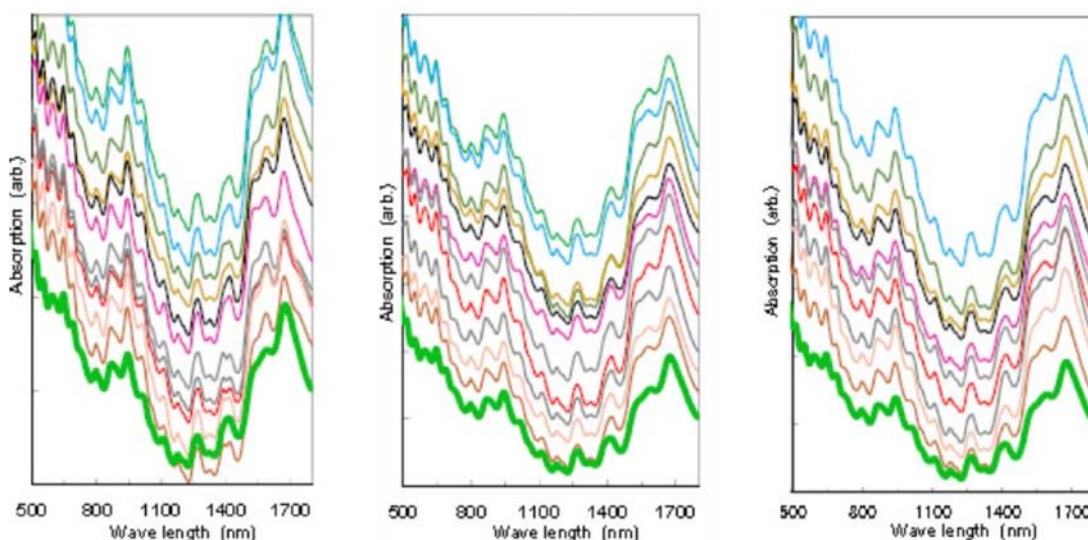


図 2.2.1.1-27 連続合成装置を用いて合成された直径 1.3nm の CNT (32 ロット分) の吸収スペクトル。一番下のものは従来の小型合成装置で合成された CNT のスペクトル。

以上に示した通り、本研究では e D I P S 法による単層 C N T の直径制御合成技術や連続合成技術を開発し、量産化に向けた基礎的知見を得た。また、これらの知見を活かしてサンプルワークも積極的に行った。さらに得られた単層 C N T のポテンシャルを評価することにより、透明導電用途をはじめとして各種用途に適する単層 C N T の探索を行った。これらの成果によって、実施方針に示されている本研究がかかわるすべての目標に関して達成した。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

ア. 十分な伝導性を有する C N T の e D I P S 法による形状制御合成技術を開発する。

: C N T の形状を制御する e D I P S 法により透明導電膜としての性能向上を実証した。

: 達成

イ. e D I P S 法による C N T から形成した糸の紡糸技術を確立し、100m 以上の C N T 糸の連続紡糸技術を達成する。

: 本研究により一時間で 180m の連続的な C N T 糸の巻き取り回収に成功した。

: 達成

ウ. e D I P S 法による単層 C N T 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。

: 反応管内径が従来比約 2 倍の大型 e D I P S 法 C N T 合成装置を開発し、単層 C N T 収率約 2.1g/h (従来の 3 倍以上) で 8 時間以上連続合成を実証した。

: 達成

(まとめ)

(1) e D I P S 法によって反応条件を様々に検討し、単層 C N T の直径制御合成技術を開発し、量産化に向けた基盤技術を構築した。

(2) 単層 C N T の形状と導電性に関する探索研究を行い、C N T 透明導電膜としての性能が最も高かった直径 1.3nm の単層 C N T の形状制御合成技術を確立し、従来よりも一桁高い合成スループットを達成した。

(3) 以上の成果を生かして、本研究テーマでは他のグループに多数サンプル提供を行うことによりプロジェクト内のシナジー効果を発揮することに努め、さらに外部へのサンプルワークとして多数のサンプル提供を行った。

(今後の展開)

今後、本研究において開発した高品質 C N T の量産基盤技術を成果として生かして、これまで新たに N E D O 助成研究を行ってきている企業をはじめとしてサンプルワークを行

った企業との様々な用途開発へ向けた研究開発を加速し、単層CNTの用途開拓のために貢献する。またCNTの用途開発を推進しつつ、本研究における成果をベースとして更にCNTの性能をより一層引き出し、向上させるCNT形状制御技術の高度化や量産性の改善研究を今後も引き続き検討していく予定である。

2. 2. 1. 2 「単層CNT品質管理評価技術の開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) アンテナ効果による遠赤外吸収スペクトルをもちいた単層CNT長さ評価法の開発
- (2) 単層CNT直径及びカイラル指数評価システム開発
- (3) 複合材中の単層CNT評価法の開発

2) 研究開発成果

(1) アンテナ効果による単層CNT長さ評価法の開発

今日、単層CNTを用いた用途開発現場や研究論文において、もちいているCNT試料の直径やカイラル指数の分布を明らかにすることは必須の事項となっており、光吸収、発光、共鳴ラマン散乱などの比較的簡便な定量的計測法が既に確立している。一方、単層CNTの長さは、透明導電膜や導電性を付与するための添加剤などの応用を考える場合、非常に重要な物性パラメータであるにもかかわらず、CNT長さを明記した事例は、直径やカイラル指数と比較してはるかに少ない。その大きな理由は、これまで時間及び労力のかかる方法でしかCNT長さを評価することができなかったからである。つまり、基板上に単層CNT試料を散布し、原子間力顕微鏡(AFM)や走査型電子顕微鏡(SEM)あるいは透過型電子顕微鏡(TEM)で得られた観察画像から、1本1本数え上げるという方法でしか、長さ計測することができなかった。そこで、本研究テーマでは、単層CNTがアンテナ効果によって遠赤外領域に示す吸収ピークを利用して迅速及び簡便な単層CNT長さ評

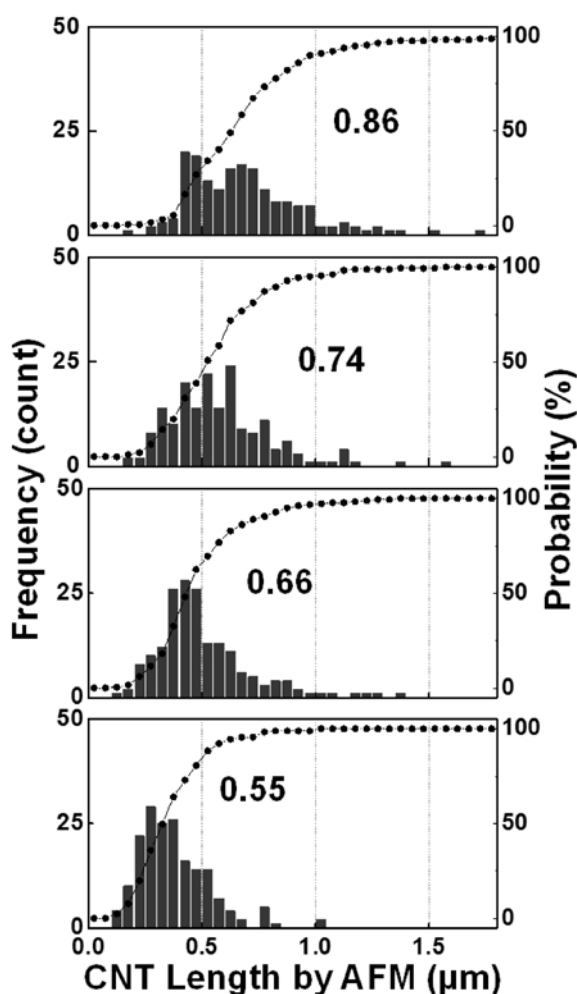


図 2. 2. 1. 2-1 AFM観測により算出したArc-CNTの長さ分布の超音波処理時間依存性(上から10分、20分、1時間、3時間)。それぞれの図中に示した数字は、CNT長さの中央値(単位は μm)。

価法を開発した。

まず、直流アーク放電法によって合成した単層CNT (Arc-CNT) を試料としてもちい、界面活性剤を含んだ水中において、超音波破碎法によりCNT長さを短くした。処理後、シリコン基板上にCNT試料をばらまき、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定した。観測像から得られたCNT長さヒストグラムを図2.2.1.2-1に示す。超音波処理時間が長くなるにしたがって、CNT長さが短くなっていることがわかる。例えば、処理時間が10分のときにほぼ1 μm だった長さが、3時間処理した後は、ほぼ半分に短くなった。

これまでも酸処理によってCNT長さを短くする手法が報告されているが、一般に直径の小さなCNTは大きなCNTと比べて、酸と反応しやすいため、反応の前後で試料の直径分布が変化するという問題があった。つまり、直径分布が変化した試料をスペクトル測定した場合、スペクトル形状の変化が直径変化によるものなのか、CNT長さ変化によるものなのかが区別できない。そこで、超音波処理前後で共鳴ラマン散乱および紫外・可視・近赤外 (UV-Vis-NIR) 吸収スペクトルを測定した (図2.2.1.2-2)。

図2.2.1.2-2 (a) には下から超音波処理時間10分、20分、1時間、3時間のArc-CNT薄膜から得られたラマン散乱信号の呼吸モード (RBM) 領域である。RBM周波数はおよそCNT直径に反比例することが知られている。得られた結果をみると、超音波処理をおこなってもそのスペクトル形状およびピーク波数が変化していない。

さらに、同じ薄膜試料から得られた光吸収スペクトルを図2.2.1.2-2 (b) に示す。1800nm、1000nm、700nmにそれぞれ半導体性CNTの第1、第2バンド間遷移 (S1、S2)、金属

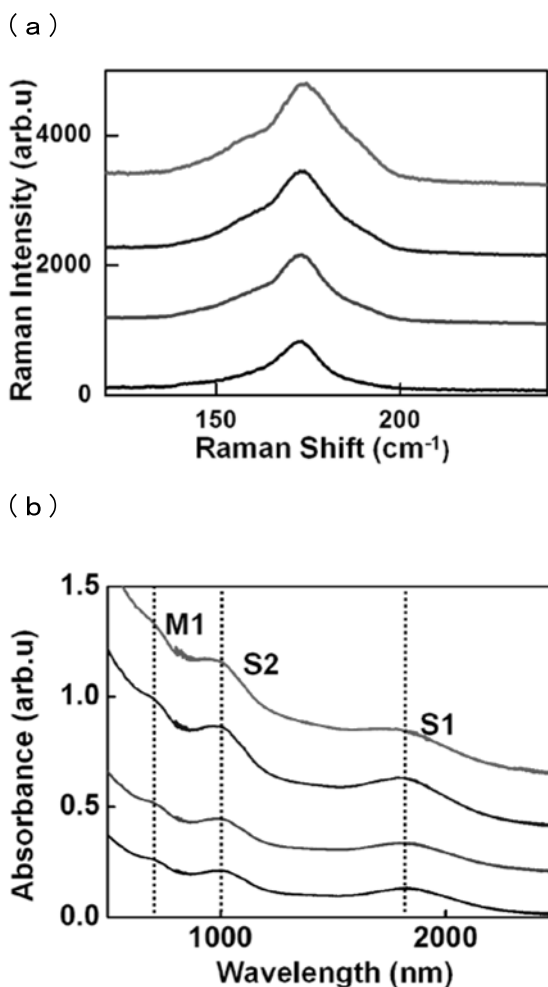


図 2.2.1.2-2 超音波処理した Arc-CNT から得た (a) 共鳴ラマン散乱の RBM 領域 (励起波長 532nm) と (b) UV-Vis-NIR 吸収スペクトル (それぞれ、下から処理時間 10 分、20 分、1 時間、3 時間)。

性CNTの第1バンド間遷移(M1)に相当する吸収が観測されている。CNTのバンド構造はその分子構造に強く依存することが知られている。つまり、CNT直径分布が変化すれば、吸収ピーク位置が変化すると期待されるが、今回の超音波処理では、変化していない。

以上、ラマンおよび吸収スペクトルが変化しないことから、今回の超音波処理では、CNT長さは短くなるものの、直径分布は変化しないことがわかる。

一方、Arc-CNTの遠赤外(FIR)スペクトルは、強い超音波処理時間依存性を示した。図2-2-1-2-3に、測定された遠赤外吸収スペクトルの超音波処理時間依存性を示す。上から10分、20分、1時間、3時間の超音波処理をおこなった薄膜試料から測定をおこなった。処理時間10分間の試料は約70cm⁻¹にブロードな吸収ピークを示すが、超音波処理時間が長くなるにつれ、吸収ピーク位置が長波長シフトしていることがわかる。そして3時間処理後には、FIRピーク位置は約270cm⁻¹となった。

各超音波処理後のCNT長さはAFM測定より、処理時間が長くなるとともに短尺化されていることがわかっている(図2.2.1.2-1)。同時に、超音波処理が直径分布に影響を及ぼさないことは、共鳴ラマンおよびUV-Vis-NIR吸収測定によって確認した(図2.2.1.2-2)。

つまり、超音波処理時間によって変化するのはCNTの直径分布ではなく、長さ分布であることから、FIR吸収が示す明瞭な高波数シフトは、CNT長さが短くなることに起因することは明らかである。

超音波処理時間を長くするにしたがって、FIRピークが低波数シフトする傾向は、Super Growth(SG)法、eDIPS法、HiPco法で合成した単層CNTについても観測できた。そこで、測定されたピーク位置に対し、AFM観測から求めた各CNT試料

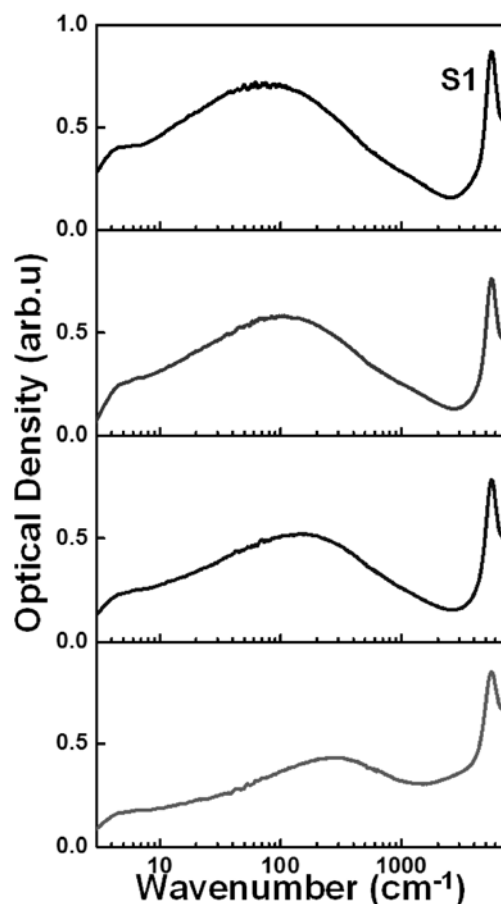


図 2.2.1.2-3 Arc-CNT 試料から得られた遠赤外吸収スペクトルの超音波処理時間依存性(上から 10 分、20 分、1 時間、3 時間)。

長さの中央値 (L_{AFM}) でプロットした図を2.2.1.2-4に示す。平均直径はArc-CNTが約1.5nm、SGが約3nm、eDIPSが約2nm、HiPcoが約1nmと、様々であるにも関わらず、どの単層CNTにおいても、遠赤外ピーク位置とCNT長さに相関があることがわかる。

平成21年に報告された中西らの理論的モデルによると、この現象はある有限の長さのCNT上のフリーキャリアが、入射したFIR光周波数と共鳴的に相互作用することによって生じると解釈できる。つまり、CNTがナノスケールのアンテナのように働くので、FIR領域における共鳴周波数はCNT長さに反比例すると予想される。そこで、共鳴周波数を、対応する波数ベクトル $q = \pi / L_{AFM}$ でプロットした、いわゆる分散関係を図2.2.1.2-4 (b) に示す。得られた分散曲線は予想された直線関係を示さず、理論曲線の上方に位置していた。この理論曲線との不一致の原因については後述する。

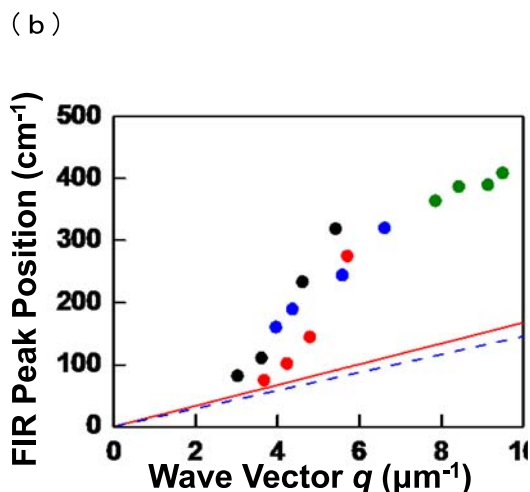
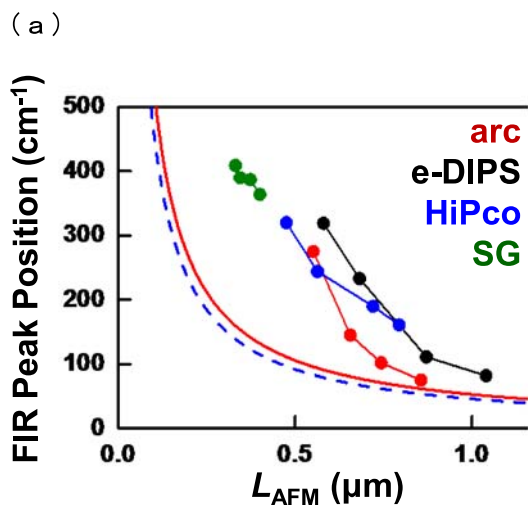


図2.2.1.2-4 (a) 測定された遠赤外吸収ピーク位置をAFM観測により求めたCNT長さでプロットした図(同じ合成法の試料を線で結んでいる[下からSG法、HiPco法、eDIPS法、アーク放電法])。 (b) 共鳴周波数を、対応する波数ベクトル $q = \pi / L_{AFM}$ でプロットした分散関係。(a)、(b) 中の実線及び破線は理論的に予想される分散曲線で、それぞれ直径が0.8nmと4nmのCNTの場合。

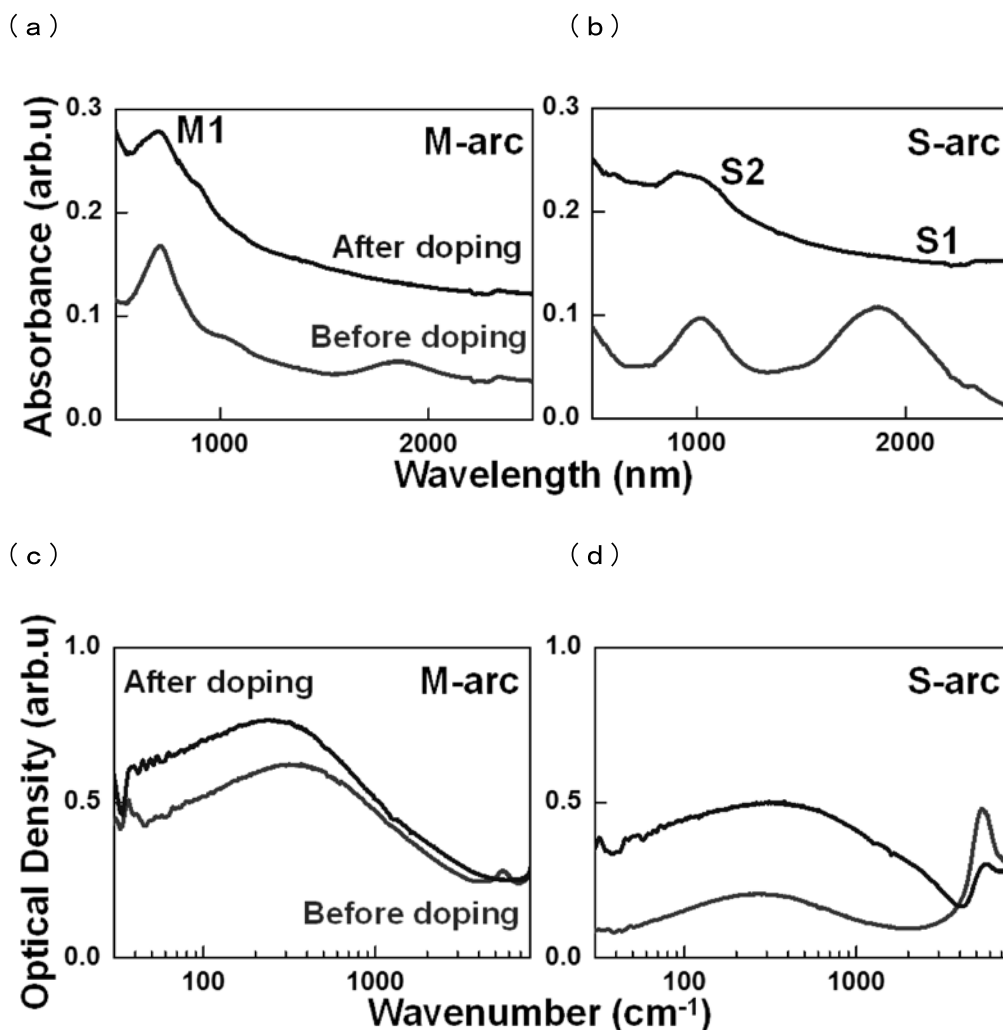


図 2.2.1.2-5 (a) M-arc および (b) S-arc 試料の UV-Vis-NIR スペクトル。それぞれ上側に F₄TCNQ ドーピング後の、下側にドーピング前のスペクトルを示している。(c) M-arc および (d) S-arc 試料の FIR スペクトル。それぞれ上側に F₄TCNQ ドーピング後の、下側にドーピング前のスペクトルを示している。

より深く CNT プラズモン共鳴の基礎を理解するためには、異なる電子状態を持つ CNT の光学応答を研究することが特に有用である。そこで、半導体および金属を高純度で分離した単層 CNT をもちい、p 型ドーパントであるテトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F₄TCNQ) 及びテトラシアノキノジメタン (TCNQ) を化学的にドーピングすることによる影響を調べた。図 2.2.1.2-5 (a)、(b) は F₄TCNQ ドーピング前後の金属リッチ (M-arc) および半導体リッチ (S-arc) CNT の UV-Vis-NIR スペクトルを示す。ドーピングの前には、試料薄膜を真空中でアニールし (600°C、約 10⁻⁵Pa、1 時間)、酸素や水などの吸着分子を除去した。双方の試料において、約 1800nm、1000nm、

及び700nmに、S1、S2、そしてM1の遷移に対応するピークが明瞭に観測されている。F₄TCNQドープすると、S1のピークは吸収スペクトルからほぼ完全に消失し、S2とM1のピークは、価電子帯中のvan Hove特異点へ正孔注入によりその遷移が抑制されている。

図2.2.1.2-5(c)、(d)には、M-arcおよびS-arc試料のFIRスペクトルにおける化学ドーピングの影響を示す。スペクトル強度は、AFM観測から見積もられたサンプルの厚さで規格化した。ドーピング前は、M-arc試料のFIR信号強度はS-arc試料のそれよりもかなり大きいことがわかる。S-arc試料において信号が観測された原因は、残留金属性CNT、あるいは吸着分子によってドーピングされている半導体性CNTによるものと考えられる。F₄TCNQドープによるM-arc及びS-arc試料の信号強度変化は、キャリア密度の増加によって説明することができる。

強度は同様に増加しているも、その詳細については、M-arcとS-arc試料間で大きく異なっている。明らかにS-arcではどの波数領域についても一様に強度が増加しているのに対し、M-arcではより低波数領域において増加が顕著である。それをよりわかりやすくするために、M-arcとS-arcにおけるドーピング前後の差スペクトルを図2.2.1.2-6に示した。

実際に、S-arc試料の差スペクトルは、周波数に関係なく、ほぼ一定の増加を示している。しかしながら、M-arc試料での増加は、低周波数部分で顕著であり、強度増加がS-arc試料よりも小さい。

これらの挙動は、電子バンド構造上のキャリアダイナミクスの観点から理解することができる。図2.2.1.2-7は、金属と半導体型単層CNTのバンド構造の概略図。

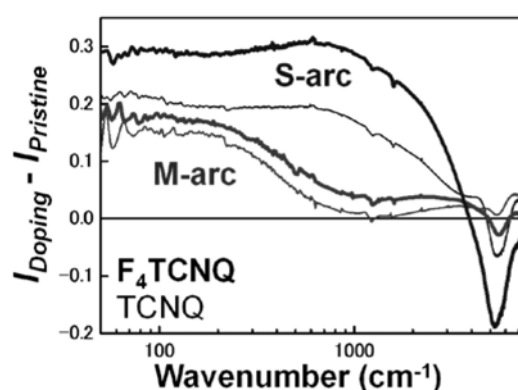


図 2.2.1.2-6 M-arcおよびS-arc試料について、化学ドーピング前後の差スペクトル。太線がF₄TCNQをドーパントとして使用した場合。細線がTCNQをドーパントとして使用した場合。

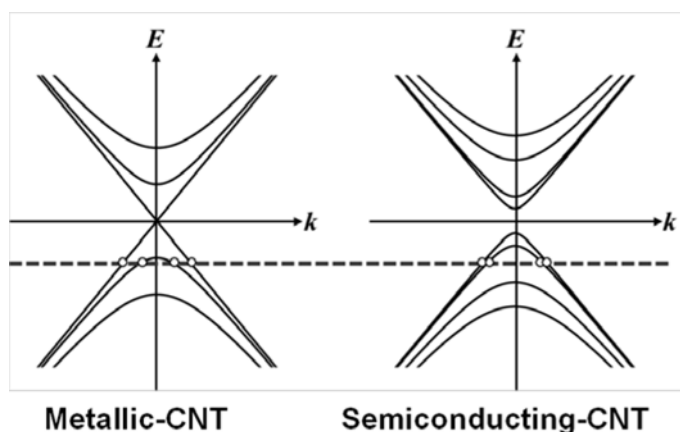


図 2.2.1.2-7 金属と半導体型単層CNTのバンド構造の概略図。

ド構造の概略図を示した。半導体CNTには約1eVでのバンドギャップが存在する一方、金属SWCNTはK点付近で線形な分散関係を示す。フェルミ準位は真空アニーリング後ディラック点近傍に位置し、その結果UV-vis-NIR吸収スペクトルにおいて明らかなバンド間遷移を観測することができる(図2.2.1.2-5)。UV-vis-NIRスペクトルの結果から、金属と半導体型CNTのフェルミレベルは F_4TCNQ ドーピングによって、図2.2.1.2-7の点線に下方シフトすると予想される。金属CNTの場合には、線形バンドに加えて新たなキャリアが最低放物線バンドにドーピングされる。放物線バンドの有限曲率のため、この帯域内のドーピングされたキャリアは線形バンドのものよりも重い有効質量と遅いフェルミ速度を持っていると考えられる。これらのキャリアは速度が遅いことにより共鳴条件が低い周波数にシフトする(図2.2.1.2-6)。一方、半導体CNTの場合、最もエネルギーの低い2つのバンドは、同様の直径を有する金属CNTの放物線バンドよりも、0点($E=0$)に近い。このため、半導体CNTの線形バンドのキャリアは、金属CNTの放物線バンドの底のキャリアよりも速い速度を有する。その結果、半導体CNTのスペクトル形状は、変化しない。この現象は、 F_4TCNQ より弱いp型ドーパントであるTCNQをドーピングした際に、より明らかであった(図2.2.1.2-6の細線)。つまり、Marc試料の信号の増大はより低周波数で顕著であった。同時に、スペクトル強度は 1000cm^{-1} 以上の高周波数範囲でほとんど変化していないことがわかる。つまり、ドーピングされたキャリアは、 F_4TCNQ の場合よりも重い有効質量、換言するとより遅い速度で運動するため、より低い共鳴周波数となると考えられる。これらの結果は、導電キャリアの共振条件がFIR周波数領域でのCNTの光学応答を理解するために重要であることを示している。

以上の結果は、フリーキャリアの運動が、単層CNTのFIR信号の原因であることを示唆している。当然のことながら、誘導された電流は、単層CNT上の欠陥やキルクの存在に大いに影響を受けるであろう。図2.2.1.2-4の実線及び破線は、直径0.8nmと4.0nmの単層CNTについて、理論式に基づいて算出した曲線である。2線間の差がわずかであることから、観測されるFIRピーク位置はCNTの直径にほとんど依存しないということを示している。

もし、フリーキャリアが散乱されることなくCNTに沿って運動する場合、共鳴周波数はこの理論曲線から導くことができるだろう。今回の試料はランダム配向であり、多くはバンドル状態であるにもかかわらず、比較的欠陥が少なく長いCNT(例えば超音波処理時間が10分のarc-CNTやeDIPS-CNT)についてはとてもこの理論曲線に近い値が得られている。そして、超音波処理時間を増加させると欠陥導入が増えるため、理論的曲線からの逸脱し始めることがわかる。これらの結果は、ランダム配向やバンドル形成の影響が、今回の実験条件下では小さいことを示唆している。

さらに、AFM観察により、ほぼ同じ L_{AFM} が得られたとしても、異なるFIRのピーク位置が観測される場合がある(図2.2.1.2-4(a))。例えば、ほぼ同じ730nmの L_{AFM} を示すarc-CNTとHiPco-CNTは、それぞれ約 102cm^{-1} および 190cm^{-1} と、異なるFIR

Rのピーク位置を示す。これはおそらく、CNTの壁に存在する欠陥やキックによって、異なる周波数で共鳴することを意味している。CNTチャンネルが欠陥（またはねじれ）の影響を受けて、いくつかの導電性パスで構成されている場合、「有効」長（ L_{IR} ）は、

$$L_{IR} = L_{AFM} / ((N_{\text{defect}} + 1)) \quad (1)$$

と表すことができるだろう。ここで、 N_{defect} は1本のCNT上に存在する平均欠陥数である。FIRピーク位置は導電長さに反比例するので、CNT上の欠陥部位の数 N_{defect} は、

$$1 / f_{IR} = \alpha L_{AFM} / ((N_{\text{defect}} + 1)) \quad (2)$$

から推定できる。そこで、図2-2-1-2-8 (a) に、それぞれの方法で合成されたCNTについて、FIRのピーク位置の逆数を L_{AFM} の関数としてプロットした。明らかに、 L_{AFM} は線形依存性を示し、その傾きは成長方法に依存して異なっている。(2)式からは、x切片がゼロであることが予想されるが、これらの直線の切片は有限な値を持っている。このような有限な切片は、チューブ端およびCNTチャンネルの欠陥の周囲にある不活性領域によるものと解釈できる。しかしながら、CNTの間でx切片の値が異なる理由は不明である。

共鳴ラマンスペクトルのDモードとGモードの強度比（G/D）は、欠陥やエッジの存在に関係しているため、これまでCNTの結晶化度を推定するためによく使用されてきた。そこで、図2.2.1.2-8 (a) で得られた各単層CNTについての直線の勾配をG/Dの値の関数としてプロットした（図2.2.1.2-8 (b)）。高いG/Dを有するeDIPSとarc-CNTは、より大きな勾配値を有していることがわかる。このように勾配とG/D値との間に良好な相関があることは、CNTの上に誘導されたプラズモンがCNT長さとは効率よく共鳴していることを示唆している。

FIRのピーク位置は、CNT壁の結晶性を通じて実効的なCNT長さを反映している
 ので、観察されるピーク位置は、直接CNT試料膜の電気抵抗と相関すると予想される。
 図2.2.1.2-9(a)に、光学測定のために使用したarc-CNT薄膜のV-I曲線を示す。
 ここでは、接触抵抗の影響を避けるために、同一の膜厚(250nm)および真空アニール条件
 の下、4端子測定をおこなった。そして、プローブ電極間の距離は、全ての測定で一定に
 保った。実際には、4端子測定のI-V曲線は、2端子測定値よりも、良い直線性を示し
 ている。

図2.2.1.2-9(b)に示すように、より長い超音波処理時間を施したCNT試料は、高い
 電気抵抗を示す傾向にある。例えば、10分間超音波処理したarc-CNTは300Ωの抵抗
 を示し、3時間処理したarc-CNTは1650Ωの抵抗値を示す。

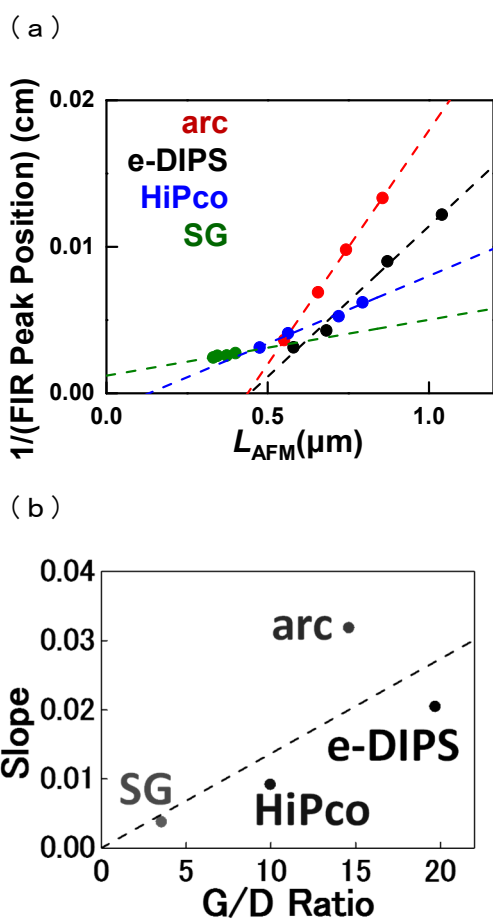


図 2.2.1.2-8 (a) FIR吸収ピーク位置
 の逆数と、AFM測定より見積もったCN
 T長さとの関係。(b) 上記(a)における
 各直線の傾きと、それぞれのCNTのG/
 D比との関係。

単層CNT薄膜試料の電気抵抗は、CNTの長さ及び直径、金属と半導体CNTの比率、ドーピングおよび吸着条件、及び幾何学的なネットワーク構造などの様々なパラメータによって影響される。今回の場合、ほとんどすべてのパラメータは、CNT長さを除いて、超音波処理で変化していない。つまり、抵抗の増加は、ソース電極とドレイン電極との間のCNTネットワークにおける接合部の数が増加することによるものと考えられる。実際、今回の単層CNT試料は、電気抵抗およびFIRのピーク位置（すなわち実効的なCNT

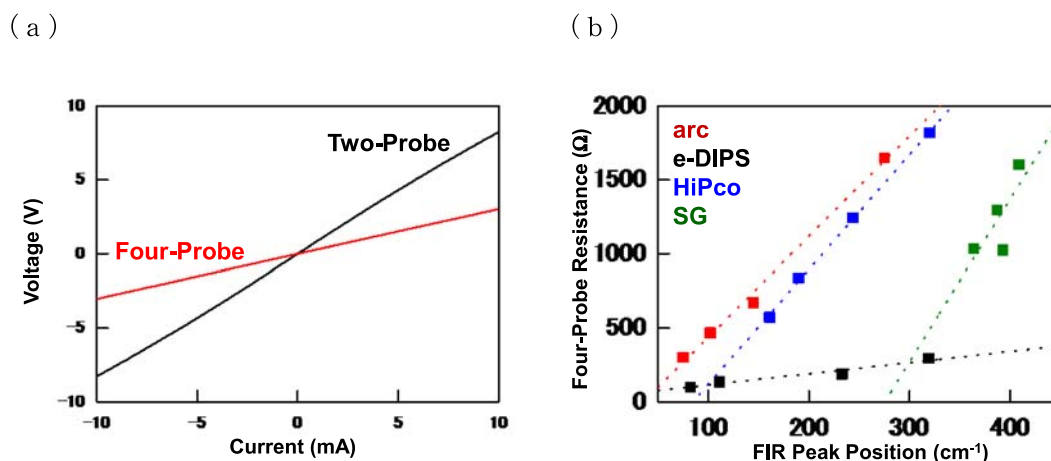


図 2. 2. 1. 2-9 (a)超音波処理を 10 分間おこなった arc-CNT 薄膜の $V-I$ 曲線。(b) 各試料から得られた 4 端子抵抗値とその FIR のピーク位置との関係。

長さ) の間に正の相関を示している (図 2. 2. 1. 2-9 (b))。これらの結果は、単層 CNT の FIR 信号は、きれいな CNT チャンネルにおける一次元プラズモンが起源であり、電流経路の長さが観測された共鳴条件を決定することを示唆している。

これらの実験結果から、この遠赤外吸収は単層 CNT 表面に存在するプラズモンによるアンテナ効果に由来すると結論づけた。つまり、遠赤外領域における吸収ピーク位置から、単層 CNT の長さを見積もることができる。さらに、観測された遠赤外吸収ピーク位置は、ラマン信号の G/D 比や CNT 薄膜の電導度と関連することを見出した。これらの実験結果は遠赤外吸収法で測定される CNT 長さが、CNT 上の欠陥間の距離であることを示すものである。

本事業によって開発したアンテナ効果による CNT 長さ評価法の有効性を確認するため、直径のより大きな多層 CNT について同様の実験をおこなった。ここで用いたのは次の 7 種類の多層 CNT である。(a) 日機装社製多層 CNT (平均直径 (dt)=33.9nm)、(b) 昭和電工社製 VGCF (dt =113.5nm)、(c) 昭和電工社製 VGCF-S (dt =67.6nm)、(d) 保土谷社製多層 CNT (dt =72.3nm)、(e) ナノシル社製 (dt =7.0nm)、(f) 昭和電工社製 VGCF-X (dt =13.4nm)、(g) CNano社製多層 CNT (dt =17.9nm)。

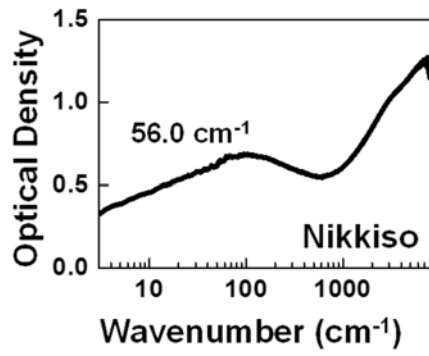
図 2. 2. 1. 2-10 に、シリコン基板上の各種多層 CNT 膜から得られた FIR スペクトルを示す。波数 100cm^{-1} 近辺において 2 つの異なる挙動が観測された。つまり、日機装、VGCF

F、VGCF-S、及び保土谷製の多層CNT（グループA）については、ブロードなピークが観測された。各多層CNT試料で得られたFIRピーク位置は、直線のベースラインを引いた後、ピークトップの周りを二次関数でフィットすることで見積もった。得られたピーク位置を、図中に示した。しかしながら、このピーク構造はナノシル、VGCF-X、及びCNano社製多層CNT（グループB）では観測されなかった。

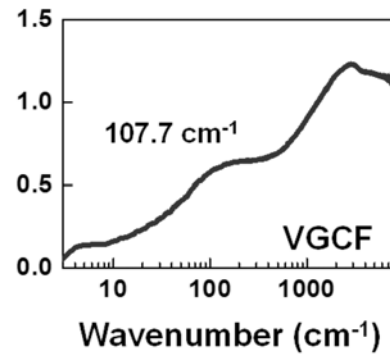
明らかに異なる2種類のFIRスペクトルは、それぞれの多層CNTの結晶性との幾何学的構造によって説明することができる。図2.2.1.2-11は、ここで用いた各多層CNTのSEM画像である。グループAの多層CNT（図2.2.1.2-11（a）－（d））は、表面にごみが少なく、ストレートなチューブ壁と1 μ m以上の長さを有した棒状構造をしている。一方、グループBの多層CNTは、多くのよじれや欠陥に起因するチューブの曲がりや破損がある（図2.2.1.2-11（e）－（g））。これらの差は、より明確に図2.2.1.2-12に示したTEM画像で観察することができる。グループAの多層CNTでは良好なグラフファイト壁構造が観察できるのに対し（図2.2.1.2-12（a）－（d））、グループBの多層CNTでは、欠陥やキックが多く存在することに起因して結晶化度が低いことがわかる（図2.2.1.2-12（e）－（g））。

次に、各多層CNTのラマンスペクトルを図2.2.1.2-13に示す。GバンドおよびDバンドが約1354 cm^{-1} と1583 cm^{-1} において、それぞれ観察される。G/D比は、CNTの結晶性を評価するための最も一般的に使用されるパラメータの一つである。今回観測されたGバンドとDバンドのピーク面積の比率を、図中に示した。明らかに得られたG/D値は、両グループ間で異なっている。グループAの多層CNTは約7.0以上の比較的高いG/D比を示している（図2.2.1.2-13（a）－（d））。しかし、Bグループの多層CNTは1.0未満の非常に小さいG/D比を与える。G/D比の差は、SEM及びTEM像から見積もった、結晶性の印象と一致している（図2.2.1.2-11及び図2.2.1.2-12）。

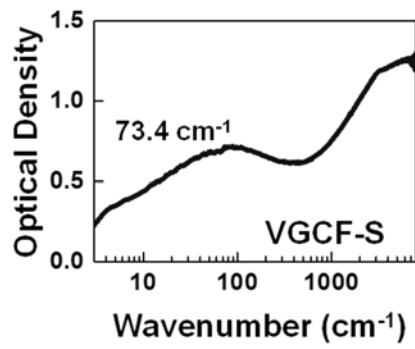
(a)



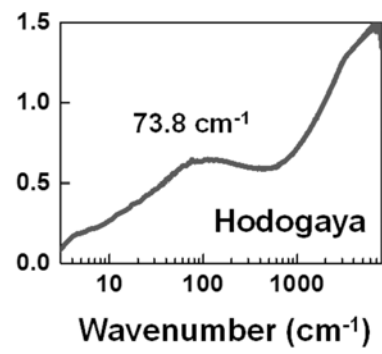
(b)



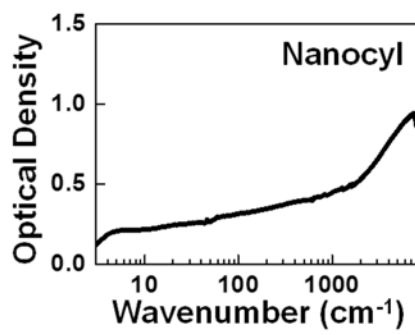
(c)



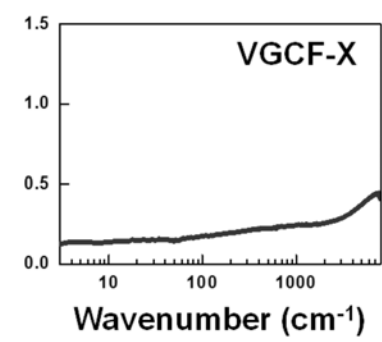
(d)



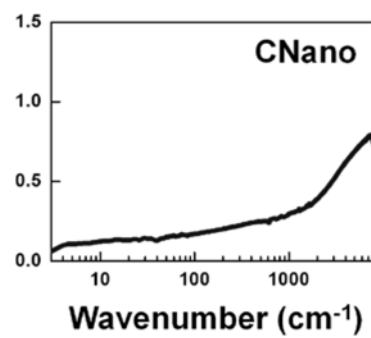
(e)



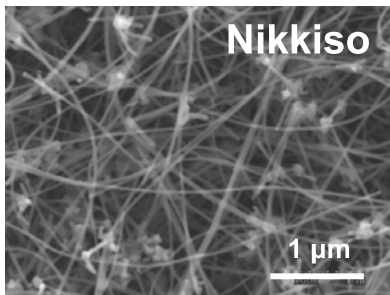
(f)



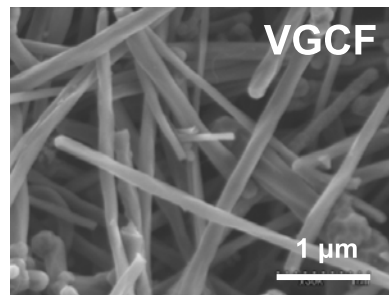
(g)



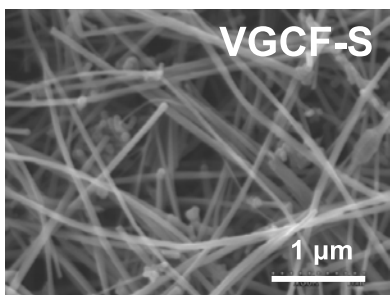
(a)



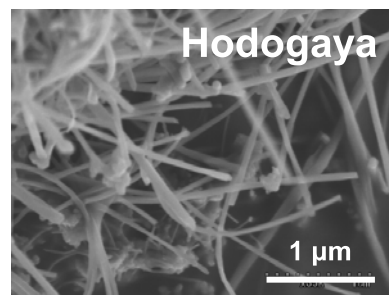
(b)



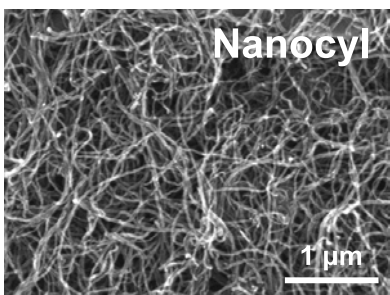
(c)



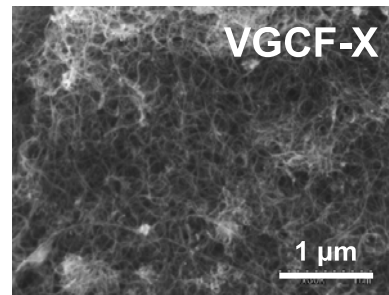
(d)



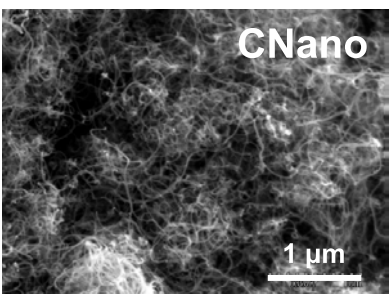
(e)



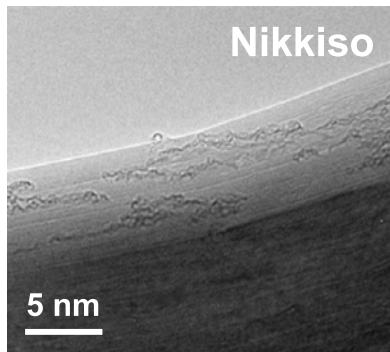
(f)



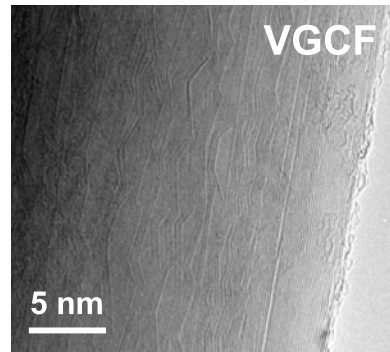
(g)



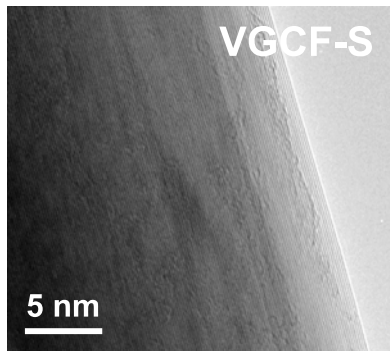
(a)



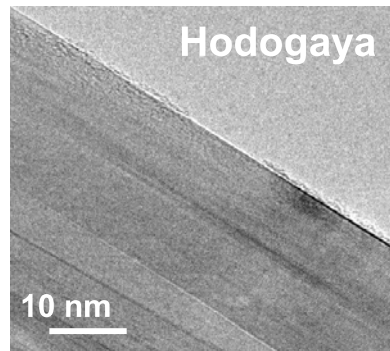
(b)



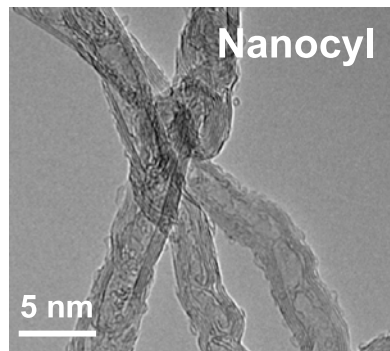
(c)



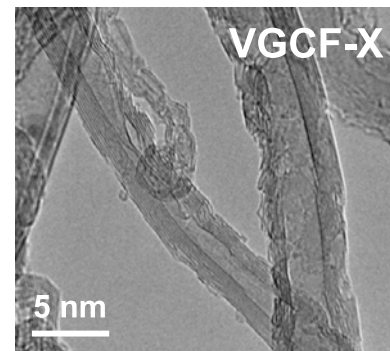
(d)



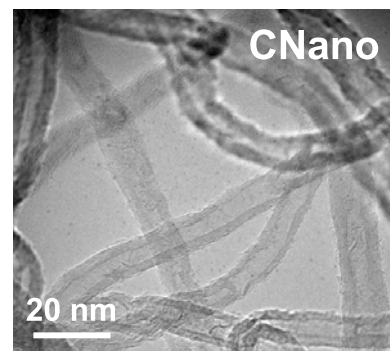
(e)



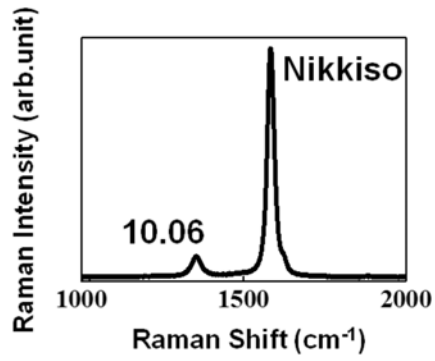
(f)



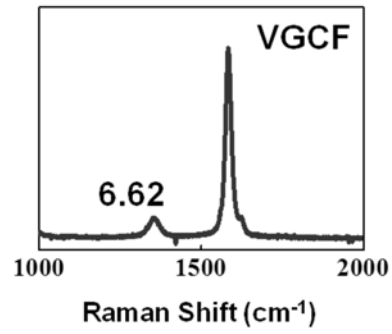
(g)



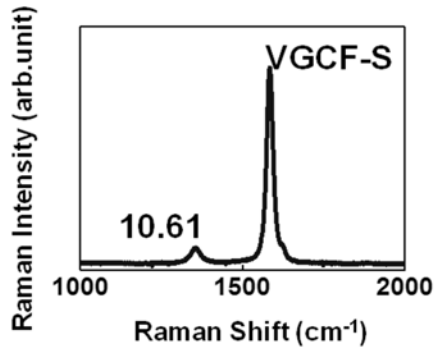
(a)



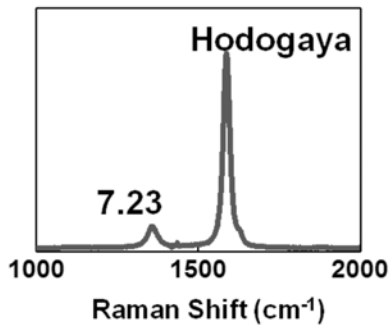
(b)



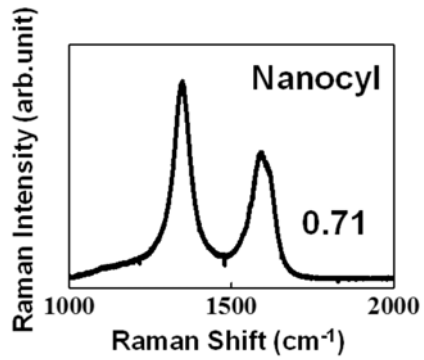
(c)



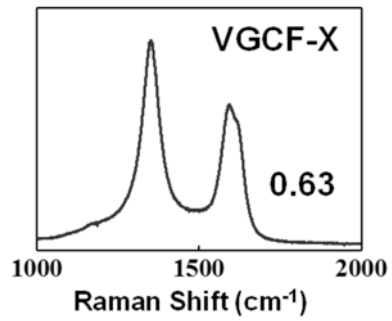
(d)



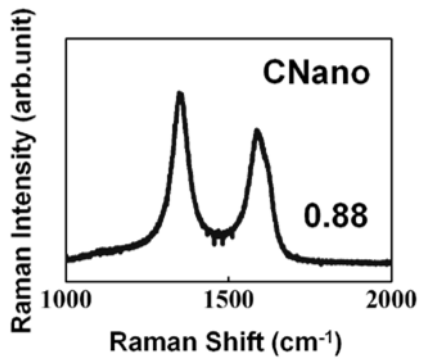
(e)



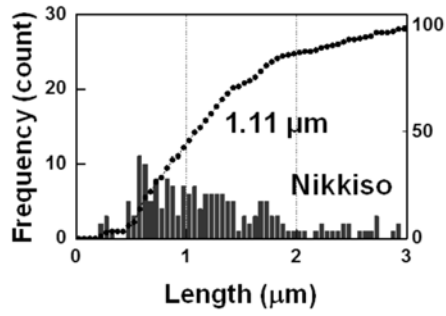
(f)



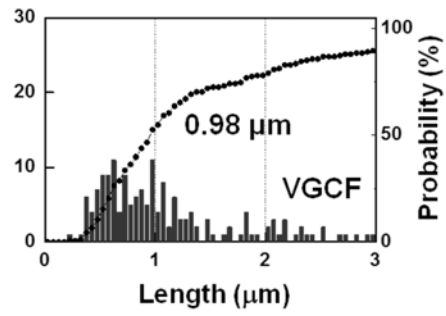
(g)



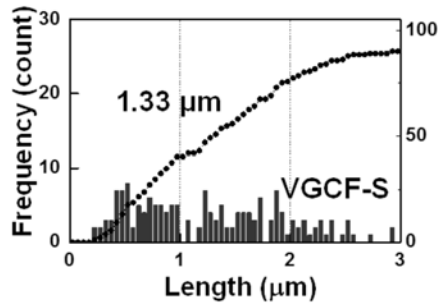
(a)



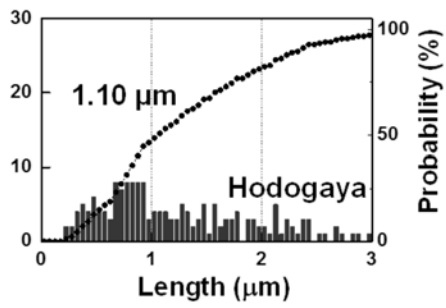
(b)



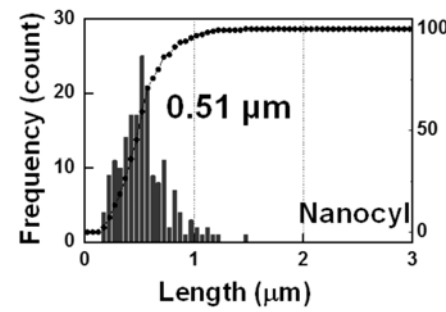
(c)



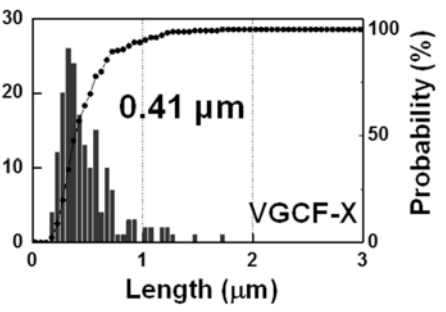
(d)



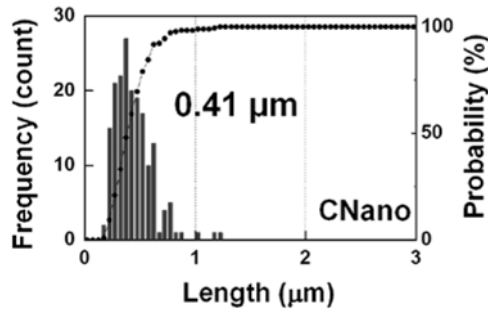
(e)



(f)



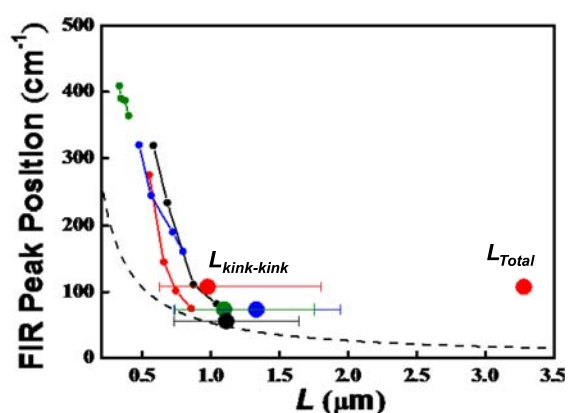
(g)



前述のとおり単層CNTにおいては観察されたFIRピーク構造は、一次元プラズモン共鳴モデルによって説明することができた。このモデルの重要な点は、FIRのピーク位置は、CNTチャンネル長の逆数に比例するという点である。そこで、図2-2-1-2-14に示すように、SEM観察に基づいた多層CNTの長さ分布を測定した。そして見積もったCNT長さ(L)に対して、グループAの多層CNTのFIRのピーク位置をプロットした(図2.2.1.2-15(a))。小さい黒丸は、前述した単層CNTの参照データ(図2.2.1.2-4(a))である。破線は、理想的な一次元チャンネルを仮定した場合の理論曲線である。ここで、VGCF-多層CNTについては、

$L \sim 1 \mu\text{m}$ と $L \sim 3.25 \mu\text{m}$ の2箇所にデータをプロットした。他のグループAの多層CNTは比較的直線的な形状を示すのに対し、図2.2.1.2-15(b)に示すように、いくつかのVGCF-CNTは屈曲構造を示した。 $L \sim 3.25 \mu\text{m}$ は、VGCF-CNTの平均全長(L_{Total})である。一方、 $L \sim 1 \mu\text{m}$ は、キंक間の直線部の長さの平均値($L_{\text{kink-kink}}$)である。 $L_{\text{kink-kink}}$ (VGCF)と他の3つの多層CNTのデータ点がよく、チャンネル長の逆数と相関していることがわかる(図2.2.1.2-15(a))。これは、FIR光がVGCF-CNTにおいてはキंक間の直線部分の長さで共鳴することを意味している。観測されたFIRのピーク位置と理論的予測との間の定量的な一致は非常によく、多層CNTのFIRピーク構造は、単層CNTと同様に一次元プラズモン共鳴によって説明可能であることを示唆している。

(a)



(b)

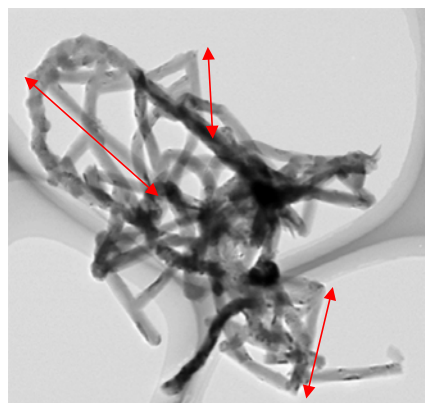


図 2.2.1.2-15 (a) 各多層CNTにおける観測されたFIRピーク位置とSEM観測により見積もられたCNT長さの関係。黒：日機装、赤：VGCF、青：VGCF-S、緑：保土谷。破線は理論曲線。(b) VGCFのTEM像。

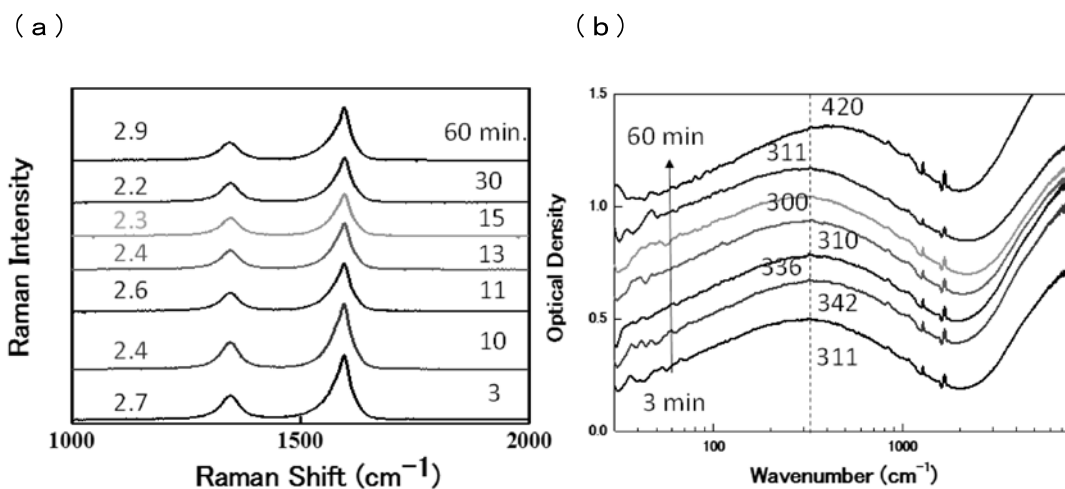


図 2. 2. 1. 2-16 超音波処理を 3～60 分間おこなった SG-CNT 薄膜から測定した
(a) ラマン散乱スペクトルと (b) FIR スペクトル。

図 2. 2. 1. 2-14 に示すように、B グループの多層 CNT は $0.5 \mu\text{m}$ の平均長さを有しており、この長さは、A グループの多層 CNT のほぼ半分の長さである。注目に値する重要な点は、たくさんの欠陥有する B グループの多層 CNT からは、直流導電率を測定することができ、実際これらの多層 CNT は導電性添加材料として一般に使用されている。このため、光誘導電流の共鳴条件は、直流導電率よりも、敏感に破たんすることがわかる。これは、FIR 強度が CNT チャンネルのきれいさに非常に敏感であるとする一次元プラズモンモデルと一致している。

本事業によって開発した CNT 長さ評価法は単層 CNT のみならず多層 CNT においても適用可能であった。種々の長さを持つ多層 CNT について、遠赤外吸収ピーク位置と SEM 観測によって求めた CNT 長さとを比較したところ、その関係は単層 CNT のそれとほぼ一致していた。実際、 $1 \mu\text{m}$ を超す長さの多層 CNT については 100cm^{-1} 以下の領域にピークが観測でき、本手法の適用範囲の広さを確認した。

以上の研究結果から、遠赤外領域におけるアンテナ効果を利用することによって、単層 CNT 長さを $100 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ の広範囲で測定できる手法を確立した。そして本手法は多層 CNT にも適用可能である。

本開発手法はラマン分光における G/D 比で品質が評価しづらい SG-CNT などに特に有効な手法である。例えば、図 2. 2. 1. 2-16 には、超音波処理を施した SG-CNT から得られたラマン及び FIR 測定結果を示す。図 2. 2. 1. 2-16 (a) のラマンスペクトルでは約 1600cm^{-1} の G バンドと約 1350cm^{-1} の D バンドが明瞭に観測されている。また、図 2. 2. 1. 2-16 (b) では、アンテナ効果によるブロードな FIR ピークが約 $100 \text{cm}^{-1} \sim 1000 \text{cm}^{-1}$ 領域に観測されている。図中の数字は、それぞれ測定により見積もられた G/D 比と FIR のピーク

位置である。一般にCNTは長い時間超音波処理をすれば欠陥が導入され、どんどんと短尺化される。この試料の場合、60分間超音波照射を境として、急激に破断強度などの特性が劣化することがわかっている。CNTが劣化するにもかかわらず、G/D比は2.2~2.9間をバラつき、系統的に変化していないことが図2.2.1.2-16(a)から見て取れる。一方のFIRのピーク位置は、3分から30分の間はあまり変化せず、60分後に約 310cm^{-1} から 420cm^{-1} へと長波数シフトしている(図2.2.1.2-16(b))。このように、G/D比と比較して、FIRスペクトルの方がSG-CNT劣化の様子を的確に評価していることがわかる。

FIR吸収ピーク位置は、試料中に含まれるアモルファスカーボンの影響をほとんど受けない。CNT試料にアモルファスカーボンを添加する実験をおこなったところ、ほとんどそのピーク位置は変化しなかった。これはアモルファスカーボンの影響を大きく受けるラマン信号のG/D比を長さ評価に用いることに対する大きなメリットである。

また、前述のとおり、直径に対する依存性が小さいことも有利である。このことは、直径の異なるCNT間の比較がFIR測定では可能であることを意味している。一方、G/D比をもちいた品質・長さ評価の場合、CNTのラマン散乱は共鳴現象であることから、直径が変化すると励起されるCNTの種類が異なり、単純に異なるCNT同士を比較することができない。

さらに、アンテナ効果による赤外吸収を利用した単層CNT長さ評価法の適応範囲を広げるため、透明導電膜などに用いられるポリマー膜中に単層CNTを分散させた試料の測定を行った。その結果、ポリエチレンテレフタレート(PET)膜中のCNT試料からも、従来のSi基板上的試料とほぼ同様のFIR吸収スペクトルを得ることができた。

(2) 単層CNT直径及びカイラル指数評価システム開発

単層CNTはvan Hove特異点間で光遷移確率が共鳴的に増大するため、分光法をもちいた評価をおこなう場合、もちいる励起光の波長によって、検出される単層CNTの種類が異なってくる。つまり、多種多様な単層CNTの評価のためには多種類の励起レーザーを搭載した評価装置を構築することが必須となる。そこで本研究課題では、ラマン分光法および発光分光法を組み合わせることにより、半導体単層CNTについては直径0.6~2.0nm、金属単層CNTについては直径0.6~1.7nmの直径範囲にわたって定量測定可能な評価システムを開発した。

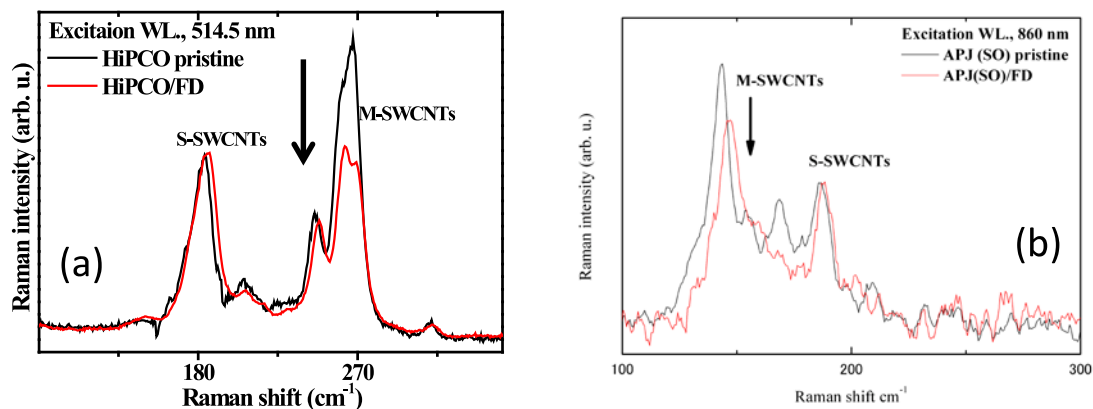


図2.2.1.2-17 フラロデンドロン（FD）によって抽出された(a) HiPCO-CNT 試料と(b) アークCNT試料から得られた共鳴ラマンスペクトルと、元の単層CNT 試料から得られた参照スペクトル(励起波長はそれぞれ(a) 514.5nm、(b) 860nm)

そして、本評価システムをもちい、様々な直径分布を持つ単層CNTについて、その金属半導体比を測定する条件を見出した。図2.2.1.2-17はHiPCO法およびアーク放電法によって合成された単層CNT（それぞれの直径が約1.0nmおよび約1.5nm）から得られたラマンスペクトルのRBM（呼吸モード）領域を示す。ここでは、フラロデンドロンをもちいて半導体CNTの割合を高めた試料と、元の試料との比較をおこなっている。HiPCO-CNTでは、波長514.5nmのレーザーで光励起した場合、半導体および金属CNTを同時に観測することができる。実際、180cm⁻¹付近で観測されるピークは、直径約1.3nmの半導体CNTに起因するピークであり、270cm⁻¹の付近で観測されるピークは、直径約0.9nmの金属チューブに起因するRBMピークである（図2.2.1.2-17（a））。半導体CNTの割合が高い試料では、270cm⁻¹の信号強度が相対的に小さくなっていることがわかる。RBM強度の比から、半導体CNTの割合が、67%から82%に上昇していると思積もることができた。

一方、アーク放電法で合成された単層CNTについて、波長860nmの励起レーザーをもちいた共鳴ラマンスペクトルを図2.2.1.2-17（b）に示す。100-170cm⁻¹の範囲で観測されるピークは、直径約1.7nmの金属チューブに起因するRBM信号であり、170-200cm⁻¹の領域で観測されるピークは、直径約1.4nmの半導体チューブに起因するRBMピークである。フラロデンドロンで抽出した試料においては、金属CNTのRBM強度が減少していることがわかる。強度比から半導体CNTの割合が、67%から89%に上昇したことがわかる。この89%という値は、吸収スペクトルから見積もった値（85%）にも近かった。

次に、吸着分子と単層CNTとの相互作用を調べるため、C₆₀フラーレン分子を単層CNTに内包し、主に共鳴ラマン分光による解析をおこなった。ここではアーク放電法によって合成された単層CNT（平均直径約1.5nm）をもちいた。CNT試料は界面活性剤をも

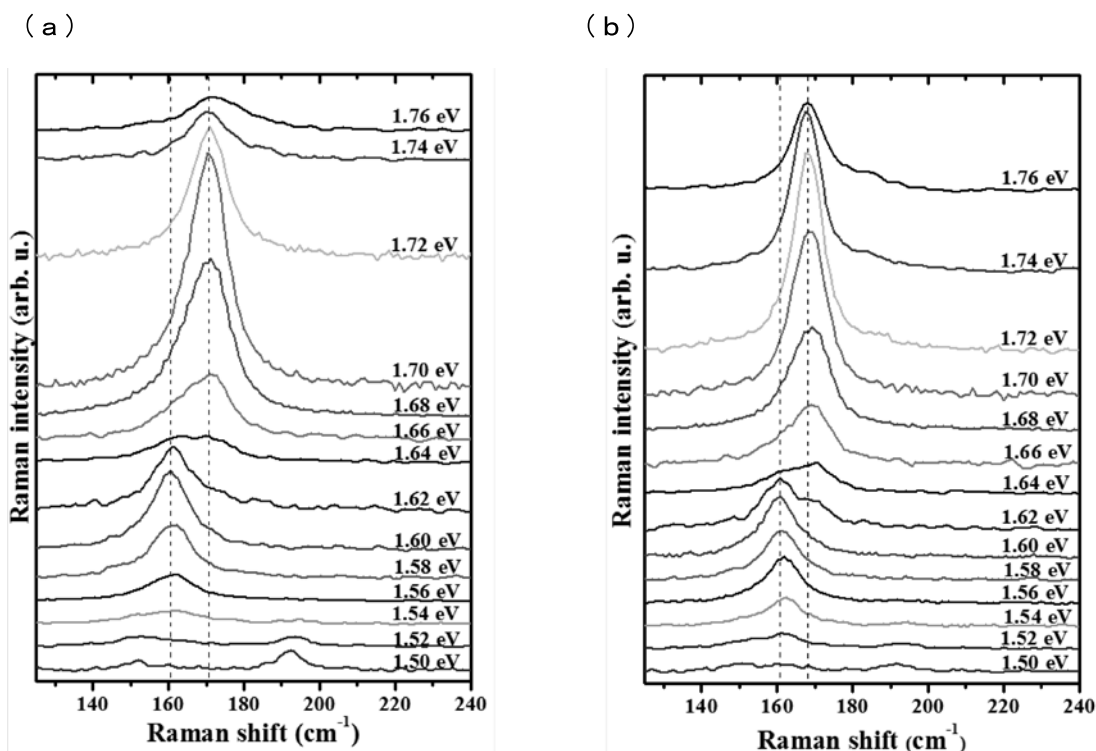


図2.2.1.2-18 (a) 空の単層CNT、(b) C_{60} を内包させた単層CNTから得られた共鳴ラマンスペクトル (RBM領域)。

ちい重水に分散させた。図2.2.1.2-18には励起エネルギーを1.50eVから1.76eVまで変化させた場合の共鳴ラマンスペクトルにおけるRBM領域を示す。(a)は空の単層CNT、(b)は C_{60} を内包させたCNTから得られたものである。励起エネルギーが約1.6eVと1.7eVの場合、160および170 cm^{-1} に顕著なRBMピークが観測される。これらは、それぞれ直径1.3nm、1.5nmの単層CNTに由来する信号である。 C_{60} 内包の前後でそれほどRBM信号の形状が変化しないことがわかる。得られたラマンスペクトルを二次元等高線プロットした(図2.2.1.2-19(a)、(b))。実験結果をローレンツ関数により曲線フィッティングし、それぞれのRBMピークを同定した。その結果を図2.2.1.2-19(c)、(d)に示す。典型的ないわゆる“ $2n+m$ ”ファミリーパターンが得られており、今回の解析が妥当であることを示唆している。

C_{60} 内包の効果を調べるため、各カイラル指数(n , m)におけるRBM振動数変化および光学的遷移エネルギー変化に注目した。振動数変化をCNT直径でプロットした結果を図2.2.1.2-20に示す。黒丸は半導体性CNT、赤丸は金属性CNTから得られた結果である。半導体CNTの場合、直径約1.3nm以下では振動数変化($\Delta\omega$)が正となっている。これは内包 C_{60} とCNTとの距離が近く、分子間相互作用の反発項が主に働いているためである。直径が大きくなると引力項が主要成分となり、 $\Delta\omega$ は負の値になり、1.41nm付近で極小になる。この直径は C_{60} とCNT間が0.35nmであることに相当し、グラファイトの

面間距離に近い (0.335nm)。その後、 C_{60} -CNT間距離が広がっていくにつれて、相互作用は弱くなり、ゼロへと漸近している。

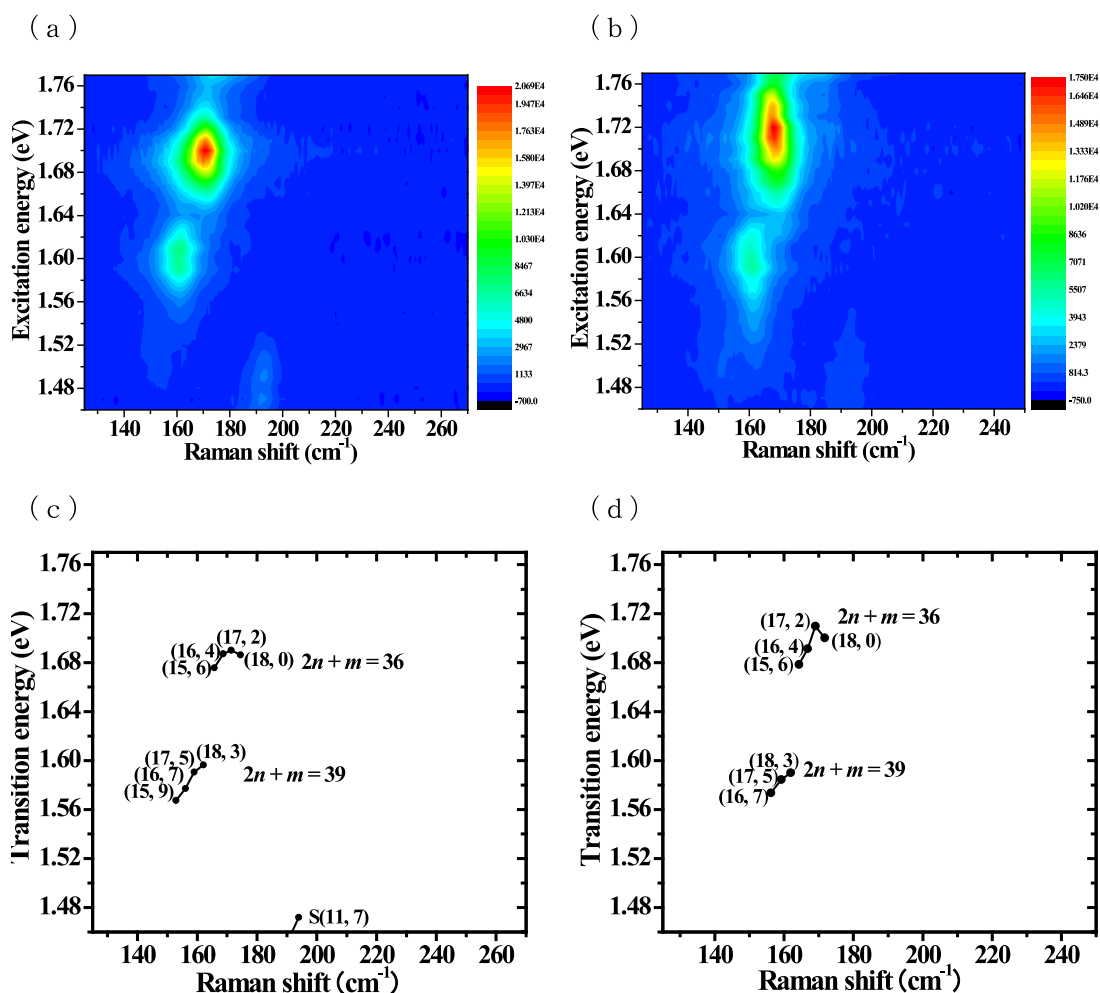


図 2.2.1.2-19 (a) 元の CNT および (b) C_{60} 内包 CNT より得られた RBM 領域の二次元等高線プロット。(c)、(d) 曲線を解析して得られた各ピーク位置と同定されたカイラル指数。

直径の大きな領域で観測されている金属 CNT の負の振動数変化 ($\Delta\omega < 0$) も同じメカニズムで解釈することができる。つまり、この直径領域においては C_{60} と CNT 間に働く分子間力は主に引力的であり、結果的に振動数が低くなる。注目すべきは、同じ直径領域であれば金属 CNT の $\Delta\omega$ は、半導体 CNT のほぼ半分のことだ。単純に解釈すれば、 C_{60} と金属性 CNT との相互作用は、 C_{60} と半導体 CNT のそれに比べて小さいということの意味する。

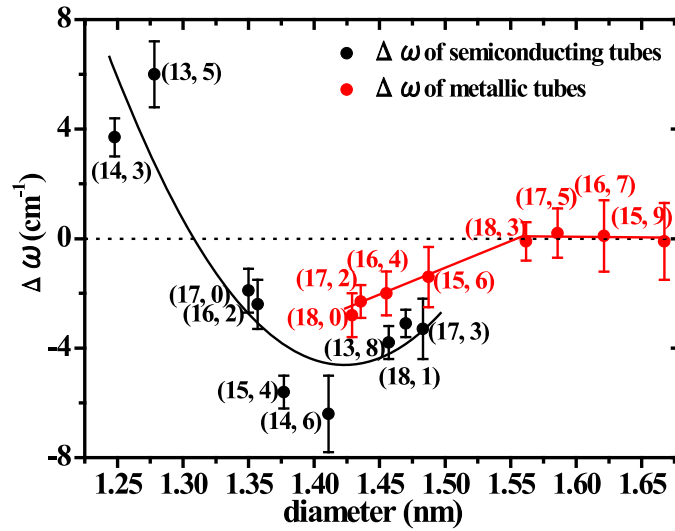


図 2.2.1.2-20 C_{60} を内包することによるRBM振動数変化 ($\Delta \omega$) のCNT直径依存性。黒丸が半導体CNT、赤丸が金属CNT。

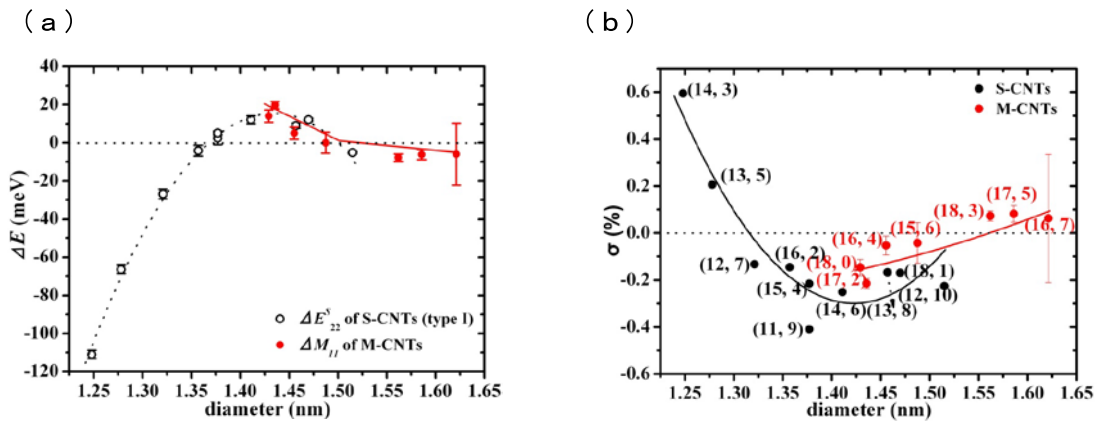


図 2.2.1.2-21 (a) C_{60} 内包前後でのCNTの光学遷移エネルギーの変化 (ΔE) のCNT直径依存性。黒丸が半導体CNT、赤点が金属CNT。(b) ΔE から見積もられた各CNTにかかった動径方向へのひずみ (σ)。黒点が半導体CNT、赤点が金属CNT。

次に、 C_{60} 内包前後でのCNTの光学遷移エネルギーの変化 (ΔE) について考察する。図2.2.1.2-21 (a)において、白丸および赤点で示しているのが、それぞれ半導体CNTと金属CNTについての結果である。直径が小さい領域 (約1.35nm以下) で ΔE が負になっている。これは C_{60} が内包されたことによってCNTが内側から押され、格子にひずみが生じたものと解釈できる。したがって、直径が大きくなると C_{60} とCNTの距離が大き

くなり、1.35nm付近でゼロとなる。その後、引力的な分子間力が働き、今度はCNTが内側に引っ張られるため、 ΔE は正となる。さらに分子間距離が開いていくと引力相互作用も弱くなり、ゼロへと漸近していく。

今回測定したCNTにかかるひずみ (σ) は ΔE の値から次式によって見積もることができる。

$$\Delta E = -3.6 \times t \times \sigma \times \cos 3\theta \quad (3)$$

ここで、 t はホッピングパラメータ、 θ はカイラル角である。各CNTについて計算された σ をCNT直径でプロットした結果を図2.2.1.2-21(b)に示す。黒点が半導体CNT、赤点が金属CNTである。この σ の直径依存性も C_{60} とCNT間に働く分子間相互作用によって説明することができる。注目すべきは、 C_{60} を内包することによるRBM振動数変化 ($\Delta \omega$) (図2.2.1.2-20)と同様に、 C_{60} と金属性CNTの相互作用の方が、半導体CNTとのそれよりも小さいということである。

以上の結果より、ラマン散乱などの分光法によって単層CNTに吸着した分子を検出できることを示した。そして、 C_{60} フラーレンとCNTとの分子間相互作用は、金属性単層CNTよりも半導体性単層CNTの方が大きいことを明らかにした。

さらに、単層CNTの中空に分散溶液である水が内包された場合、内包されない場合に比べて単層CNTの発光エネルギーが低エネルギー側にシフトすることを見出した。図2.2.1.2-22には、空気中で酸化処理を施した単層CNTから得られた二次元発光(PL)マップを示す。黒丸で示しているのは酸化処理前の元の単層CNTのPLピーク位置である。矢印で示しているように、どのカイラル指数の単層CNTについても酸化処理後にはPLピーク位置が励起、発光波長共に長波長シフトしていることがわかる。この長波長シフトは、単層CNTが溶媒である重水の内包することによる環境効果として理解することができる。つまり、酸化処理によってCNTに空孔が生じ、溶媒である重水がCNTの内部に入り込んだと解釈できる。実際、 C_{60} フラーレンをこの単層CNTに内包させることが可能であった。

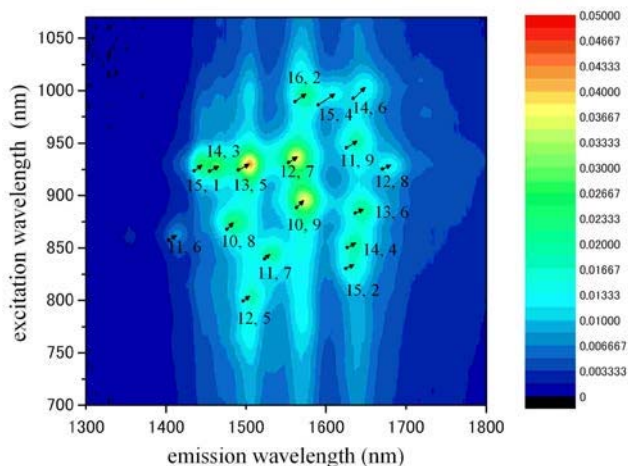


図 2.2.1.2-22 空気中で酸化処理を施した単層CNTから得られた2次元発光(PL)マップ

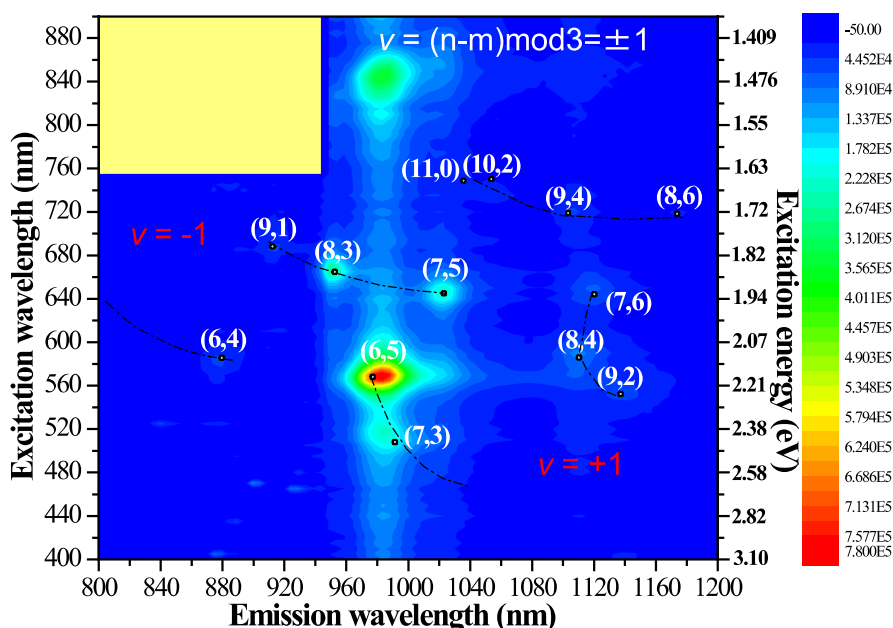


図2. 2. 1. 2-23 C o M o C A T単層CNTの分散水溶液から得られた二次元PLマップ。

この手法によって単層CNTの空孔の有無を簡単に判断できる。例えば、図2. 2. 1. 2-23に示したのは市販されているC o M o C A T単層CNTの分散水溶液から得られた二次元PLマップである。図中の白丸は、従来報告されている単層CNTの発光ピーク位置である。これをみると、この試料中のカイラル指数(6, 5)のCNTにおいて、PLピーク位置が長波長側にずれていることがわかる。つまりこのCNT試料には購入時点でたくさんの空孔が存在していることが示唆される。

(3) 複合材中の単層CNT評価法の開発

複合材を作製する上で、基礎物性に優れたCNTの特性を損なわずに最大限に引き出すためには、CNT1本1本の品質、溶液中のCNT分散状態、複合部材中の分散状態という3点を適切に評価し、複合材の物性値とそれら評価結果との相関関係を明らかにする必要がある。本事業においては、CNT1本1本の品質を評価する手法として、アンテナ効果によるFIRスペクトルを利用したCNT長さ・品質評価法を開発した。そこでさらに、分散液および複合材料中のCNT分散体評価法についての検討をおこなった。

MIBKおよび水を溶媒としてもちいた単層CNT分散液の評価を、ディスク式遠心沈降法によりおこなった。分散方法によりCNT分散体のサイズ分布が異なることが分かった。それらの分散液をもちいて複合材を作製した場合、良好な物性値を得るには、分散液中に0.1~1μm程度の凝集体を均一に形成させることが重要であることが分かった。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 実施計画に示す最終目標に対する達成度

単層CNTの精密計測評価技術として、直径及びカイラル指数評価技術に加え、長さ分布を広範囲(100nm-10 μ m)にわたって、迅速に評価する手法、更には、単層CNT中に含まれる吸着分子、原子空孔、転位および不純物を検出する技術を開発する。

: 遠赤外領域におけるアンテナ効果を利用することによって、単層CNT長さを100nm~10 μ mの広範囲で測定できる手法を確立した。さらには、発光およびラマン分光法によって単層CNTとフラーレンなどの吸着分子・不純物との相互作用を検出する手法、単層CNTの発光ピーク位置によって、CNT壁中の空孔を効率的に計測できる手法を開発した。

: 達成

(まとめ)

(1) 遠赤外領域におけるアンテナ効果を利用することによって、単層CNT長さおよび品質を100nm~10 μ mの広範囲で簡便に測定できる手法を確立した。

(2) 様々な直径分布をもつ単層CNTに対応可能な直径・カイラル指数測定システムや、金属・半導体特性評価法を開発し、単層CNTとフラーレンなどの吸着分子・不純物との相互作用を検出する手法およびCNT壁中の空孔を効率的に計測できる手法を確立した。

(今後の展開)

本事業で確立した遠赤外吸収による単層CNT長さ・品質評価法に加え、後継プロジェクトである「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト/②ナノ炭素材料の応用基盤技術開発」において、分散液中および複合材中のCNT分散体評価法の開発・改良をおこない、CNT複合材料の総合的な評価法を確立する。それらの技術をもちいて、用途開発企業の作製したCNT製品の評価及び診断をおこない、これまでブラックボックスであった各工程でのCNTの状態と最終製品の特性とを関連付けることで、各CNTの特性に応じた応用開発に対する支援をおこなう。

2. 2. 1. 3 「炭酸ガスレーザー蒸発法を用いたCNT形状制御基盤技術開発」

1) 研究開発成果の概要

- (1) 単層CNTの直径・半値幅制御とG/D比向上の検討
- (2) 量産化技術検討
- (3) 透明導電性材料評価

2) 研究開発成果

- (1) 単層CNTの直径・半値幅制御とG/D比向上の検討

単層CNTの製造に使用する装置の概要を図 2.2.1.3-1 に示す。本装置の特徴は、炭酸ガスレーザー蒸発法を用いるが電気炉を使用しないことにある。この点はスーパーグローブ法やeDIPS法などのCVD法と比べて、製造コストの面で優位な点であろう。真空中に耐えられる製造チャンバーの中心に、触媒金属を含有したターゲット（本プロジェクトではFe触媒とNiTi触媒をそれぞれ用いた）を設置する。そこに炭酸ガスレーザー（波

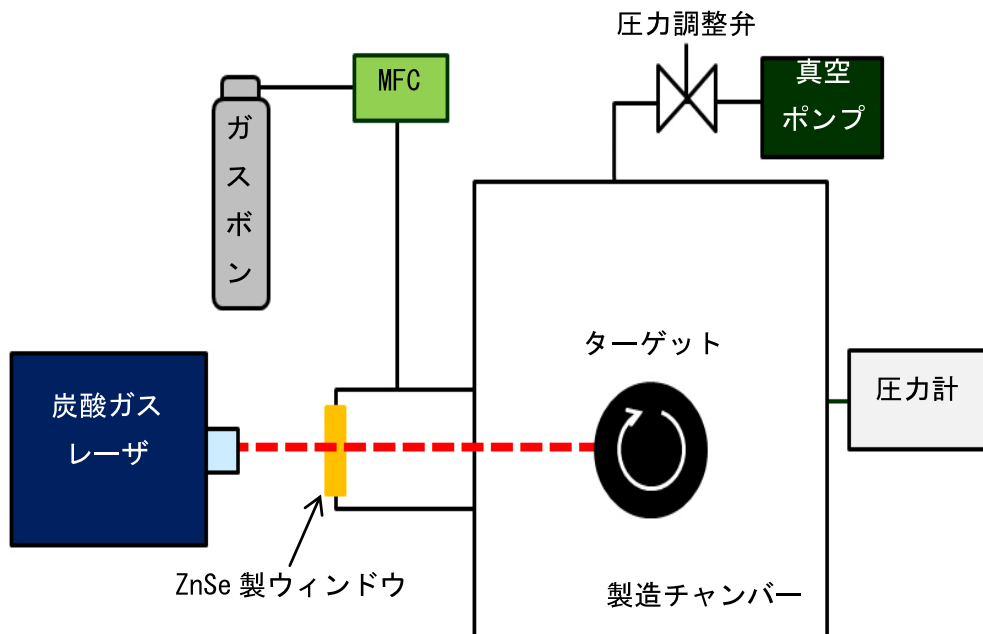


図 2.2.1.3-1 炭酸ガスレーザー蒸発法を用いた単層CNT製造装置の概要。

長：10.6 μm) 光を照射し、単層CNTの製造を実施する。

その結果、図 2.2.1.3-2 に示すように、いずれの触媒金属種の場合においても、単層CNTが製造可能であることを確認した。また、得られたTEM像からそれぞれのCNT直径を測定し、図 2.2.1.3-3 のヒストグラムを作成した。さらに、得られたヒストグラムから、ガウス関数フィッティングを使い平均直径と半値幅を測定したところ、平均直径と半値幅はそれぞれFe触媒の場合は2.0nmと0.6nm、NiTi触媒では1.8nmと0.2nmであっ

た。既知の単層CNTの中では平均直径が太いのが特徴であり、さらにスーパーグロース法やeDIPS法などのCVD法で合成された単層CNTと比べて直径分布の半値幅が極めて狭いという優位性を見出した。次に、これら単層CNTの結晶性を評価するためにラマン散乱測定を実施し、その結果を図 2.2.1.3-4 に示す。結晶性の指標としてG/D比を用いたところ、Fe触媒とNiTb触媒のそれぞれで製造した単層CNTのG/D比はそれぞれ最高で130と90であった。ただし、このG/D比のD値には非晶質炭素成分も含み、かつ得られたスペクトルから分離することは困難であるが、本来のG/D比は130以上であると考えられる。

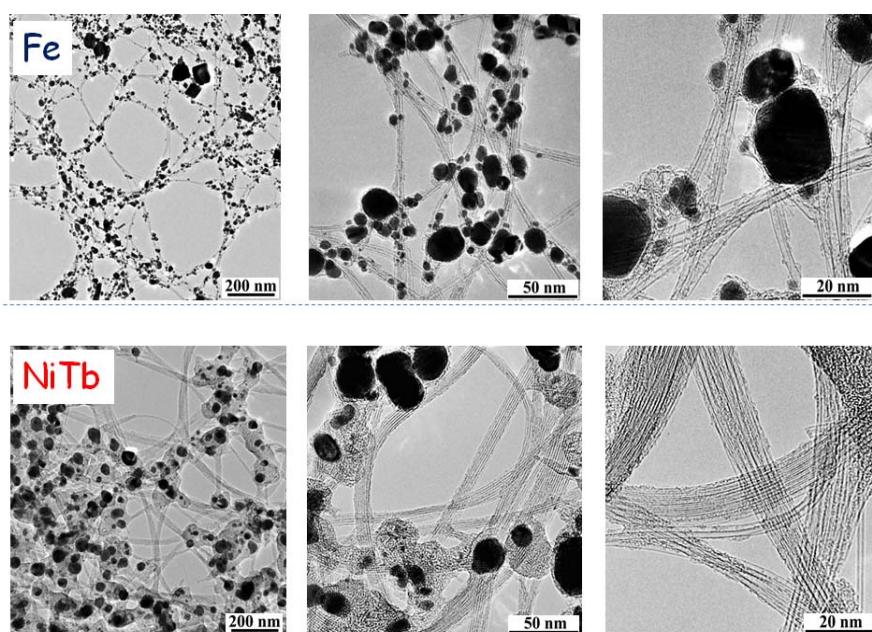


図 2.2.1.3-2 Fe触媒とNiTb触媒含有ターゲットで製造した単層CNTのTEM像。

(2) 量産化技術検討

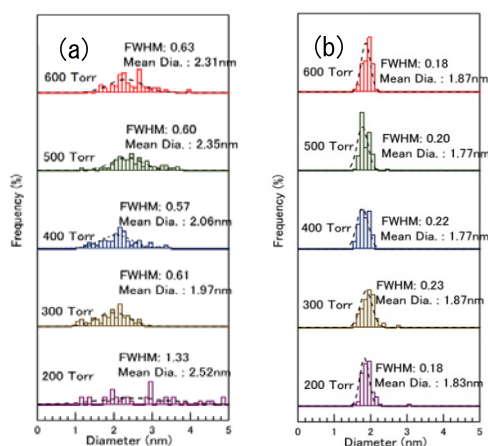


図 2.2.1.3-3 (a) Fe 触媒と (b) Ni/Tb 触媒含有ターゲットを使用し、異なる圧力で製造した単層CNTの直径ヒストグラム。

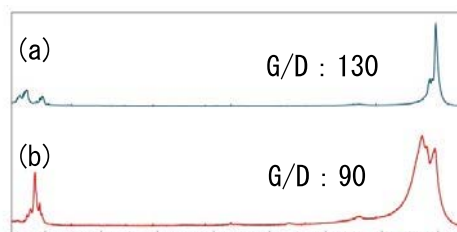


図 2.2.1.3-4 (a) Fe 触媒と (b) Ni/Tb 触媒含有ターゲットでそれぞれ製造した単層CNTの代表的なラマンスペクトル。

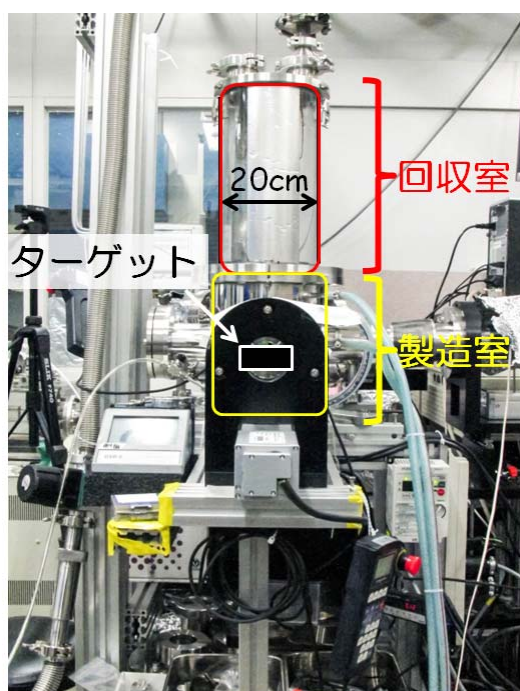


図 2.2.1.3-5 単層CNTの量産化技術検討用装置の全体像。

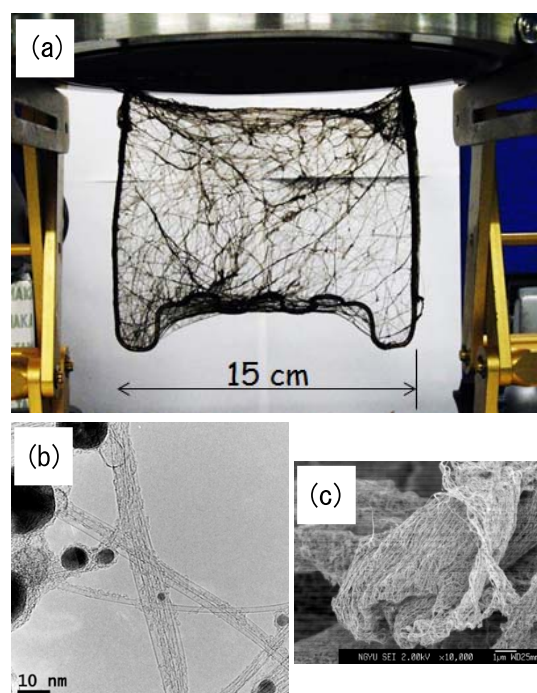


図 2.2.1.3-6 量産化技術検討用装置で製造した単層CNTの (a) 写真と (b) TEM像、(c) SEM像。

単層CNTの量産化を検討するにあたり、連続運転の長時間化や休止時間の短縮化、単層CNTの回収方法などがキーポイントとなる。そこで、冷却機構（長時間運転のため）

を持ち、コンパクトで製造室と回収室が分離した構造（ターゲット交換時間やサンプル回収時間を短縮するため）で電気炉を使用しない装置を製作し、量産化装置のための情報収集を実施した。今回製作した量産化技術検討用装置を図 2.2.1.3-5 に示す。従来装置では運転時間と回収時間はそれぞれ最大 1 分と最短 10 分程度であったが、量産化技術検討用装置ではそれぞれ最大 10 分と最短 2 分であった。また、ターゲット交換時間はターゲットホルダーの構造を変更していないために、顕著な差は確認できなかった。量産化技術検討用装置で製造したサンプルの写真と TEM 像、SEM 像を図 2.2.1.3-6 にそれぞれ示す。量産化技術検討用装置でも従来装置同様に単層 CNT の製造が可能であり、従来装置よりも多量のサンプルを製造できることを確認した。

(3) 透明導電性材料評価

量産化技術検討用装置で製造した単層 CNT の透明導電性材料評価は、東レ(株)において実施した。当初、この評価のためには産総研 岡崎グループにおいて試料中に含まれている金属触媒などを除去した試料を東レ(株)へ送付する予定であったが、金属触媒除去条件探索の時間を確保することが困難であったため、未処理単層 CNT を送付した。東レ(株)において透明導電性材料評価を実施したところ、シート抵抗値は透過率 88.5%において $3 \times 10^4 \Omega/\square$ であった（図 2.2.1.3-7）。また、SEM 観察から、シート表面には図 2.2.1.3-8 に示すように単層 CNT 以外に微粒子状成分が多く存在し、分散されないバンドル状単層 CNT も確認できることから、粒子状成分の除去と分散性向上により透明導電性フィルムの性能向上が期待できる。また、図 2.2.1.3-8 から、長さ $10 \mu\text{m}$ 以上の単層 CNT も確認できることから、単層 CNT フィルム生成の問題点の一つであった長い単層 CNT 作製には、本法で解決できる可能性を示唆している。

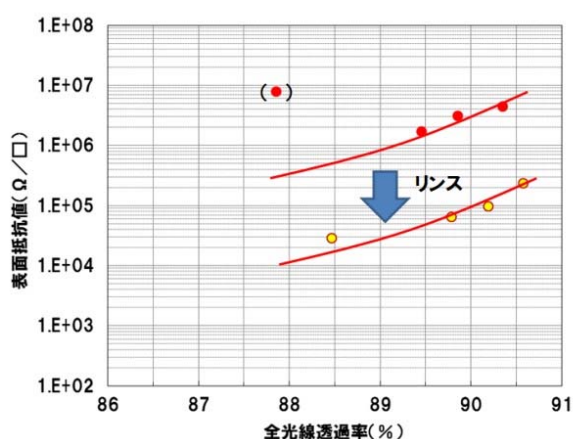


図 2.2.1.3-7 未処理単層 CNT のシート抵抗測

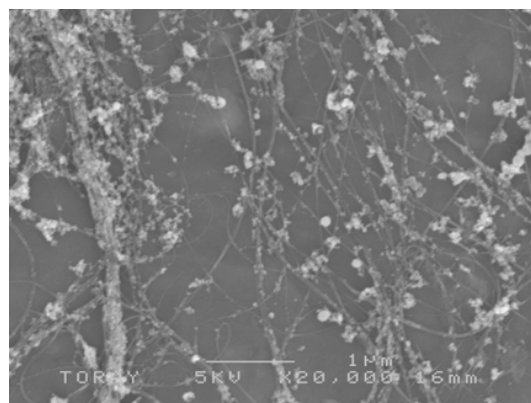


図 2.2.1.3-8 シート抵抗測定に使用した膜表面の SEM 像。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

ア. 既存のCVD法（スーパーグローブ法やeDIPS法など）に対する優位性を明らかにする。

：電気炉による昇温を必要としない炭酸ガスレーザー蒸発法により、直径：2.0nm、半値幅：0.2nm、G/D比：130の特徴を持つ単層CNTの製造条件を確立した。

：達成度 100%

イ. 市場評価に耐えうる応用例を少なくとも1件開発する。

：炭酸ガスレーザー蒸発法で合成した単層CNTを東レ(株)に試料提供して透明導電膜としての評価を行い、粒子状成分の除去と分散性向上により透明導電性フィルムの性能向上が期待できるという結果が得られた。

：達成度 100%

(まとめ)

(1) 炭酸ガスレーザー蒸発法により、直径：1.8nm（半値幅：0.2nm）や直径：2.0nm（半値幅：0.6nm）、G/D比：130の特徴を持つ単層CNTの製造条件を確立した。

(2) 電気炉を使用しないコンパクトな量産化装置を製作した。

(3) 東レ(株)社にて透明導電膜の測定を実施した。

(今後の展開)

本事業で確立した炭酸ガスレーザー蒸発法を用いた単層CNTの製造条件を改良し、G/D比 300 以上の高結晶性の単層CNTの製造を目指す。また、透明導電性材料の性能を低下させる原因の一つである粒子状成分の製造段階での低減を目指す。これらの改良に注力し、既存の透明導電性材料の代替材料候補になれる単層CNTの製造を目指す。

2. 2. 1. 4 「スーパーグローソ法 CNT の形状制御と形状評価技術開発」

2. 2. 1. 4. 1 「スーパーグローソ法による単層 CNT 形状制御合成基盤技術開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(1) 単層 CNT フォレストの直径を広範囲 (1.3~3nm) かつ高精度 (0.1nm 間隔) で制御する合成技術の開発

(2) 単層 CNT フォレストの長さ (高さ) を 10 μ m~5mm で制御する合成技術の開発

(3) 比表面積 2000m²/g以上を有する単層 CNT フォレストの開発

(4) 金属触媒含有率が 200ppm 未満の高純度単層 CNT フォレストの開発

(5) 単層 CNT フォレストの配向性をほぼ無配向 (配向係数 : 0.0) からほぼ完全配向 (配向係数 : 0.85) までの広範囲で制御する合成技術の開発 (配向係数 : 0 = 無配向、配向係数 : 1 = 完全配向)

(6) 単層 CNT フォレストの密度を広範囲 (0.001~0.1g/cm³) で制御する合成技術の開発

(7) 単層 CNT 結晶性を改善する合成技術の開発

(8) 合成における高結晶性および収率の限界を発見

(9) 単層 CNT の合成条件広範囲検索装置の開発

(10) 後工程処理技術の開発

(11) 連続合成技術 (低コスト大量合成技術) の開発

2) 研究開発成果

(1) 単層 CNT フォレスト内の単層 CNT の直径を広範囲 (1.3~3nm) かつ高精度 (0.1nm 間隔) で制御する技術の開発

単層 CNT の工業的応用の促進のための単層 CNT フォレストの特性を向上させる方法として、単層 CNT フォレストの構造 (高さ、密度等) を制御する合成法の開発を開始した。アルゴンプラズマ成膜装置 (APD) を使用することで単層 CNT フォレストの直径制御を達成した。具体的にこの方法は、スパッタ装置による薄膜触媒では実現不可能である、触媒微粒子のサイズと密度の独立制御を可能にするだけでなく、APD と触媒組成の調整を組み合わせることで、より広範囲 (1.3~3nm) かつ高精度 (0.1nm 間隔) での単層 CNT 直径制御を実現した。この合成技術による直径制御範囲は、単層 CNT フォレストの合成だけでなく、あらゆる合成方法の中で最も広いが、収率 (高さ) は直径に直接関係するため、例えば直径が減少すると、収率も非線形的に減少するなど、合成における限界も同時に明らかにした。

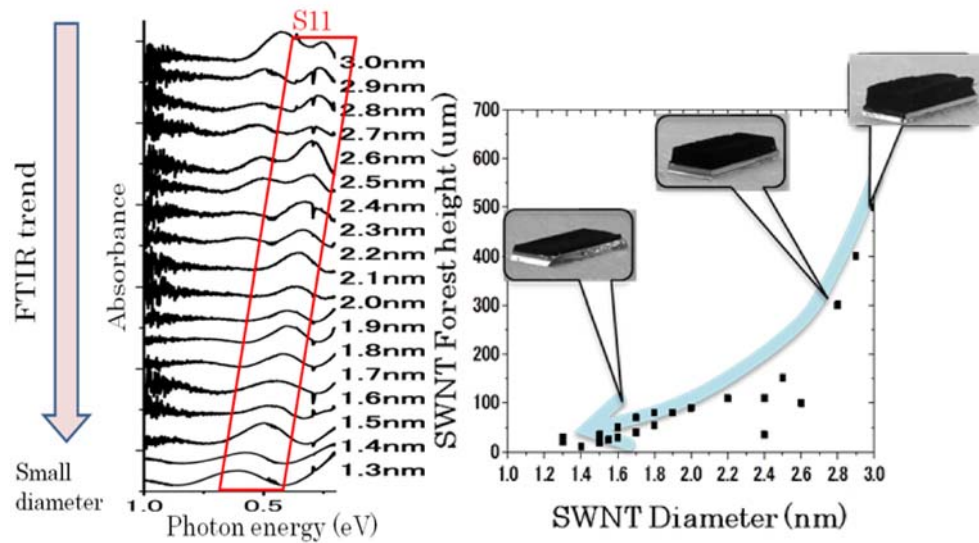


図 2.2.1.4.1-1 (左) 直径制御範囲を示す光学的吸収スペクトル；
(右) 単層CNTフォレストの収率（高さ）と直径の関係

(2) 単層CNTフォレストの長さ（高さ）を $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ の範囲で制御する合成技術の開発

ガス流通シュミレーション、ガス流注入部の改良、合成条件の最適化を行うことにより単層CNTの長さ（高さ）の制御範囲を広げること成功した。具体的には、ガスの均一な供給はCNTフォレストの均一な成長に不可欠であることを考慮し、ガス流通シュミレーションに基づいてガスが基板上に均一に供給されるように合成装置のガス導入部を設計した。また、CNTの長さ範囲の拡大と再現性向上のために合成条件を最適化して、他のCNTフォレスト構造（直径、密度等）を維持しながら合成速度を制御することに成功した。

(3) 比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 超の単層CNTフォレストの開発

単層CNTの比表面積は、単層CNTを開口させる後処理を施すことで $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上に増加した。単層CNTフォレストの理想的な比表面積は $1315\text{m}^2/\text{g}$ であるため、比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ の実現は、理想値の 150% を達成したことを意味する。

(4) 金属触媒含有率が 200ppm 未満の高純度単層CNTフォレストの開発

合成条件を最適化することで、単層CNTフォレストの金属触媒含有率は、蛍光X線評価より 200ppm 未満になることを明らかにした。

(5) 単層CNTフォレストの配向性をほぼ無配向（配向係数：0.0）からほぼ完全配向（配向係数：0.85）までの広範囲で制御する技術の開発（配向係数：0 = 無配向、配向係数：

1 = 完全配向)

CNTフォレストの配向性を、ほぼ無配向(配向係数: 0.0)からほぼ完全配向(配向係数: 0.85)までの広範囲、かつ配向係数 0.1 間隔の精度で制御することに成功した(ヘルマンズ配向係数: 1 = 完全配向、0 = 無配向)。また、配向性と活性触媒粒子の密度との(密接な)関係が配向性の制御パラメータであることも明らかにした。具体的には、活性触媒粒子の密度の増加に伴いCNT間の平均間隔が減少するため、基板からの垂直配向性が増加した。従って、CNT(活性触媒粒子)の密度で配向性は決定することから、密度制御によって配向性の高精度制御を達成し、CNTフォレストの配向性を制御する一般的な合成技術を開発した。私達の研究から配向性制御に対する限界範囲を明らかにした。完全ランダム配向のCNTフォレスト(HOF: 0)では、CNT成長方向が垂直でないため、CNTフォレスト高さは減少した。さらに、配向性と密度の基本的な関係から、CNTフォレストの完全配向(HOF: 1)は根本的に不可能であることを示した。

(6) 単層CNTフォレストの密度を広範囲(0.001~0.1g/cm³)で制御する技術の開発

触媒形成工程およびCNTフォレスト成長中の合成条件の組み合わせにより、活性触媒の密度を調整することで、CNTフォレストの密度を~1~100mg/cm³(0.001~0.1g/cm³)の範囲で制御することに成功した。フォレストの密度(触媒密度)を増加させるために、触媒粒子形成工程中の全ガス流量は、既存の研究の中で最も広い制御範囲(~1~100mg/cm³)を示した。フォレストの密度を減少させるには、Fe蒸着後の反応性イオンエッチングによる触媒の前処理が有効であり、この処理でCNT構造も大きく変化しないことも判明した。

(7) 単層CNT結晶性を改善する合成技術の開発(ラマンG/D比で10倍)

単層CNTフォレストの結晶性の向上は、ラマン測定によるG/D比が10倍増加(G/D値7から70)したことで確認した。単層CNTの結晶性を向上させるため、3つの合成条件(触媒賦活剤の濃度、成長温度(700~900°C)、炭素源供給濃度(0.1~10%))を系統的に調整することで合成条件を最適化し、その結果CNTの結晶性を判断するラマン測定のG/D比は標準値の7前後から70前後に増加した。さらに、より高い合成温度(>850°C)、低い炭素源供給濃度(0.5%)で結晶性はさらに向上することも明らかにした。

(8) 合成における高結晶性および収率の限界の発見

結晶性を向上させる最適合成条件(低い炭素源供給濃度(0.5%)で高い合成温度(約850°C))は、高収率のための最適合成条件(高い炭素源供給濃度(10%)と中程度の温度(約750°C))と一致しないことを認めた。具体的には、高結晶性を目指して合成条件を最適化した場合のG/D比は約70で、収率(長さ)は約10μmであったが、高収率を目指して合成条件を最適化した場合のG/D比は10未満で、収率(長さ)は約1000μmであった。これらの結

果をさらに精査したところ、炭素源（アセチレン、1, 3-ブタジエン）および水に代わる触媒賦活剤（ CO_2 ）に関係なく、結晶性を向上させるためには高い温度で低い炭素源供給濃度における合成が、それに対して収率の向上には低い温度と高い炭素源供給濃度における合成がそれぞれ望ましいことが明らかになった。さらに、触媒賦活剤と炭素源の適切な組み合わせと、収率と結晶性の両方の最適成長温度が一致する可能性があることも示唆されたが、合成環境に関わらず高収率と高結晶性の単層CNTの合成は同時に達成することは困難であることも明確にした。

また、様々な合成温度、触媒賦活剤濃度（ H_2O 、 CO_2 ）、および炭素源（エチレン、アセチレン、1, 3-ブタジエン）を変化させて合成したすべての単層CNTにおける収率と結晶性をプロットした図（CVDアシュビー・プロット）を作成し、これら2つの関連性を明らかにした。このような図は、一般的に材料またはデバイスの性能を表す目的で使用する。例えば、エネルギーデバイスの分野で有名なラゴーン・プロットの場合は、エネルギー密度と電力密度をプロットする。CVDアシュビー・プロットは、高収率と高結晶性の相互排他性を明確にした。すなわち、最高／最低のG/D比は最短／最長のフォレストに対応し、収率が増加した場合のG/D比は約7に次第に収束する。この結果は、それぞれの特性に合わせて合成条件を調整できることを示唆しているが、このCVD法では、複数の特性を同時に調整することは本質的に不可能であると考えている。この逆相関関係は、①CNTの成長率が高い場合、炭素原子は完全にグラフェン格子に取り込まれない、②合成プロセス中のCNT-触媒界面において、隣接するCNTとの接触に起因する応力を緩和できないという2つの基本的なメカニズムに起因すると解釈できる。多層CNTの結晶性が単層CNTよりも低いという傾向はこれらの解釈で説明できる。また、本報告の実験結果は、すべて合成時間が10分である。一般的に、成長時間が増加した場合、合成環境中への炭素曝露量が増加して炭素不純物が増加するため、フォレストの高さを増加させる手法として必ずしも賢明ではないが、G/D比を50に維持しながら合成時間を25分および40分に延長した場合、収率がそれぞれ約200 μm と約370 μm に増加することを明らかにした。

（9）単層CNTの合成条件広範囲検索装置の開発

様々な合成条件の検索時間を短縮するため、基礎研究とプロセス最適化の観点から単層CNTフォレスト合成条件を高速、系統的、かつ総合的に調査できる全自動式の合成条件広範囲探索装置を設計した。この装置は、従来のCVD合成と類似した操作機構や合成条件を使用するため、広範囲の合成条件（総ガス流量、炭素源と触媒賦活剤濃度、合成温度等）を高速でスクリーニングすることができる。従来の合成実験とは異なり、触媒特性と合成温度を固定して、炭素源と触媒賦活剤（水蒸気）の濃度について100通りの単層CNTフォレストを単一基板表面に合成した。他の組み合わせ合成装置では基板表面の状態（触媒等）が変動するが、この装置は単一基板表面の100箇所にそれぞれ異なるガス流通を組

み合わせることを目的としている。この装置を作製するために、ガス流通シミュレーションによって基板上のガスの混合、ガスの分布、非乱流ガス流を確認し、ガス導入部（シャワー）を設計した。シャワーはガス種別に3つのノズルで構成されており、1個のノズルは、ガスがすべてのガス排出部に均一に供給されるように、残り2個のノズルはガスを一方の軸方向で均一に供給しながら、他方の軸方向において徐々に供給量を変動させるように設計した。

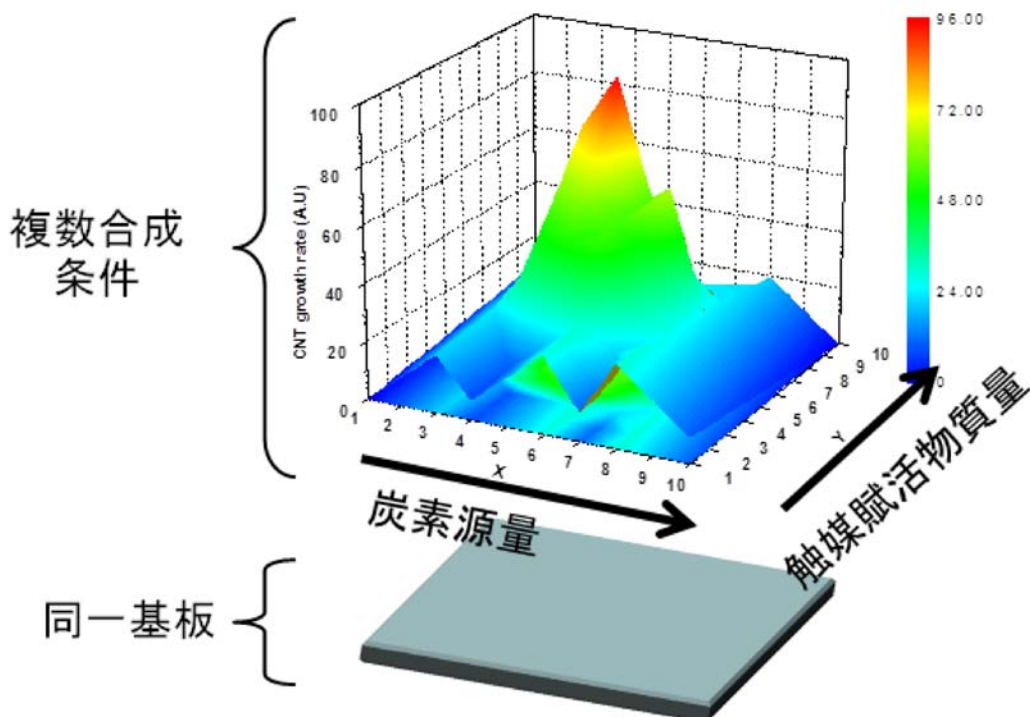


図 2.2.1.4.1-2 広範囲合成条件探索装置における基板表面上のガス流通分布の概略図

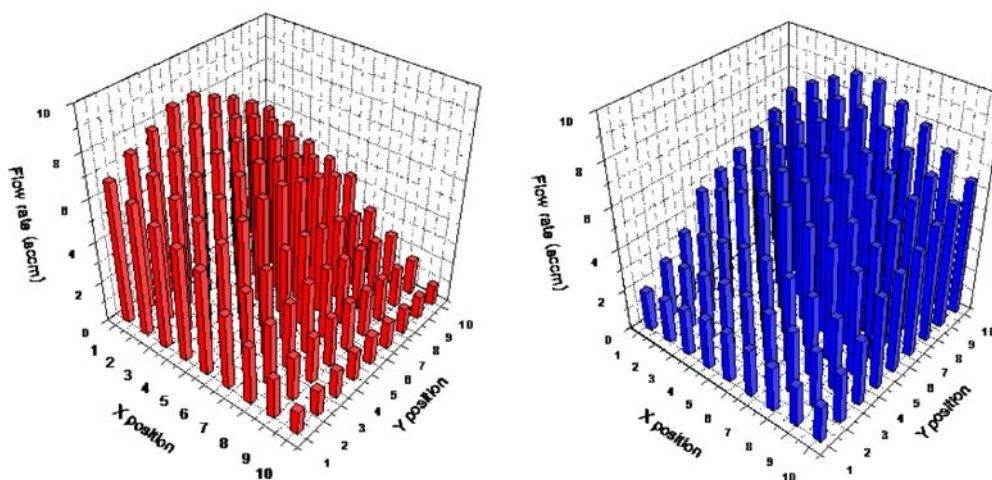


図 2.2.1.4.1-3 炭素源（赤）および触媒賦活剤（青）のガス流通分布シミュレーション

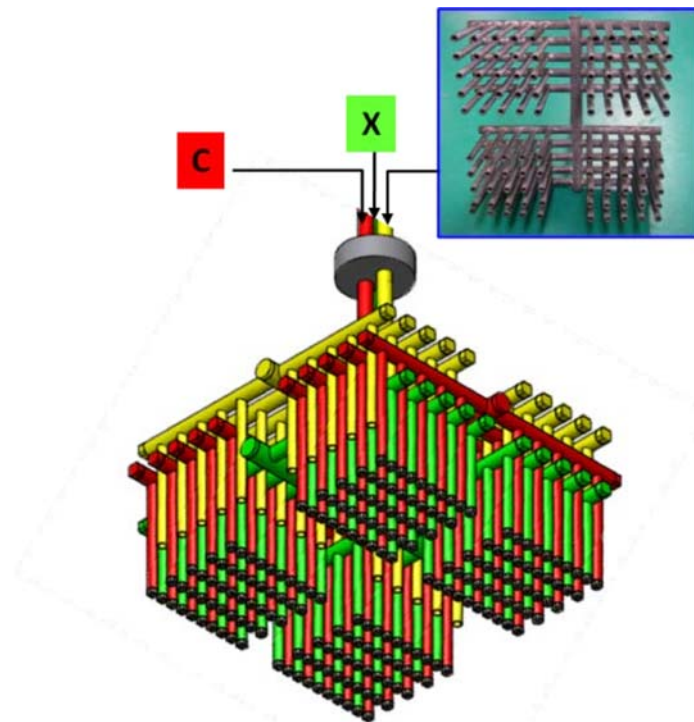


図 2.2.1.4.1-4 トリプルシャワーシステムの概略図（挿入写真：ノズル 3 個のうちの 1 個）

（10）後工程処理技術の開発

単層 CNT フォレストの形状を制御（結晶性の向上など）し、熱、電気特性を向上させる単層 CNT に対する後工程処理技術を開発した。SG 単層 CNT を高温加熱処理することで CNT 形状（結晶性、層数、直径）が変化し、その形状変化に伴い電気、熱特性がそれぞれ約 5 倍向上した。ただし、処理後試料には単層から多層 CNT への構造変化が見られ、これに伴い分散性の低下も観測された。そこで、CNT に加熱しながら通電処理する「加熱通電処理技術」を新たに確立した。SG 単層 CNT に対して加熱通電処理した結果、処理前と比較して、電気特性は 5 倍（53S/cm）、熱特性は最終目標を達成する 5.2 倍以上（28mm²/s 以上）向上し、高温加熱処理と同等の、熱と電気特性ともに高い向上を示した。さらに、加熱通電処理した CNT の層数は処理前後で変化せず、分散性も処理後に向上するため、樹脂、ゴムや金属複合材料などの用途への応用に適していることも示唆された。

（11）連続合成技術（低コスト大量合成技術）の開発

単層 CNT の低コスト大量合成技術の開発では、スーパーグロース法による単層 CNT の収量が向上する低コスト連続合成技術の確立を目指して、微粒子基材（ビーズ）を用いた合成技術を開発した。この合成技術を用いることで最終達成目標であった平面基板の 10 倍（18mg/cm²）以上の CNT 収量を達成した。また、ビーズ基材上に合成した CNT を用いて作製した CNT-フッ素ゴム複合材料の品質・特性（分散性・熱特性・電気特性・強度）は、SG-CNT 実証プラントで合成した CNT と同等であった。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

ア. 単層CNT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。

: 単層CNTフォレストの電気と熱特性を5倍以上に向上させた。

: 達成

イ. 低コスト量産技術: 微粒子基板を用いて、平面基板の5倍以上の収量(面積当たり)のCNTが待られる合成技術を開発する。

: 微粒子基板を用いて、10倍以上のCNT収量を達成した。

: 達成

(まとめ)

単層CNTフォレスト合成において、スーパーグロース法に基づく広範囲の構造制御技術を開発し、すべての最終目標を達成した。

(今後の展開)

開発した構造制御技術ならびに低コスト大量合成技術開発は、「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」において、助成事業(日本ゼオン株式会社)の基盤技術として使われる見込みである。

2. 2. 1. 4. 2 「単層CNTフォレストの特性と単層CNTの形状の関係評価技術」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 単層CNTフォレストにおける導電率の標準的な評価技術の開発
- (2) 単層CNTフォレストにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発
- (3) 単層CNTフォレストにおける接着特性の標準的な評価技術の開発
- (4) 単層CNTフォレストにおける粘弾性の標準的な評価技術の開発
- (5) 単層CNTフォレストにおける分散性の標準的な評価技術の開発
- (6) バッキーペーパーの標準的な作製技術の開発
- (7) バッキーペーパーにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発
- (8) バッキーペーパーにおける力学強度の標準的な評価技術の開発
- (9) 密度制御により粘弾性制御が可能な温度不変の粘弾性CNT材料の開発
- (10) 単層CNT形状と特性の関連性の解明
- (11) 高熱伝導率の向上に必要な単層CNT構造を解明
- (12) 力学強度の向上に必要な単層CNT構造を解明

2) 研究開発成果

- (1) 単層CNTフォレストにおける導電率の標準的な評価技術の開発

シリコン基板上に四端子プローブを作製し、簡便かつ非破壊の単層CNTフォレストの配向方向における導電率の評価技術を開発した。CNT固有の特性を解明するにはそれぞれの単層CNTについて測定することが理想的であるが、そのような実験は長時間を要し、測定中にチューブを破損する恐れがある。それに対して開発した評価方法では、単に四端子プローブをフォレストの側面に接触するだけであり、接触時にフォレストのサイズを固定し、圧縮力(歪み)を約20%に固定することにより、電気抵抗とシート抵抗を簡単に測定できる。この測定方法を用いて、単層CNTフォレスト間の固有導電率を比較した。

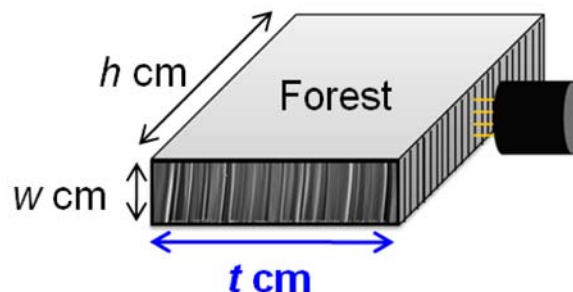


図 2. 2. 1. 4. 2-1 四端子プローブの概略図

(2) 単層CNTフォレストにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発

フラッシュ法による単層CNTフォレストの熱伝導性評価技術を開発した。この方法ではキセノンランプからのパルス入力が単層CNTフォレストに照射されて吸収され、それにより放射された赤外線応答を反対側の末端に設置した赤外線検出器で測定する。この方法を簡便、高信頼性の評価技術として用いるために、合成した単層CNTを剥離せずにシリコン基板に接着したまま上下逆にして測定ステージに設置した。シリコンは赤外域では透明であることから赤外線信号はロスなく検出器まで到達するため、上下逆のサンプルと分離した単層CNTフォレストとの測定値の有意差は認められなかった。また、この簡便な測定法により、低密度の単層CNTフォレストの取り扱いや測定前のフォレスト構造の破損などの問題を解決した。しかし、低密度フォレストではキセノンパルス照射中に温度が上昇し、フォノン散乱が起きて、熱拡散率の測定値が減少するため、約300 μm より低い(短い)フォレストは正確に測定できないことも判明した。

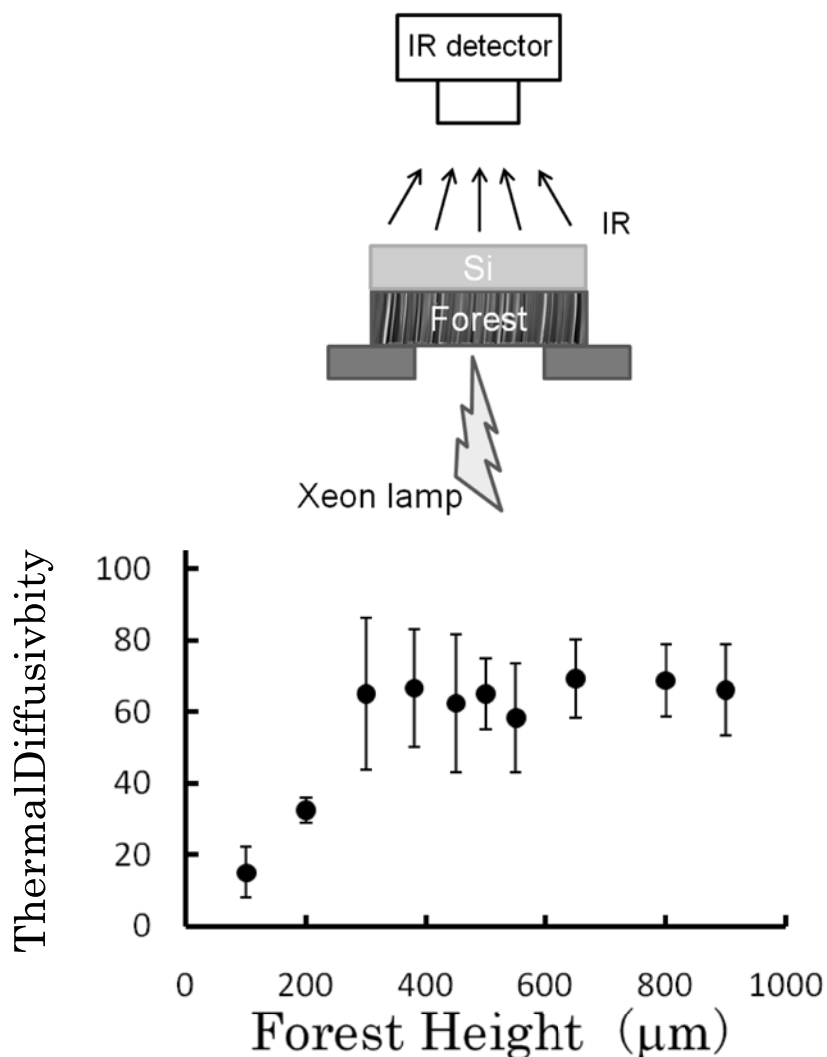


図 2. 2. 1. 4. 2-2 (上) 単層CNTフォレストの熱特性評価の概略図
(下) 再現可能かつ測定可能な熱拡散率の高さ範囲

(3) 単層CNTフォレストにおける接着特性の標準的な評価技術の開発

単層CNTフォレストの乾燥接着特性を定量的に測定する評価技術を確立した。単層CNTの高比表面積と強いファンデルワールス力のために、のりなどの感圧接着剤を、液体を使わずにCNTに置き換えることができる。引張試験機を用いたせん断方向や通常方向に対する接着特性を測定する評価基準を確立した。さらに、接着性の評価技術を標準化するため、圧縮力・歪み挙動を基に任意の高さのサンプルを測定する評価手法も確立した。

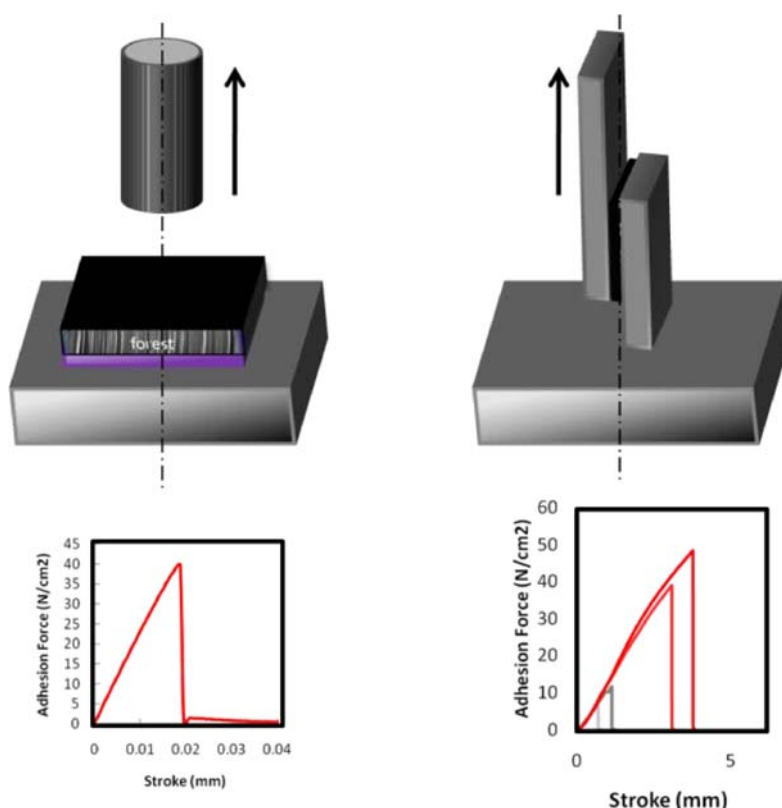


図 2.2.1.4.2-3 (上) 引張試験装置を用いた乾燥接着測定の概略図
(下) 接着強度を示す応力・ストロークのデータ例

(4) 単層CNTフォレストにおける粘弾性の標準的な評価技術の開発

TA Instruments社製のねじれモード動的粘弾性分析装置 (DMA) を用いて粘弾性を評価した。DMAには加熱・冷却装置が搭載されており、 -140°C から 600°C までの温度における粘弾性が測定できる。動的粘弾性の評価は、チャンバー内に窒素を 100L/分の流量で供給して動的振動試験モードで行った。このモードではサンプルに正弦波応力を加え、発生した正弦波歪みを測定する。また、正弦波の間の中間位相角 δ は応力・歪みループに対応し、これらの関係から3つの重要なパラメータを導くことができる。貯蔵弾性率 G' は弾性成分で、サンプルの剛性に関する。また、損失弾性率 G'' は粘性成分で、サンプルの機械

的エネルギー散逸特性に関係し、位相差の正接（減衰比）が材料のエネルギー散逸特性を示す。CNT材料のクリープ回復挙動は、一連の荷重／除荷試験によって測定した。この試験では、サンプルに一定せん断応力 σ_0 を急速に加え、生じた歪みを一定時間（ t_1 ）測定し、サンプルを全せん断歪み γ_T （クリープ領域における最大歪み）までクリープさせて、その時点で応力を解除し、すべての可逆的変形が回復する時間（ t_2 ）までせん断歪みを測定した。この時点での歪み γ_p は永久非回復歪みであり、回復性歪みは $\gamma_r = \gamma_T - \gamma_p$ で算出する。 t_0 から t_1 までの間に σ_0 によって徐々に増加した歪みをクリープ領域と称し、応力解除後の領域（ t_1 から t_2 まで）がクリープ回復領域である。回復率は、回復性歪み（ $\gamma_r = \gamma_T - \gamma_p$ ）をクリープ域における最大歪み γ_T で除して算出した。平衡回復性コンプライアンスJは、回復性歪み γ_r をクリープ領域で加えた σ_0 で除して算出した。試験の温度範囲が広いから、サンプルをクランプの間に固定する際にのりやテープなどの従来の材料は使えなかったことから、比較的低密度のCNT材料を保持し、広範囲の温度に耐えられるように高温耐久性が高いステンレス鋼を用いたサンプルマウントを設計し、その熱膨張は試験中に補正した。

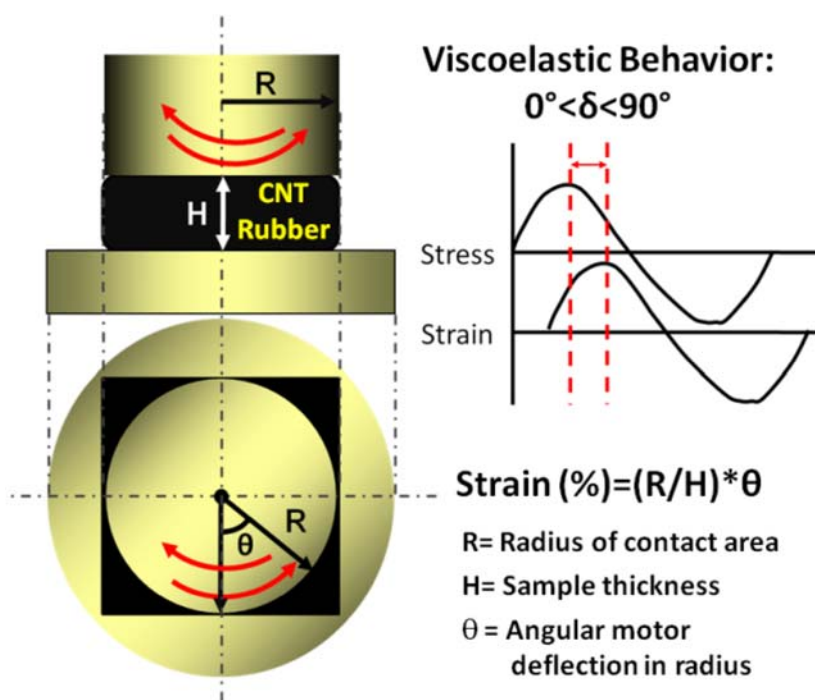


図 2.2.1.4.2-4 粘弾性挙動（正弦波応力、正弦波歪、位相差角）

(5) 単層CNTフォレストにおける分散性の標準的な評価技術の開発

単層CNTフォレストを溶液中に分散することで分散液が調製できる。この分散液は複合材料や塗布用途として幅広い応用の可能性がある。

単層CNT分散液の分散性評価技術の開発を行った。分散液中での単層CNTの濃度は

Lambert Beer則によって決定した。これは溶質の濃度と物質固有の吸光係数 ϵ を用いて、吸光度から溶質の濃度を算出する方法である。そこで最初に系統的な測定によりスーパーグロース法で合成した単層CNTの吸光係数 ϵ_{500} （波長500nmにおける値）が $2.86 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることを明らかにした（図2.2.1.4.2-5）。

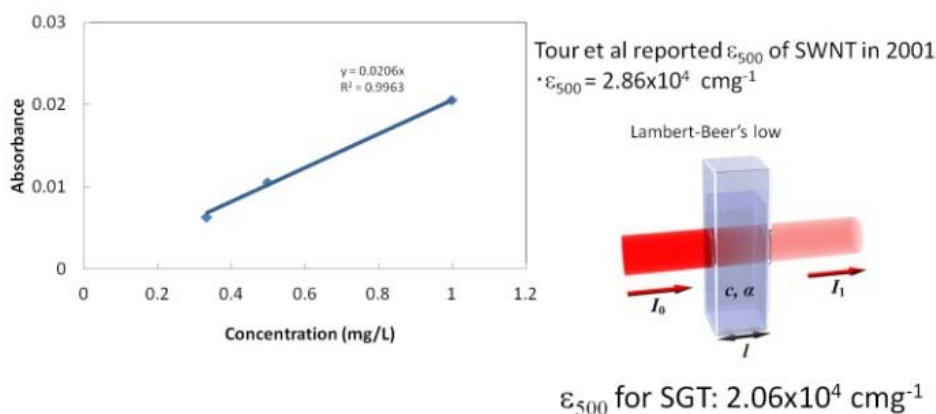


図 2.2.1.4.2-5 単層CNTの濃度と500nmにおける吸光度の関係。直線の傾きから吸光係数 $2.86 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ が求められる。

またこの結果を基に、CNT分散液の高濃度化を目指し、水分散液においてデオキシコール酸ナトリウムを界面活性剤として使用することで5000mg/Lの高濃度分散液の調整に成功した。

スーパーグロース法で合成した単層CNTは長尺であるため、お互いに絡み合った凝集体や単分散状態など様々な形態となる。このような形態は相転移のように完全に移行するものではなく、様々な形態のCNTが混ざり合った状態であるため、その評価には二つ以上のパラメータの組み合わせが必要となる。

そこで、分散液中でのCNT形態評価において粒径分布測定（レーザー散乱）とバンドルの解れ（ゼータ電位）の二つのパラメータを評価するために、それぞれの測定装置を購入した。特にゼータ電位測定では、一般的な測定方法であるレーザードップラー法ではなく、顕微鏡法による方法が有用であることを明らかにした。

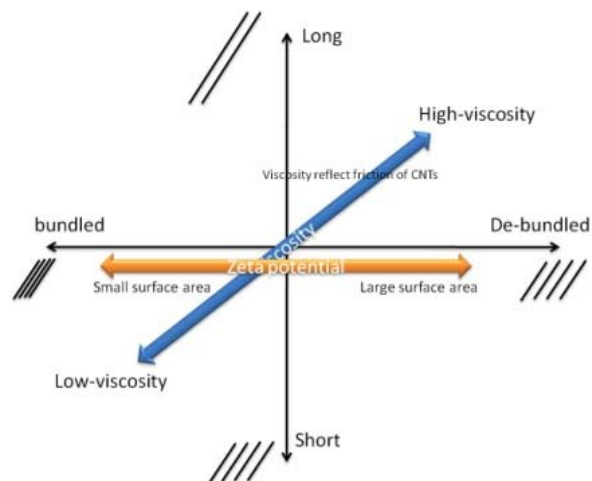


図 2.2.1.4.2-6 単層CNTの形態評価。縦軸はレーザー散乱による凝集体サイズ、横軸はバンドルの解れ具合をプロットすることにより、単層CNTの取り得る様々な形態を評価する事が出来る。

(6) バッキーペーパーの標準的な作製技術の開発

単層CNTを用いたバッキーペーパーの標準的な作製および評価方法を開発した。一般的なろ過方法で作製したバッキーペーパーの特性には大きな偏差が認められた。特に、密度（CNT集積状態）と均一性の偏差が大きいため、電気、熱、力学特性に大きな偏差を認めた。これらの結果から作製工程におけるろ過工程が重要であることを導き出したが、CNT集積状態を最適化するためには乾燥工程がより重要であることも明らかにした。ろ過工程を標準化し簡略化するため、ろ紙を再利用可能な金属製微細メッシュに交換することで、CNT集積状態の誤差範囲は約20%から5%に改善した。

(7) バッキーペーパーにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発

バッキーペーパーの厚さが小さい（ $<100\mu\text{m}$ ）場合は、サンプル温度が上昇し、測定値に影響を与えるため、面内および垂直方向の熱拡散率の測定にフラッシュ法を用いることはできない。この問題を解決するために、距離変動法を採用し、板状試料専用の測定装置を導入した。距離変動法はフラッシュ法と類似した手法であり、レーザーを入力源として、サンプルに連続的に衝撃を与え、サンプルを通過する熱は入射レーザーからの距離に基づいて測定する方法である。

(8) バッキーペーパーにおける力学強度の標準的な評価技術の開発

バッキーペーパーの引張強度試験では、バッキーペーパーを特定の長さの「犬の骨」の形にカットし、それを評価サンプルとした。サンプルの両端に試験装置を接続して応力・歪み曲線を測定した。評価試料の寸法はバッキーペーパーと試験装置のロードセルの寸法から決定した。

(9) 密度制御により粘弾性制御が可能な温度不変の粘弾性CNT材料の開発

ゴムの構造を模倣し、長尺CNTで無配向ネットワーク構造を形成することによって粘弾性を持つCNT材料を開発した。CNT固有の耐熱性により、シリコーンゴムなどの従来の粘弾性材料の動作温度範囲をはるかに超える-196°Cから1000°Cまでの範囲において粘弾性を示した。動的粘弾性分析(DMA)では、-140°Cから600°Cまでの温度(試験装置の限度範囲)で評価した結果、温度不変の周波数安定性(0.1~100Hz)、変形能(100%破壊歪み)、疲労抵抗(1,000,000 サイクル)、クリープ回復能力(35%の歪みで70%回復を測定)を確認した。これらの特性は、分子運動ではなく、無配向CNTの接点におけるジッピングとアンジッピングにおける粘弾性に起因し、密度をキーパラメータとして粘弾性がさらに制御できることも明らかにした。また、ここでの密度は、アシュビーマップ[貯蔵弾性率(弾性)対減衰比(エネルギー散逸能力)]における高分子発泡体から軟質ゴムまでの範囲をカバーする。

一方、無配向構造(HOF=0.13~0.19)を維持しながら、密度が3.3~54 mg/cm³の一連の粘弾性CNT材料も作製した。密度の増加に伴い、CNT材料の粘弾性を連続気泡フォーム(0.11MPaと0.1MPa)からカーボンブラック天然ゴムと同等のレベル(0.12MPaと0.27MPa)まで制御することに成功した。さらに、CNT材料の粘弾性は既存の粘弾性材料とは異なり、貯蔵弾性率(弾性)と減衰比(粘性)の両方が密度とともに増加するという特異な傾向を示し、この傾向は、CNT間の構造モデルが示唆するCNT間の短い接点の挙動に起因することを明らかにした。この特異な性質は、高粘性の硬い材料を作製する手段として有効であると考えている。

(10) 単層CNT形状と特性の関連性の解明

(2)の直径、結晶性、長さ、配向性、密度、比表面積、純度を制御した単層CNTについて(4)に示した評価技術を用いて特性評価した結果から、単層CNTの形状と特性の関係を明らかにした。電気特性(導電率)の向上するCNT形状は、高純度(CNT接点間の効率的な電子輸送に必要)、長尺(CNT間の接点数の最小化に必要)、および直径の小さい多層CNTであった。熱伝導またはフォノン輸送において、直径および層数を増加させるとフォノン散乱が増大し、熱輸送量は減少するため、熱特性の向上には単層CNTが適していた。さらに、高純度(単層CNT間の効率的なフォノン輸送に必要)、高結晶性(欠陥起因の散乱の削減に必要)、長尺CNT(熱を損失する接合の削減に必要)、直径の小さい単層CNTの熱特性も高いことを明らかにした。力学特性については、高純度(単層CNT間の効率的な荷重移動に必要)、長尺(接合の弱さの低減およびCNT接触数の増加に必要)、および小さい直径(単層CNTの高密度集積のため)の単層CNTの引張強度が高いことを認めた。



図 2.2.1.4.2-7 4つの基本特性に対応するCNT構造

(11) 高熱伝導率に必要な単層CNT構造を解明

熱伝導またはフォノン輸送において、直径および層数を増加させるとフォノン散乱が増大し、熱輸送量は減少するため、熱特性の向上には単層CNTが好ましいことを理論的に明らかにした。さらに実験結果から、熱特性を向上させるためには、高純度（単層CNT間の効率的なフォノン輸送に必要）、高結晶性（欠陥起因の散乱の削減に必要）、長尺CNT（熱を損失する接合の削減に必要）、直径の小さい単層CNTが必要であることも明らかにした。

(12) 力学強度の向上に必要な単層CNT構造を解明

力学強度に関して、合成した構造制御した単層CNTの評価結果から、引張強度を向上させるには、高純度（単層CNT間の効率的な荷重移動に必要）、長尺（接合の弱さの低減および接合におけるCNT接触の増加に必要）、および小さい直径（単層CNTの高密度集積のため）が重要な要素であることを明らかにした。

また、比表面積については高純度の単層CNTであることが必要であることも判明した。

(まとめ)

(1) 熱、電気、力学（接着性、粘弾性）特性、および分散性の標準評価技術やバッキーペーパーの作製・評価技術を開発した。

(2) 無配向構造に起因する密度制御によって調整可能な温度不変の粘弾性CNT材料を開発し、従来の粘弾性材料と異なり、密度の増加とともに貯蔵弾性率（剛性）と減衰比（エネルギー散逸性能）がともに増加することを明らかにした。

(3) 構造と特性の関係を解明し、導電率、熱伝導率、力学強度の向上に必要なCNT構造をそれぞれ明確にした。

(今後の展開)

開発したCNTフォレスト特性評価技術は、「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」において、研究開発項目「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」における基盤技術として活用される見込みである。

2. 2. 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」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 高純度・高効率・大量・安価な金属型・半導体型CNT分離技術開発
- (2) イオンを残留しない金属型・半導体型単層CNT分離技術開発
- (3) 金属・半導体分離純度の短時間計測技術開発
- (4) デバイス形状での輸送特性検証技術開発
- (5) 溶媒中に分散する技術の開発

2) 研究開発成果

- (1) 高純度・高効率・大量・安価な金属型・半導体型CNT分離技術開発

世界に先駆け、日本で独自に開発されたゲルカラムクロマトグラフィー技術をベースに、単層CNTの金属型と半導体型を高純度で大量に分離する技術開発を行った。本分離手法では、陰イオン界面活性剤で水中に分散した単層CNTをゲルのビーズを満たしたカラムに投入すると、半導体型の単層CNTのみがカラムに吸着して流出しなくなるのに対し、金属型は界面活性剤の水溶液によって容易にカラム外に溶出するという、半導体型単層CNTの選択的吸着を用いた分離手法である。カラムに吸着した半導体型CNTは、次に別の種類の界面活性剤を流すことによって、溶出させる。本分離手法には、金属型および半導体型の単層CNT、それを水に分散する陰イオン界面活性剤、カラム、そこに充填するハイドロゲル、カラムをコントロールするクロマトグラフィー装置が関わっている。分離技術の飛躍的向上を目指すには、その分離原理に立ち帰り、ミクロな各分離プロセスでの課題を抽出し、それを解決する必要があった。

以下、具体的な内容に触れる。ゲルカラムクロマトグラフィーによる単層CNTの金属型・半導体型分離では、単層CNTと陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (Sodium Dodecyl Sulfate: SDS) との特異な相互作用が重要な役割を担っている事がわかっている。SDSは、界面活性剤分子であるので疎水基を持っており、それを疎水性表面を持つCNTに吸着させ、他方の親水基を使って、CNTを水中にナノレベルで分散する機能を有する。しかし、SDSは単に単層CNTに吸着するだけでなく、吸着する際に単層CNTに電子を渡し(ドナー)より安定化する性質がある。吸着する単層CNTが金属型であると、フェルミレベルに電子の状態があるので、電荷の移動が容易に行われるが、半導体では、フェルミレベルに状態が無い(バンドギャップ)ため、電荷移動が行われにくく、SDSの吸着が安定しない。その結果、金属型CNTには多数のSDS分子が吸着するが、半導体型には少ししか吸着しない事になる。(図2.2.2-1参照)ハイドロゲルは、90%以上が水であり、ファイバー部分は全体の数パーセントに過ぎない。従って、単層CNTは、ゲルの内部の水中に浮遊している状態であるが、ある頻度でゲルの構成要素である、多糖類ポリマーの繊維に接触する。その際、SDSの吸着量の少ない半導体型C

N Tは疎水性相互作用によりゲルに吸着されてしまうが、金属型はSDSで十分覆われているため、吸着せずにゲルの内部を移動できる。これが、ゲルカラムクロマトグラフィーで、金属型と半導体型を分離する原理であると考えられる。したがって、分離技術を向上させるには、各要素のどの部分に問題があるのかを探り、それを解決していく事が求められる。

一方、単層CNT分散液がゲルの内部を通過して溶出される際、ゲルの持つもう一つの性質である、「サイズ排除クロマトグラフィー」の効果が付加される。そのため、得られるフラクションごとに、サイズ分布の異なるCNTとなる事が期待された。これらいくつかの反応が複合して作用し、全体の分離工程となるため、それぞれに対して改良や改善の項目が存在する事になる。つまり、本技術は、1) 単層CNTと界面活性剤との特異的相互作用、2) 界面活性剤で分散された単層CNTとゲルとの特異的相互作用、3) サイズ排除クロマトグラフィーの3つの作用の組み合わせにより構成されている。それぞれの問題点、課題、改善点を導出、解決することにより、本研究課題の成果4) 大量分離となっている。以下、それぞれについてまとめ、最後に将来につながる成果として5) 半導体型単層CNTの構造分離について報告する。

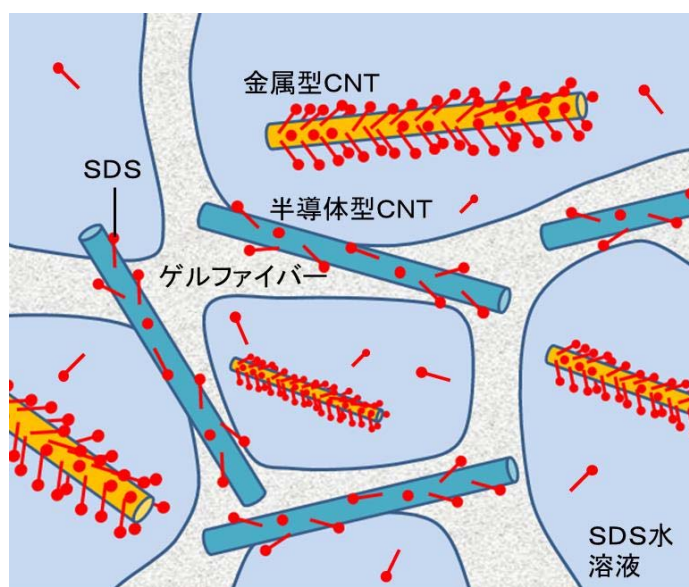


図 2.2.2-1 単層CNT-界面活性剤-ゲルの相互作用の概念図

1) 単層CNTと界面活性剤との特異的相互作用

安価な界面活性剤の検討

ゲルクロマトグラフィーによる単層CNTの分離では、上述の通り、SDSの使用が大前提となっている。科学的な実験では、高純度試薬を使用して分離を行っているが、産業応用のため大量に分離するとなれば、まずコストダウンのために最初に検討すべきは、試薬のグレードの変更である。SDSは、歯磨き粉などの民生品に大量に使用されている代

代表的な合成界面活性剤であり、産業用の安価な商品がある。ここでは、花王のエマールOを検討した。シグマ・アルドリッチの高純度SDS試薬では、1kgあたり6万円程度の価格になるが、エマールOでは1kgあたり2,300円程度と、1桁以上安価である。エマールOとシグマ・アルドリッチ製高純度試薬を用いた場合の分離結果を図2.2.2-2に示す。分離前の市販単層CNT（HiPco）の分散液と分離後の半導体型単層CNTの光吸収スペクトルを示している。半導体型CNTのスペクトルを示す、水色の線（SDS）と赤の線（エマール）では、長波長側で若干の違いがあるが、分離純度に影響を与えるような差ではない事がわかる。この差は、おそらく分散剤に残留する原料の成分の違いに起因するpHのわずかな違いによるものと思われる。この結果から、安価な産業用の界面活性剤は、単層CNTの金属型・半導体型分離に、全く問題無く使用できる事が確認された。

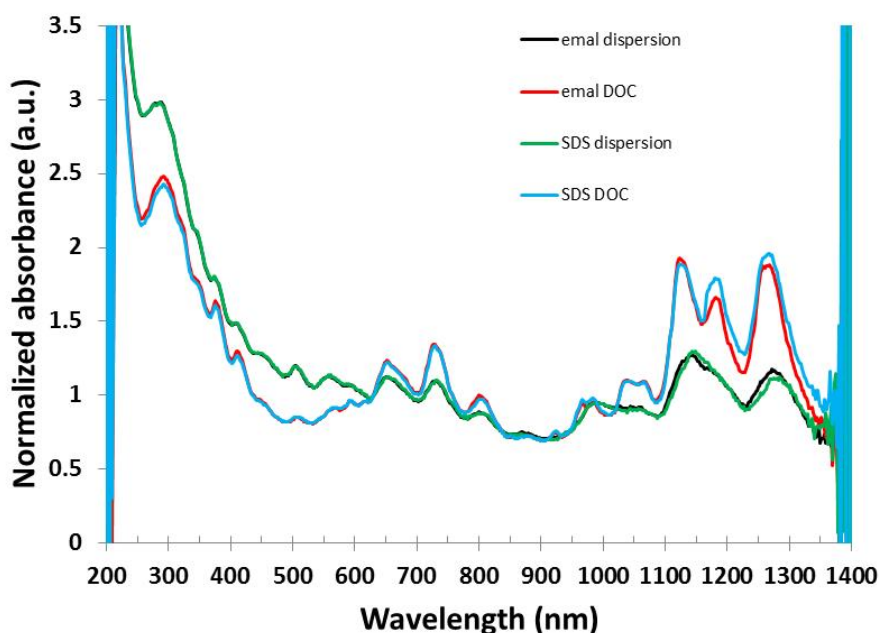


図 2.2.2-2 SDSとエマールOによる分離の比較（光吸収スペクトル）

さて、次に半導体型を溶出する際に使用する界面活性剤について検討した。半導体型CNTをゲルに吸着させる過程にはSDSが必ず必要であるが、吸着した半導体型CNTを溶出するための界面活性剤はSDS以外であれば、特に限定は無く任意性がある。通常の実験では、半導体型CNTの溶出にデオキシコール酸（DOC）水溶液を用いているが、これはDOCがCNTの分散剤としてもっとも強力であることが良く知られているためである。しかし、DOCは胆汁酸塩の一種の生体分子で、有機合成による大量生産ができない界面活性剤である。そのため、DOCと同じ分子構造の安価な工業用製品は存在しない。したがって、半導体型CNT溶出用の界面活性剤を、安価な工業用製品に置き換えるには、同等の機能を有する別の界面活性剤を探す必要がある。そこで、炭素材料を良く分散すると定評のある22種類の界面活性剤について、DOCの代替となり得るか、実際に

分離に使用して確認した。まとめた結果を図 2. 2. 2-3 に示す。

試験は、まず SDS で分散した単層 CNT をゲルカラムに吸着させ、その後 SDS 水溶液を流して金属型を溶出し、ゲルカラムに吸着している半導体型 CNT を、22 種類の界面活性剤で溶出するという手法で行った。通常の使用する界面活性剤濃度が 1% であることから、ここではすべて 1% 濃度で実験を行った。前半の 1 ~ 12 番の界面活性剤で半導体型 CNT を溶出した溶液の光吸収スペクトルを図 2. 2. 2-4 に示す。基準となる DOC で溶出した場合のスペクトルが黒のカーブで、これに近い吸光度を示すほど、溶出がうまく行っている事を示す。逆に低い吸光度を示すスペクトルは、その差の分だけカラムに残留している。スペクトルを見ると、ペレックス NBL が DOC の結果にもっとも近く、ほぼ完全に半導体型 CNT を溶出している事がわかる。試験した界面活性剤で溶出仕切れなかった半導体型 CNT は、その後 DOC で溶出してカラムを初期状態に戻す事を試みた。

DOC 代替用界面活性剤検討結果		
界面活性剤名	半導体型溶出能	備考
1 エマル20C(ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム)	×	
2 エマル20T(ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン)	×	
3 エマルTD(ラウリル硫酸トリエタノールアミン)	×	
4 ネオペレックスG-15(トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	△	
5 ペレックスOT-P(ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム)	○	
6 ラテムルPS(アルカンスルホン酸ナトリウム)	×	
7 エマルAD-25R(ラウリル硫酸アンモニウム)	×	
8 ペレックスSS-L(アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム)	×	
9 ペレックスNBL(アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム)	○	
10 デモールNL(β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩)	×	
11 デモールEP(特殊ホリカルボン酸型高分子界面活性剤)	×	
12 デモールMS(特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩)	×	
13 エマルゲン108(ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル)	○	
14 エマルゲン306P	×	
15 エマルゲン120(ポリオキシエチレン(12)ラウリルエーテル)	○	
16 PSE(ポリオキシエチレンステアリルエーテル) Brij78	△	
17 PLE(ポリオキシエチレンラウリルエーテル) Brij36	△	DOCで白濁
18 POE(ポリオキシエチレンオレイルエーテル)	△	
19 ペレックスSS-H(アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム)	×	DOCで白濁
20 ペレックスCS(ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム)	×	DOCで白濁
21 ペレックスTR(ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム)	×	DOCで白濁
22 ペレックスTA(スルホコハク酸N-アルキル(牛脂)モノアミドナトリウム)	×	DOCで白濁

図 2. 2. 2-3 22 種類の界面活性剤による DOC 代替試験結果

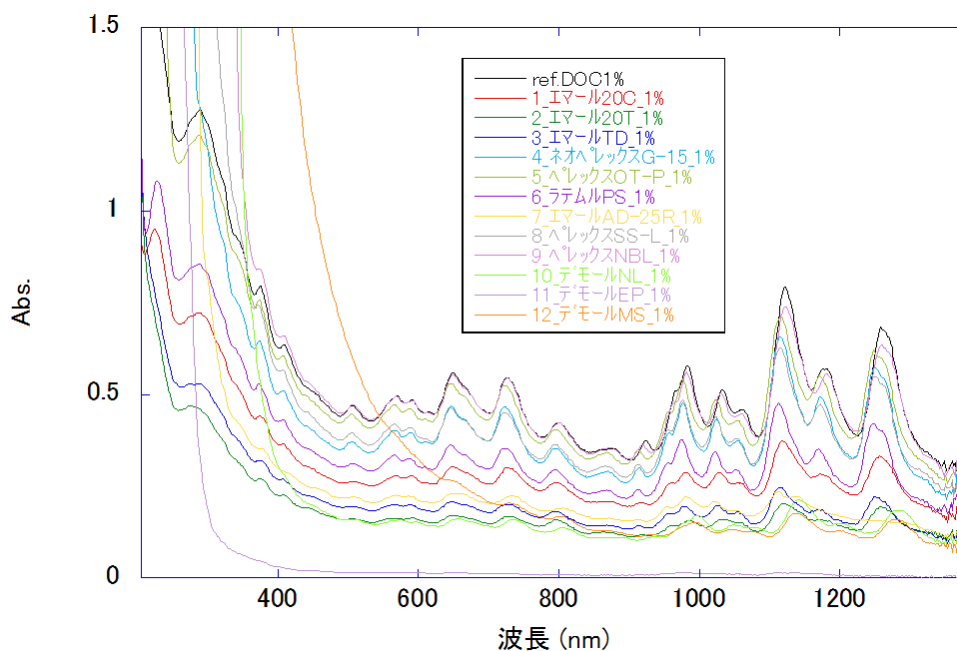


図 2.2.2-4 1~12 の界面活性剤による半導体単層CNTの溶出結果

この過程で溶出してきた半導体型CNTの濃度が低いほど、代替界面活性剤で半導体が溶出できた事を示している。ただし、いくつかの界面活性剤では、最後のDOCによる溶出の際、白濁等によりCNTが全く溶出できなくなった。(備考欄) その場合には、DOCを流す前にSDS等、別の界面活性剤に置換すればDOCによる溶出も可能であったが、基本的に使いにくい界面活性剤という事になる。なお、結果の中で×は全く半導体型CNTを溶出しないという訳ではなく、残留が多すぎて分離には使えないという意味である。△はかなり良い線まで行くが、若干の残留があるという意味、○はほぼすべての半導体型を溶出できたという意味である。4種類の界面活性剤でほぼ完全に半導体型を溶出可能であった。これらはどれもDOCに比べて桁違いに安価な合成界面活性剤であるため、大幅なコストダウンが可能である。なお、△の界面活性剤でも、残留したCNTを時々DOCによって洗浄すれば、使えない事もない。複数回の分離に対して、1回の洗浄にDOC使う程度であれば、DOCを毎回使うのに比べて大きなコストダウンが可能であり、選択肢が広がるのは有効である。というのは、半導体型単層CNTは、溶出した後、半導体インクとしてデバイス作製に用いる可能性が高い。その際、インクとしての性能に、溶出に使用した界面活性剤の性質が大きく影響を与える可能性がある。これは実際に半導体型CNTを利用するユーザーの都合に依存するため、いくつかの選択肢があった方が好ましい。今回の結果で、△まで含めると、7種類の界面活性剤が候補に残った。ここで試験しなかった界面活性剤の中にも使える物があると思われるので、用途開発の段階で検討したい。

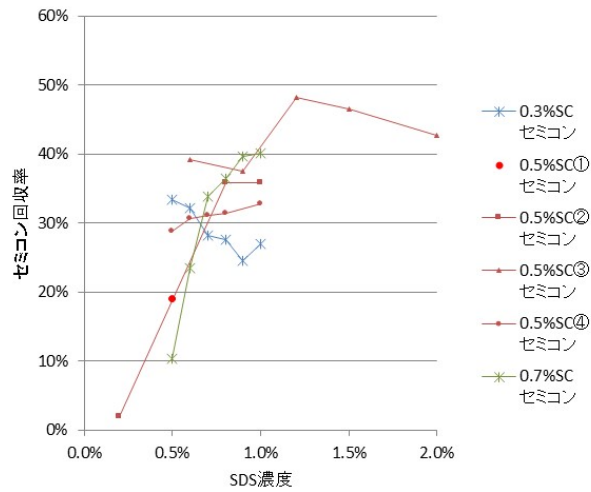
結論として、半導体型CNTのゲルへの吸着にはSDSが必須であり、これは量産型のエマルOという分散剤で置き換えが可能であった。研究用試薬に比べて1/10以下のコス

トになった。一方、半導体溶出は任意性が高く、DOC以外でも4~7種類ほどの合成界面活性剤で効率良く半導体型CNTの溶出が可能であった。溶出が不十分な場合には、定期的なDOCによるカラム洗浄が有効である。この手法で、こちらも1/10程度のコストダウンが可能となった。

混合分散剤の検討

単層CNTのゲル分離にはSDSは必須の界面活性剤で、他の界面活性剤では代用できないが、CNTの分散剤としては分散能があまり高く無く、特に直径の太い単層CNTの分散能がやや劣っている。そのため、直径の太いCNTを孤立分離しようとする、SDSのみを分散剤として用いる場合、十分な分離が行えないという問題があった。そこで、SDSに分散能の高い別の界面活性剤を加える事により、CNTの分散を補助する事を考えた。SDSの機能を邪魔しないようにしなければならないので、同類の陰イオン界面活性剤でカウンターイオンも同じNaが必要である。CNTの分散能の高い陰イオン界面活性剤は上述のDOCの他に、コール酸ナトリウム(SC)が知られている。DOCは、上述のとおり、半導体CNTを溶出する際に使用する界面活性剤であるため、これを補助剤に使用すれば、CNTは吸着しなくなってしまう。そこで、SCを補助剤として使用することについて検討した。通常SDSは1%程度の濃度で使用するが、そこにSCを加えると、SDS濃度を増やす必要があるのか、減らす必要があるのか、自明では無い。そこで、様々な濃度の混合液を作製し、実際に分離を行って、最適混合比を導出した。対象とするCNTは、TASC製eDIPSのC287とした。結果を図2.2.2-5に示す。

0.3, 0.5, 0.7%SC分散液の
セミコン回収率 (SDS 0.2~2.0%)



0.3, 0.5, 0.7%SC分散液の
セミコン純度 (SDS 0.2~2.0%)

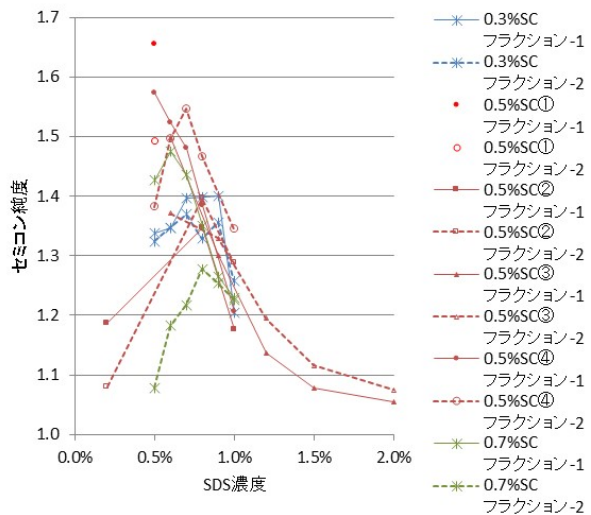


図 2.2.2-5 SDSとSC混合系のeDIPS半金分離における
半導体画分の収率（上）と純度（下）

SDS濃度を0.2~2.0%の間で変化させ、SC濃度を0.3~0.7%で変化させて、分離した半導体型CNTの純度と収率を評価した。分離原理から明らかな様に、半導体型の吸着を弱くして収率を下げると、得られた半導体型の純度は向上する。これは、分散液には金属型と半導体型の混合した束状CNTが必ず含まれており、半導体型の吸着を弱くすると、この混合束が吸着しなくなるためである。つまり、純度向上と収率向上を同時に達成する条件は希である。しかしながら、結果を見ると、純度のグラフに明らかな最適値が存在している事がわかる。最適SDS濃度は、0.5~1%の間にあると考えられる。一方、収率は、

S D S濃度が高い方が良好な値を示す。S C濃度について見てみると、0.5%が良好である事がわかる。より詳細な検討を行うために、分離された半導体型C N Tの光吸収スペクトルを見る必要がある。

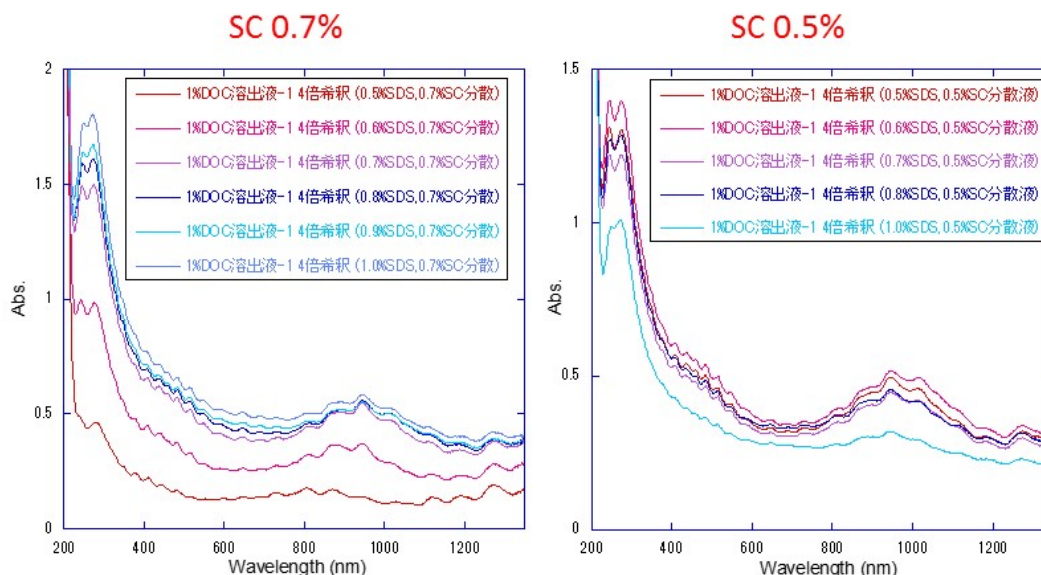


図 2. 2. 2-6 各濃度で分離された半導体型C N T分散液の光吸収スペクトル

図 2. 2. 2-6 に各フラクションのスペクトルを示す。波長 950nm 付近に見えるブロードな吸収ピークが、半導体の第二吸収バンド（S 2バンド）であり、650nm 付近のディップが金属型C N Tの吸収バンドである。半導体型の純度は、650nm の吸収が小さいほど高く、950nm の吸収が大きいほど、収率が高い事を意味する。図 2. 2. 2-2 は、この性質を使ってプロットしたものである。図 2. 2. 2-3 を見ると、S C0. 5%の場合には、S D Sの濃度を変化させてもあまりスペクトルに変化が見えず、安定した分離を示している事がわかる。そのなかでも、S D S濃度が 0. 7%の際に、最も収率が高い事がわかる。一方、S C0. 7%の場合には、S D S濃度を変化させると、スペクトルが大きく変化する。しかし、どの濃度でも、S C0. 5%の純度を上回る事がなく、S C0. 7%は分離に適さない事がわかる。しかし、S D S0. 5%の場合、S 2バンドの波長が大きく短波長側にシフトしている事がわかる。これは、直径の細かい半導体C N Tのみがゲルに吸着した事を示している。つまり、このような条件で分離を行えば、金属・半導体分離と同時に直径分離を行う事が可能である事を示している。これは、用途によっては、有効な手法となり得るものである。

以上から、S D S0. 7%、S C0. 5%でC N Tを分散し、ゲルに吸着させる事により、最も高純度で最も高い収率で分離が可能である事がわかった。これまで、S D Sで分散していた場合には、直径 1. 2nm 以上の太さの単層C N Tの孤立分散が十分に行えず、その結果分離純度が著しく劣化していたが、混合界面活性剤を用いる事で、直径 1. 6nm 程度の単層C N Tでも良好な分散性を示し、分離することが可能となった。

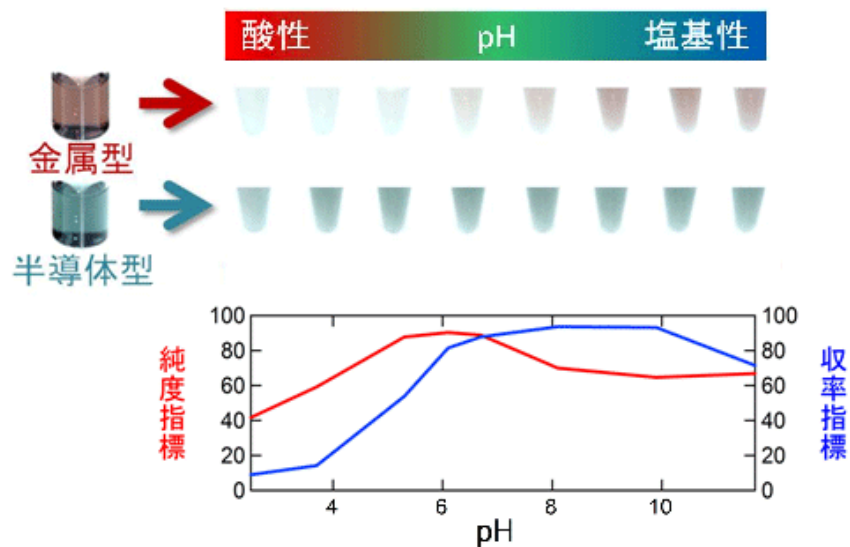


図 2.2.2-7 単層CNT分散溶液のpHと半導体型CNTの分離純度指標および収率指標の関係

さらに、単層CNTと界面活性剤との特異な相互作用が、水溶液のpHや塩濃度にも影響を受ける事が明らかとなった。その結果を図 2.2.2-7 に示す。これまで、実験的に半導体型CNTの吸着が弱ければ、金属型の収率が上がるが、その代わり金属型の純度が低下し、半導体型は純度が上がるが収率は下がるという傾向は明らかであった。半導体型の吸着の強さを変化させる手法として、添加する塩濃度やpHを変化させる方法があることが、経験的に明らかであった。しかし、その原因を十分に検討できていなかった。この結果は、CNTの酸化・還元状態と、CNTとSDSとの特異な相互作用に明確な相関があることを見出したものである。図 2.2.2-7 の上図は、pHを変化させた際の金属型および半導体型単層CNTの吸着の様子を示している。通常分離条件では、金属型は吸着しないが、pHを塩基性に大きく振れば、金属型も吸着する事がわかる。つまり、塩基性条件下で分離を行えば、金属型も半導体型もゲルに吸着する事になる。この場合、吸着せずに溶出してくる金属型CNTは、純粋なものだけになるため、得られる金属型CNTの純度は大幅に向上し、逆に吸着した半導体型の純度は低下する。こういった変化を、純度指数と収率指数で示すと、同下図になる。純度と収率は同時に高める事ができないパラメータであることがわかるが、一般に高純度を要求されるのは半導体型であるため、半導体型の純度を優先する方向で調整すれば、効率良く分離を行う事が可能となった。

この成果は、CNTの金属型・半導体型分離の原理の基本を解明し、実証したもので、平成25年12月にNEDO・産総研共同でプレスリリースを行った。

2) 界面活性剤で分散された単層CNTとゲルとの特異的相互作用

2) -1 デキストランゲルの選定

ゲルカラムクロマトグラフィーで用いるゲルは、アガロース、アガー、デキストランゲル等の中から選ぶことができる。アガロースとデキストランゲルには、市販のカラム用ゲルがあり、GEヘルスケアから販売されている。しかし、これらのゲルは、もともとCNTの分離用ではなく、主に生物系の分子のサイズ排除クロマトグラフィー用のゲルである。サイズ排除クロマトグラフィーでは、分画したい粒子のサイズによって、適切なポアサイズのゲルを選定する必要があるため、そのためいくつかの種類が用意されている。ポアサイズが異なれば、製造方法も変わると想像されるので、想定外の使用法であるCNT分離にどのゲルが適しているのかはわからない。そこで、市販のデキストランゲルの種類を変えて、実際に分離試験を行い、どのゲルが分離に適しているのかを調べた。使用したデキストランゲルは、GEヘルスケア社製のSephacryl S-100, S-200, S-300, S-400, S-500, S-1000である。また、大量分離のコストダウンに効果的な安価なゲルである、アガーゲルによる試験も行った。使用したCNTは、市販のCNTでもっとも直径の細いSouthwest Nanotechnology社製のSG65である。細いCNTはゲルへの吸着力が強いため、容易に分離が可能であり、ゲルの性能を比較するのに適している。それぞれのゲルで分離した結果を図2.2.2-8に示す。

図中、黒線が分離前のCNT分散液、赤が分離された金属型CNT、青線が半導体型CNTを表している。波長450nm付近の吸収が金属型CNTの吸収である。つまり、金属型CNTのフラクションでは、ここの吸収が大きくなり、半導体型CNTのフラクションでは、ここの吸収がえぐれていけば、分離が成功していることになる。図を見ると、S-500以外の全てのゲルで金属型と半導体型の分離が生じている事がわかる。しかし、分離純度には大きな違いがあり、どれを使っても良いという訳では無い事がわかる。S-100から数字が大きくなるに従って、ポアサイズが大きくなる。つまり、大きな粒子を対象とするゲルになる。そのため、番号の大きなゲルほど流体抵抗が小さく、流速を上げることができる。これは大量分離の際に、重要な要素である。従って、分離能が同等であれば、番号の大きなゲルを使った方が効率が良いと考えられる。一方、ポアサイズが大きくなると、表面積は小さくなるため、CNTとの相互作用する表面積が小さくなる。そのため、ゲルへの吸着量が減る可能性がある。その意味では、番号の小さなゲルの方が一度に大量のCNTを吸着させ、効率よく分離が可能となる。ここでの検証では、この吸着量の評価は行っていないので、今後必要になる検査である。以上の評価基準で、分離純度等を評価したところ、分離後の半導体純度が最も高くなるS-200が最適であると判断した。S-100の方が表面積は広いが、ポアサイズが小さいため、流速が上げられない。S-300は、半導体型の純度が若干低いためである。分離したCNTの用途を考えると、金属型よりも半導体型の方が高純度を求められる。

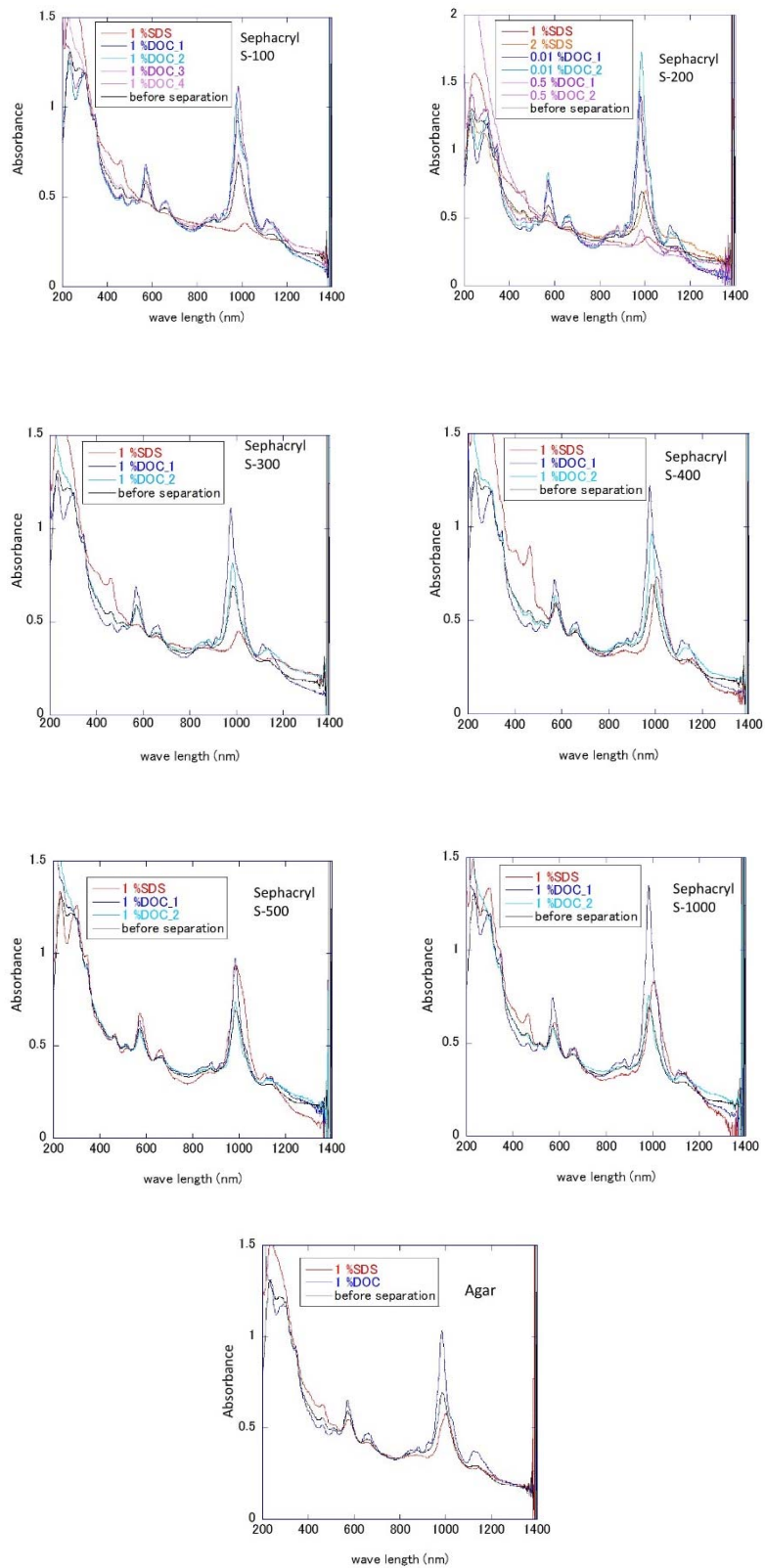


図 2.2.2-8 SG 6 5—CNT の各ゲルでの分離結果

金属型の用途は導電膜等であり、その際の金属型の純度は90%程度であれば、十分効果を示すが、半導体型は99%以上の純度が要求される。一方、アガーの結果を見ると、かなり分離純度が悪い様に思われる。コスト的には優位性があるが、純度的には同じ分離条件で分離した場合には問題が残ることがわかった。分離条件を改善する必要がある。しかし、ゲルのコストは1/100程度となるため、大型カラムを使用した分離では非常に有効なゲルである。

3) サイズ排除クロマトグラフィー

本カラムクロマトグラフィーで用いるゲル担体には、サイズ排除クロマトグラフィーの効果があることが知られている。この効果をうまく使えば、CNTの長さ分離が可能となる。CNTの長さ分離ができれば長いCNTを抽出し、高特性のトランジスタの作製等が可能となる。そこでまず、CNTにおけるサイズ排除クロマトグラフィーの効果を検証するために、GEヘルスケア社の sephacryl S-1000ゲルを用いて、単層CNTのサイズ分離を試みた。使用したカラムは、金属・半導体分離に用いる物と類似の形状を持つGEヘルスケアのXK26/20を用いた。CNT分散液は、HiPcoの raw soot を2%のSC水溶液に分散した物を用いた。カラムの様子と、254nmの波長で記録したクロマトグラムを図2.2.2-9に示す。溶出は分散液と同じ2%SC溶液を用いているため、半導体型CNTの吸着は起こらない。そのため分離はされず、溶出液を流す事により、CNTはそのままカラムから排出されてくる。この際、充填されているゲルにサイズ排除効果があるため、一気に出てくるのではなく、徐々に出てくる事になる。クロマトグラムを見ると、カラムボリューム程度の遅れの後、最初の#1のCNTフラクションが溶出され、その後徐々にCNTが溶出されている様子がわかる。クロマトグラムの形状から、溶出容量30ml付近の#1フラクションは、S-1000ゲルのサイズ分離範囲を超えて大きい、つまり長いCNTであると想像される。その後続くフラクションはサイズ分離が行われているフラクションであると考えられる。これを確認するため、各フラクションのCNTを原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。その結果を図2.2.2-10に示す。

Size-Exclusion Chromatography (Result)



XK26/20

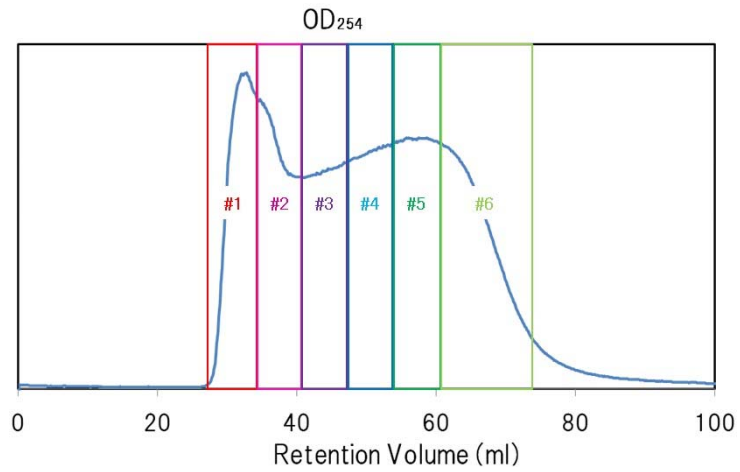


図 2.2.2-9 サイズ排除クロマトグラフィーに使用したカラム（左）とクロマトグラム（右）図中の番号は、採取したフラクションを示す。

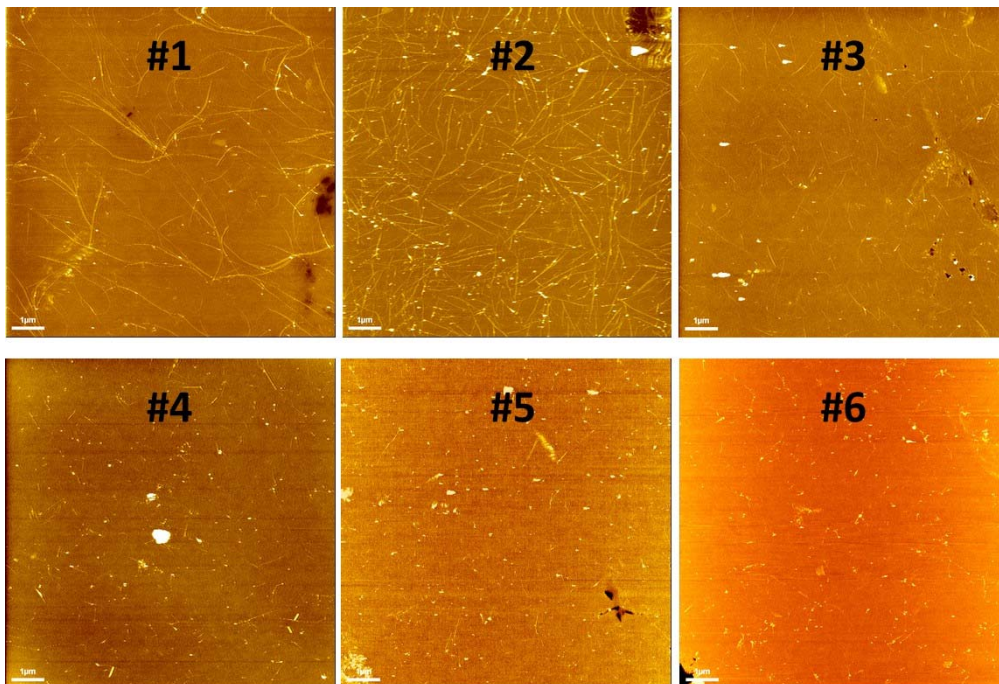


図 2.2.2-10 各フラクションのCNTのAFM像。スケールバーは1 μm。

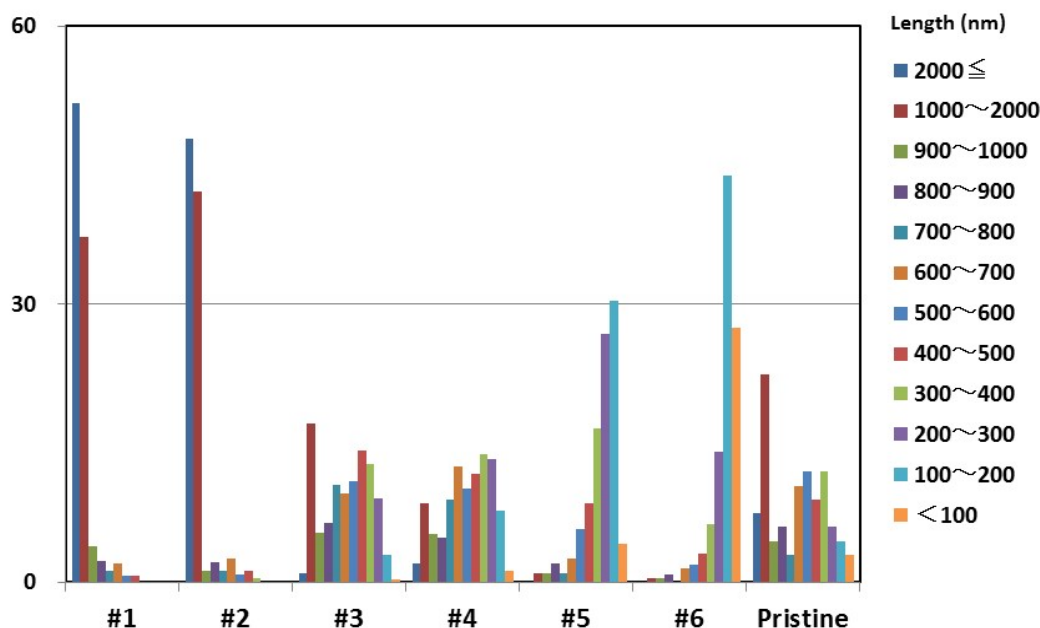
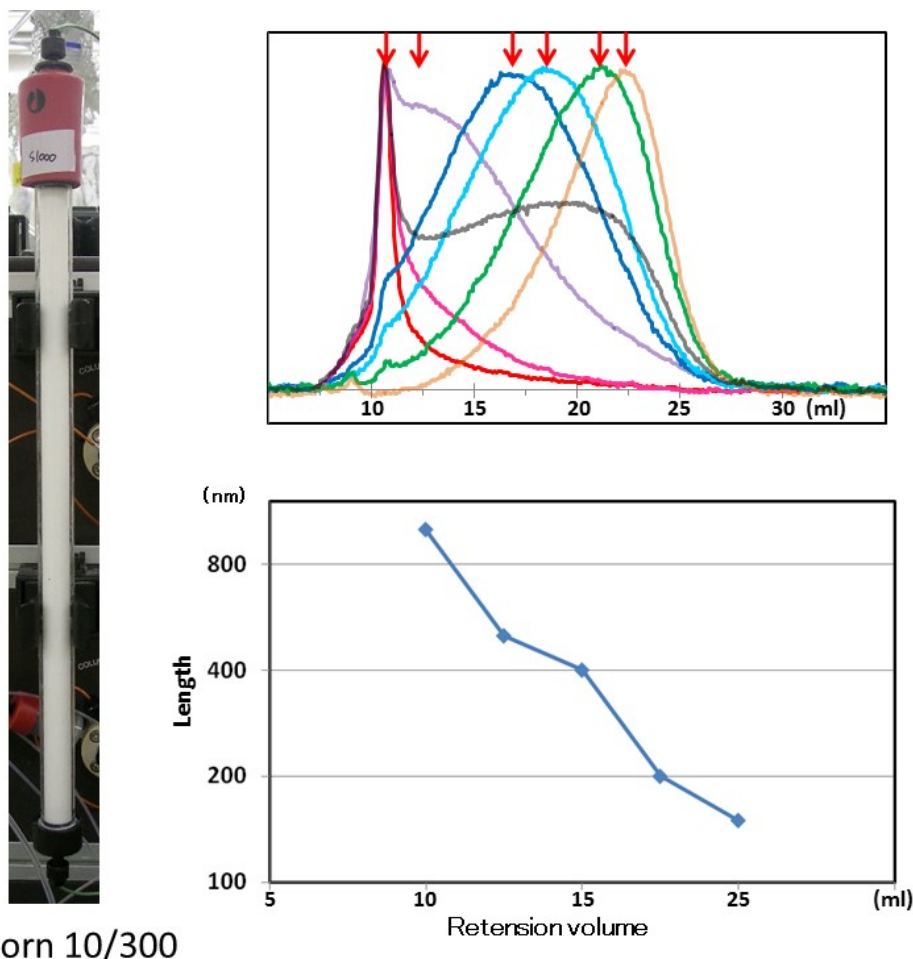


図 2.2.2-11 A F M 像から測定した各フラクションの CNT の長さ分布

A F M 像から、# 1 の CNT は長さ 1 ミクロン以上のものが多数ある事がわかる。# 2 になると、ずいぶん短くなるがまだ 1 ミクロンを超える長さが多数である。# 3 になると、1 ミクロン以下の CNT がかなり見られるようになり、# 4、# 5 と進むにしたがって、どんどん短くなり、# 6 では、1 ミクロン未満の CNT と不純物粒子が大多数となる。このように、サイズ排除クロマトグラフィーにより、CNT の長さ分離ができていくことがわかる。この長さ分布をより定量的に議論するために、CNT 長さの度数分布図を作製し、図 2.2.2-11 に示した。これから、明らかに長さ分離が実現されたことがわかる。

各フラクションの長さ分布が異なり、早く溶出された CNT ほど長いという特性が明らかになったが、クロマトグラフィーの詳細な様子を見るために、得られたフラクションを再度長いカラムを通し、そのリテンションボリュームの変化を詳細に調べた。ここでは、より高い分解能を実現するために、GEヘルスケアの Tricon 10/300 という前回よりも長いカラムを用いた。このカラムに各フラクションの CNT 分散液を注入し、そこに 2% S C 水溶液を流すことにより、各フラクションのサイズ排除クロマトグラムを記録した。その結果を図 2.2.2-9 に示す。一度長さ分離を行っているため、各フラクションは明瞭なピークを示し、長さが異なれば、リテンションボリューム（リテンションタイム）が異なる事がわかる。一方、# 1 のフラクションは 10ml の位置にシャープなピークを持ち、# 2 のフラクションにも同位置にシャープなピークが観測されることから、この長さは使用したゲルのサイズ分別の領域外にある事を示している。つまり、このゲルで長さ分離を行えるのは 1 ミクロンよりも短いところで、それ以上の長さの CNT は、ひとかたまりとなって、最初のフラクションに集まってしまうという事になる。1 ミクロンよりも長い CNT を長さ

で分離するには、もっと大きなサイズの分離能を持ったゲルが必要となるが、現在、S-1000が最も大きなゲルのため、市販品では対応できない。しかし、逆に考えれば、1ミクロン以上というCNTとしてはかなり長いものを高い濃度で回収可能であり、小さな不純物粒子を含まないため、デバイス用途に適しているという考え方もできる。



Tricorn 10/300

図 2.2.2-12 各フラクションの分析に用いたサイズ排除カラム（左）と、各フラクションごとのクロマトグラム（右上）。右下はリテンションボリュームと長さの関係。

図 2.2.2-12 の右下には、リテンションボリュームとCNTの平均長の関係を示した。サイズ排除カラムの特性通り、最初に長いCNTが溶出され、その後徐々に短いCNTが溶出される。その関係はほぼ直線で、この関係を用いて、望みの長さのCNTを分取可能である事がわかる。ただし、10mlのところは長さ1ミクロン程度に対応しているが、実際には、使用したゲルの分画範囲を超えた1ミクロンよりも長いCNTが全て含まれる事に注意が必要である。ここで得られた各フラクションを、動的光散乱（DLS）の装置でサイズ分布を測定したところ、フラクションごとに異なったピーク位置を示した。ただし、D

LSで観測されるサイズは、CNTの平均長とは異なった値であった。通常、分散したCNTのDLSを測定しても、意味のあるピークを得ることはできない。しかし、長さ分離を行ったCNTの場合は、何らかの意味で対応したピークが観測されるという事を示しており、これははじめて観測された事実である。逆に言えば、通常のCNT分散液で、DLSピークが観測されないのは、長さに大きな分布があるためであり、長さの分布が一定の範囲に収まっていれば、DLSのピークが観測されるということである。

サイズ排除クロマトグラフィーは、金属型CNT溶出および半導体型CNT溶出の際に、自動的に行う事ができる。金属型・半導体型CNT分離の際には、S-1000ではなく、S-200型のゲルを用いるため、長さ分離範囲はより短い領域に移行すると考えられるが、その範囲を超えた長尺CNTは、第一フラクションに集中すると考えられるため、分離CNT回収の際の最初のフラクションを採取する事により、選択的に長い分離CNTを得ることが可能であると考えられる。実際に、半導体型CNTの溶出時にフラクション分離する事により、半導体型の単層CNTの長さ分離を金属・半導体分離と同時に行った例を図2.2.2-13に示す。

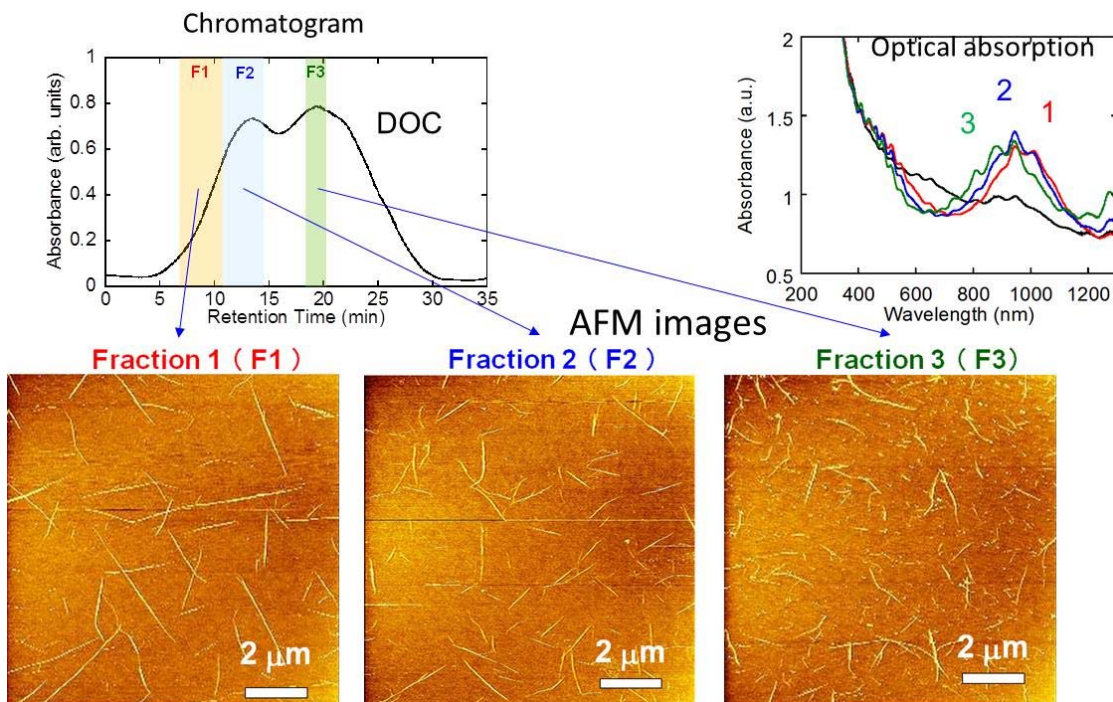


図 2.2.2-13 半導体型単層CNT溶出過程でのサイズ排除クロマトグラフィーの結果

クロマトグラフに示す、半導体型CNTの最初のF1、F2、F3各フラクションに対してAFMで長さを観察すると、F1では、2ミクロン以上のCNTが多いのに対し、F3では、1ミクロン以下のCNTが多くなっている事がわかる。つまり、金属型・半導体型分離と同時に、半導体型CNTのフラクションを分取することにより、長さ分離を行う事が可能になった。同図右上の光吸収スペクトルを見ると、各フラクションでピーク波長が若

干異なる事から、CNTの直径分布がフラクションによって異なっている可能性が示唆されるが、大きな変化ではない。また、各フラクションの半導体純度はほぼ同等である事が同スペクトルからわかる。F3よりも後のフラクションでは、不純物粒子の割合が増えている事から、不純物が少なく、長さの長い半導体型単層CNTが分離できた事がわかる。なお、F1フラクションの収量は、原料CNTの1%、半導体CNT全体では20%程度と見積もられた。この収率は、他の手法を用いた分離の収率に比べて、かなり高い値である。さて、このF1フラクションを用いて、薄膜型トランジスタを作製した。その構造を図2.2.2-14に示す。

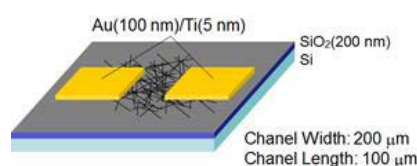


図 2.2.2-14 F1フラクションの半導体型単層CNTで作製した薄膜型トランジスタの構造

得られた性能指数は、on/off比 2×10^5 、移動度 $106 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。移動度が100を超えるということは、ポリシリコンによる薄膜型トランジスタの特性に匹敵する性能である。ポリシリコンによるトランジスタでは、基板上でアモルファスシリコンを結晶化させるため、レーザー光を照射して高温にするなど、複雑な工程を必要とするトランジスタであり、極めて製造コストの高いデバイスである。CNTのインクを基盤に塗って、電極をつけるだけで実現するCNTトランジスタで、同等の性能が出せるという事は、極めて優位性が高い事を示している。また、通常の方法で得られた半導体型CNTで作製した場合、移動度は $10 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、数倍高い値が得られている事がわかる。これは、F1フラクションを選択する事により、長さが長く、不純物が少ない半導体型CNTを選択的に取り出す事に成功したためだと考えられる。なお、ここでは示していないが、このトランジスタは、大きなヒステリシスを示すため、このままでは使用できない。ヒステリシス除去は、今後の課題である。

4) 大量分離

これまでの成果で、分散剤の低コスト化、高純度分離、長さ分離等が実現され、残された課題が大量分離である。本研究課題で目指す大量分離では、極めて大型のカラムを使用する。通常のラボスケールの研究用途の分離実験では、10ml程度の容量のカラムで十分な量の分離が可能である。しかし、産業応用を目指した大量分離技術開発では、大型カラム

を用いて一気に大量に分離を行う。本課題の最終目標は1日あたり10gのCNTを分離する事にある。産業用大型カラムには真に巨大なカラムもあるが、ここではパイロットプラントのスケールとして、30L程度のカラムを想定した開発を行った。これはラボスケールの小規模分離の1万倍を超えるスケールであり、必要となる材料費も1万倍となるため、試験費用の節約のためにも、安価材料による分離が必要となる。本試験では、最終目標のカラムと類似の14L容量のカラム(GEヘルスケア BPG200/500)に8.5Lのゲルを充填して使用した。設定のBPG300/500のカラムを使用すれば、同じゲルの充填率で2.2倍に、さらにフルに充填すれば3.6倍の処理が可能になる。この程度のスケールアップであれば、ほぼ問題は発生しないので、最終試験は8.5Lカラムで行う事とした。

ゲルは、安価なアガーゲルを採用した。上述の通り、このゲルのコストは既製品のゲルの1/100であり、試験のコストを大幅に削減できる。現時点での単層CNTの市場価格に比較した場合、ゲルのコストはほぼ無視できるレベルになる。市販のアガー粉末は、カラム充填用に製造されている訳ではないので、粒径分布がある。そこで電動ふるいを用いて分級し、サイズのそろったゲルを選択してカラムに充填した。こうすることで、カラムの目詰まりを抑え、圧力を適正值に保つことができた。また、アガーには水溶性の不純物が含まれているため、試料へのコンタミを防止するため、最初に水で十分に洗浄を行った。その後、通常分離工程に進んだ。

大量分離のためには、分離過程だけスループットを上げてても無意味であり、すべての行程のスループットを高める必要がある。単層CNTの分離においては、分散・精製・分離の工程があり、それぞれに律速が存在する。単層CNTの分散は、後述の分散技術開発の成果として得られた、ナノマイザーを用いた分散にて準備した。(詳細は、後章参照)得られた分散液を、連続超遠心分装置を用いて不純物やバンドル状CNTを沈降除去し、上澄みを回収して、分離用CNT分散液とした。連続超遠心分離の模式図を図2.2.2-15に示す。

ナノマイザーで分散したCNT分散液を1Lのボトルに入れ、そこからポンプで連続超遠心ローターに流し込む。超遠心により、不純物やバンドルを沈降除去された上澄み液がポンプで流されてもう一方の出口から出てくるのを、回収用のボトルで捕集する。1回の処理では、精製が不十分であるため、これを2回繰り返す事により、十分に高純度な分散液を得た。この際の、スループットを見積もると、190mg/hであった。今回用いたCNTは、誰でも入手できる市販のHiPco単層CNTの未精製品とした。界面活性剤は、分散用にエマルジョンを1%濃度で使用した。詳細は後述するが、ナノマイザーによる分散のスループットは、270mg/hと見積もられた。

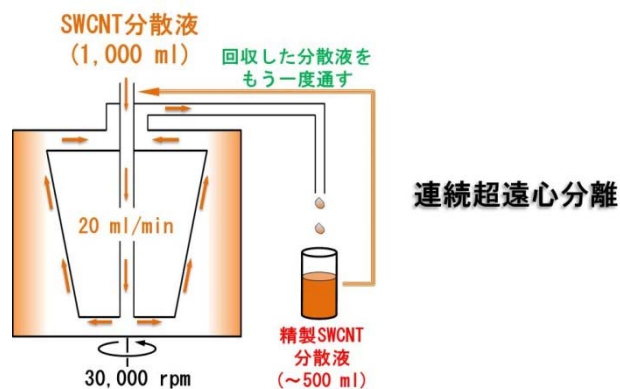


図 2. 2. 2-15 連続超遠心分離の模式図

こうして得られたCNT分散液を、8.5L カラムで分離した。制御は、大型カラムに対応した AKTA pilot で行った。全体の様子を図 2. 2. 2-16 に示す。8.5L カラムの結合容量は、だいたい 200mg であり、1 回の分離で 200mg の CNT が処理できる事になる。1 回の分離には、カラムの平衡化→CNT 分散液の注入→金属型 CNT の溶出→半導体型 CNT の溶出→カラム洗浄が 1 サイクルとなっており、ほぼ 1 時間必要とする。従って、分離工程のスループットは、200mg/h となる。以上をまとめると、図 2. 2. 2-17 となる。結果として、連続超遠心処理のスループットがもっとも低く、ここが律速となるため、大量分離全体のスループットは、190mg/h となる。1 日の労働時間を 8 時間とすれば 1.5g の処理となるが、連続超遠心分離は、自動運転が可能であるため、24 時間運転で、4.5g の処理が可能である。2~3 台平行して運転すれば、10~15g/day 程度の処理は可能となる。分離工程も自動化が可能であり、これも 24 時間運転が可能である。さらに、BPG300/500カラムに今回の試験と同じ高さまでゲルを充填すれば、カラムの圧力を上げることなく、2.2 倍の処理量が可能になる。結局、AKTA pilot1 台で 10g/day のスループットが実現できる。ナノマイザー分散は、270mg/h とスループットは高いが、自動運転が難しいため、5 台ほど設置して平行して分散を進めれば、10g/day の分散は可能である。以上から、10g/day の処理能力を実現する事が技術的に可能である事を実証できた。

以上、技術的に 10g/day の最終目標を実現できる事を実証した。なお、この大量分離装置で実際に分離した HiPco 単層 CNT の光吸収スペクトルを図 2. 2. 2-18 に示す。金属型は十分に高純度であるが、半導体の分離純度が十分には高く無い。これは使用したゲルが安価なアガーゲルであったためで、デキストランゲルに変更すれば、この条件のまま高純度分離が可能となる。本分離法は本質的にロスが無いため、ゲルに取り込まれるロス分を差し引いても、分離収率は常に 80%を超えており、最終目標を達成した。なお、本分離装置により、金属型 CNT および半導体型 CNT をそれぞれ 2g 分取し、本事業での資料提供として無償配布を行った。

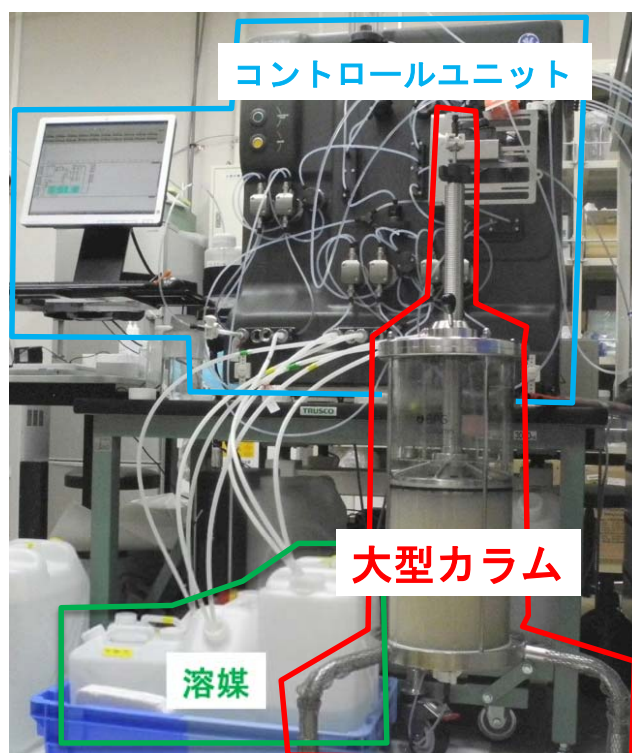


図 2.2.2-16 開発した単層CNT大量分離装置

	ナノマイザー分散	連続超遠心精製	大規模分離
スループット (mg/h)	270	190	200

図 2.2.2-17 各プロセスのスループット

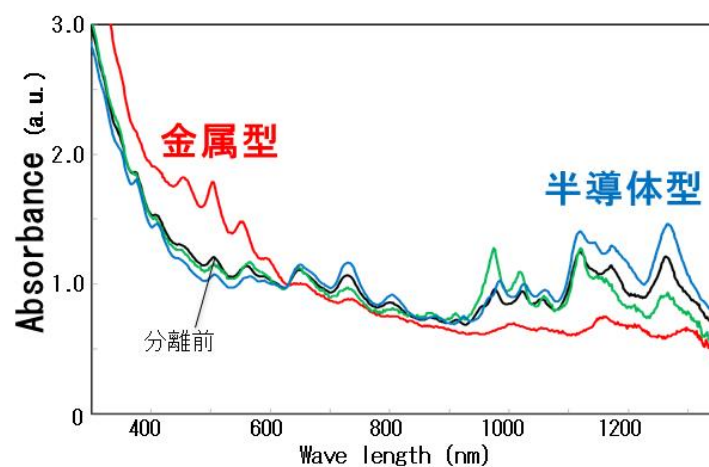


図 2.2.2-18 パイロットシステムで分離された単層CNTの光吸収スペクトル

以上、カラムクロマトグラフィー技術を用いた単層CNTの金属型・半導体型大量分離技術の大幅な改良を行い、高純度の分離を安価かつ大量に行う技術開発に成功した。これにより、最終目標である、分離純度 95%、収率 80%、分離量 10g/日を達成した。特にTASC製eDIPSを分離して得られた半導体型単層CNTでは、長尺かつ 99%純度を達成し、それを用いた薄膜型トランジスタでは、ポリシリコンによるFETに迫る移動度 $106\text{cm}^2\text{Vs}$ を達成した。これらの成果は、フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、応用物理学会、さらに国際会議IWEPNMにて発表を行い、広く周知を行った。企業および大学、研究機関への分離された半導体型および金属型単層CNTの試料提供を行った。さらに、TASC内で、分離された単層CNTの安全性試験を行うため、金属型および半導体型単層CNTの紙状乾燥体をそれぞれ 500mg提供した。

5) 半導体型単層CNTの構造分離

半導体型単層CNTは、電子デバイスへの応用が期待されている。しかし、通常の金属型・半導体型分離を行った半導体型CNTには、様々な直径・構造（螺旋度）をもつ物が混在している。半導体型単層CNTのバンドギャップは、直径の逆数に比例する特性をもち、さらに巻き方の螺旋度でも変化するため、構造が異なる半導体型CNTが混在した材料は、様々なバンドギャップをもつ半導体材料の混合物ということになり、高性能デバイスへの応用には問題となる可能性がある。CNT本来の性能を引き出すためには、より高度な分離が必要となる。そこで、ゲルクロマトグラフィー法を用いて、半導体型単層CNTを精密に構造分離する事を試みた。ここでは、界面活性剤SDSの濃度を制御する事により、半導体型単層CNTとゲルとの間の相互作用を制御した。具体的には、通常 1%濃度で使用するSDS溶液を 3.5%濃度まで上げ、この状態で、小容量のカラムに大量の単層CNT分散液を作用させると、ほとんどの半導体型CNTは吸着せず、極めて限定された構造のCNTのみがゲルに吸着される。これは、図 2.2.2-1 に示した様に、半導体型CNTには少量のSDSしか吸着していないが、これを高濃度化すると、半導体型CNTに吸着するSDSの分子数も上昇し、ゲルへの吸着力が低下すると考えられる。この際、SDSの吸着は、バンドギャップが小さな物ほど、つまり直径の大きなCNTほど多くなるので、極めて直径の小さいCNTのみが限定的にゲルに吸着する事になる。もっとも直径の小さなCNTがすべて吸着してしまえば、次に太いCNTが吸着する様になり、徐々に構造が違うものが収穫される事になる。この原理により、構造分離が実現される。得られた単層CNT分散液を図 2.2.2-19 に示す。光学吸収スペクトルから、構造分離が実現している事がわかる。また、同スペクトルから、各半導体単層CNT分散液には金属型単層CNTがほとんど含まれておらず、ラマン測定による純度評価により、半導体純度としては 99.9%を達成している事がわかった。

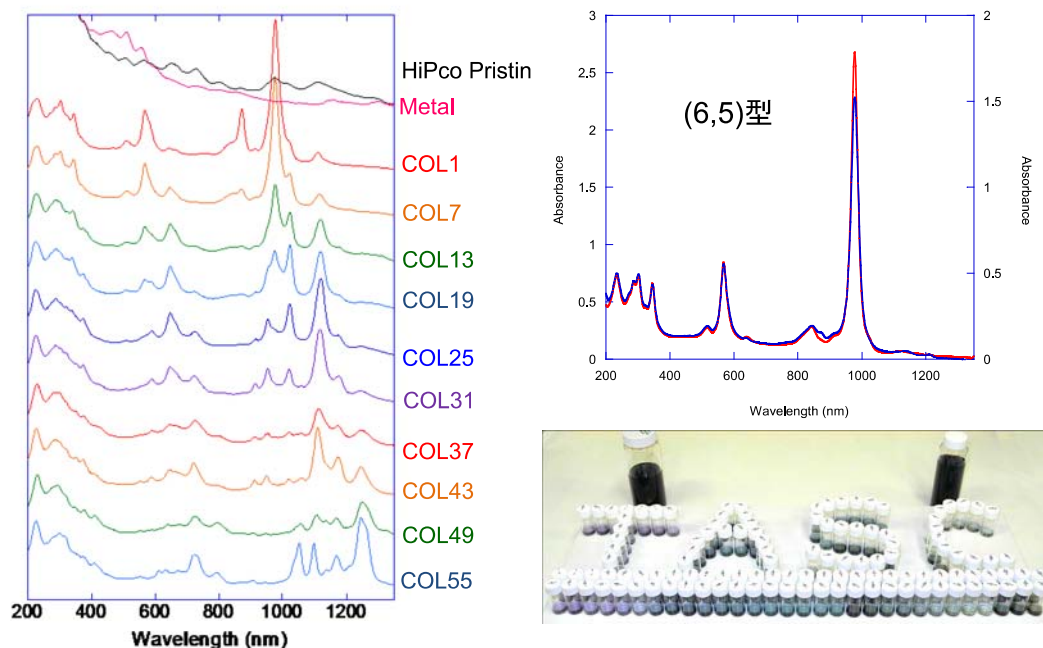


図 2.2.2-19 構造で分離された 60 種類の半導体型単層 CNT の光吸収スペクトル (抜粋) (左)、(6,5) 型のみを単離した分散液の光吸収スペクトル (右上)、分離液の様子 (右下)

(2) イオンを残留しない金属型・半導体型単層 CNT 分離技術開発

ゲルカラムクロマトグラフィー法では、分離に用いる界面活性剤に含まれるナトリウムイオンなどが分離 CNT に残留し、デバイス特性に悪い影響を及ぼす懸念がある。薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁膜としてよく用いられる酸化シリコンではナトリウムイオンが移動しやすく、デバイス特性において重要なパラメータである閾値電圧が変動するなどの影響を与える。CNT 薄膜を形成した後にイオンを除去する場合でも完全には残留イオンを排除できないため、半金分離処理においてイオンを用いない事が望まれる。

そこで、デバイス応用を指向した半金分離 CNT を得ることを目標として、イオンを含む界面活性剤を用いることなく、高純度の単層 CNT を分離する技術を開発した。また、得られた分離 CNT を用いて電気特性を評価するためのデバイスを作製し、不純物の影響が少ない状態での輸送特性を評価した。この方法により得られたデバイス特性は分離時に用いる薬剤による影響が少ないため、本来の CNT が持つ特性を評価する事が可能となる。これによりデバイス応用に相応しい CNT 材料を最適化するためのフィードバックが可能となり、研究開発を加速することができる。

イオンを残留しない金属型・半導体型 CNT 分離技術は、非イオン性界面活性剤を分散剤として用いて単層 CNT を水系の分散媒に分散する事により得られる単層 CNT 分散液の作製と、ゲルなどの担持体を用いない電気泳動法である、いわゆる無担体電気泳動法に

よる半金分離処理とからなる。単層CNT分散液に対して垂直方向に電界を印加することにより、半導体型CNTは陽極方向に、金属型CNTは陰極方向に電気泳動を行う。最終的には陽極および陰極近傍において、それぞれ半導体型・金属型のCNTが濃縮された層が形成される。非イオン性界面活性剤を用いて分散した半導体型CNTミセルについては負のゼータ電位を持ち、金属型CNTミセルについては逆符号（正）のゼータ電位を持つと考えられる。それらが有する電荷の符号に応じて電界方向に応じて電気泳動するため金属型と半導体型の分離が実現する。以下、イオンを残留しない金属型・半導体型単層CNT分離技術の開発において得られた成果を述べる。

1) 安定的なデバイス特性が得られる半金分離技術の検討

非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレン（100）ステアリルエーテル、Br i j S 100）を濃度 1wt%で溶解した重水に対し、eDIPS法により合成した単層CNT（直径 1.0nm）を投入する。単層CNTの典型的な投入量は 2-3mg/mL である。超音波分散処理および超遠心分離処理により、単分散性の高い単層CNT分散液を調製する。超音波分散処理はブランソン社製ホーン型超音波処理装置 450Dを用い、出力 10%として 10 分間処理を行う。超音波処理は間欠的に行い、0.5 秒動作、0.5 秒停止を繰り返し実行する。分散液を入れる容器は氷水により冷却する。これらの対策により、分散液が過度に加熱するのを防止する。超遠心処理は日立工機製超遠心分離装置により回転数 54,000rpm、分離時間 1 時間、温度 10°Cの条件により超遠心分離処理を行った。これにより良好な単分散CNT分散液が得られた。

初期検討用の分離槽はプラスチック製の円筒容器とその底部および上部に設けた白金電極対からなる。この分離槽に単層CNT分散液を導入し、白金電極対に電圧を印加した。電圧は電界が 4V/cm 程度となる様に設定する。一定時間経過後、下部電極（陽極）に青色、上部電極（陰極）に茶色を呈する層が形成された。各層を分取し、共鳴ラマン分光により評価したところ、陽極近傍の層において半導体型CNTの、陰極近傍の層において金属型CNTの凝集が認められた（図 2.2.2-20）。初期的な分離槽の場合、1 回の分離処理によって得られた半導体型CNTの純度は 90%~95%であった。純度はラジアルブリージングモード（RBM）の強度から推定した。すなわち、金属型由来のピーク強度比と半導体型のその比が半金比に依存するとして、分離前の半金比率が 2:1 であると仮定して算出している。

電界印加層形成法 ELF ・デバイス特性への影響が少ない薬剤で分散
 Electric-field induced Layer Formation ・分散液に電界を印加するだけで分離が実現
 K. Ihara et al., *J. Phys. Chem. C* 115, 22827 (2011)

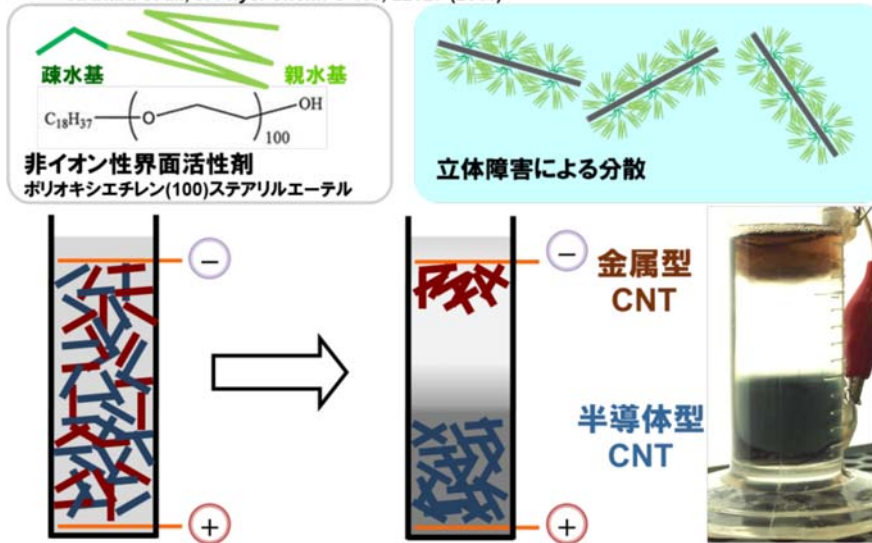


図 2.2.2-20 無担体電気泳動法による金属型・半導体型 CNT 分離の概要。(左上) 使用する非イオン性界面活性剤。(右上) CNT ミセルの模式図。(左下) 初期型分離槽による半金分離の模式図。(右下) 分離終了時の分離槽画像。

本技術は、一種類の界面活性剤で分散した CNT 分散液に対し電界を印加して金属型および半導体型 CNT を分離する方式である。そのため、分離処理によって得られた分散液の組成には大きな変化がない。そのため、適切な濃度の非イオン性界面活性剤溶液を追加することにより、分離後の CNT 分散液に対して繰り返し分離処理を行うことができる。この処理を繰り返す事により、金属型および半導体型 CNT の純度向上が期待できる。

ポリオキシエチレンステアリルエーテル (Br i j S 1 0 0) を溶解 (濃度 1wt%) した重水に対し、単層 CNT を超音波処理・超遠心分離処理により分散し、溶液体積が 3 倍となる様に Br i j S 1 0 0 (1.5wt%) 重水溶液を追加した。この溶液を上下に白金電極 (電極間距離 5cm) を設置したプラスチック製分離槽に入れ、直流電圧 (30V) を 24 時間印加した。その後、下部電極近傍に形成された半導体型 CNT 層を分取し、溶液体積が 3 倍となるよう Br i j S 1 0 0 (濃度 0.5wt%) 重水溶液を加え、同様の分離操作を繰り返した。得られた試料の共鳴ラマンスペクトル (図 2.2.2-21) において、金属型 CNT に起因する RBM ピークの繰り返しによる減少が見られた。ピーク強度から半導体型 CNT の比率を求めた結果、繰り返しにより 90% (1 回目)、97% (2 回目)、99% (3 回目) と純度が向上することに成功した (同図右)。金属型の CNT に対しても同様に繰り返し処理による純度向上を確認した。本研究の成果は NT 1 1 (平成 23 年 7 月 1 1 日 - 1 6 日、英国ケンブリッジ) および応用物理学会 (平成 23 年 8 月 2 9 日 - 9 月 2 日、山形大学) において発表した。

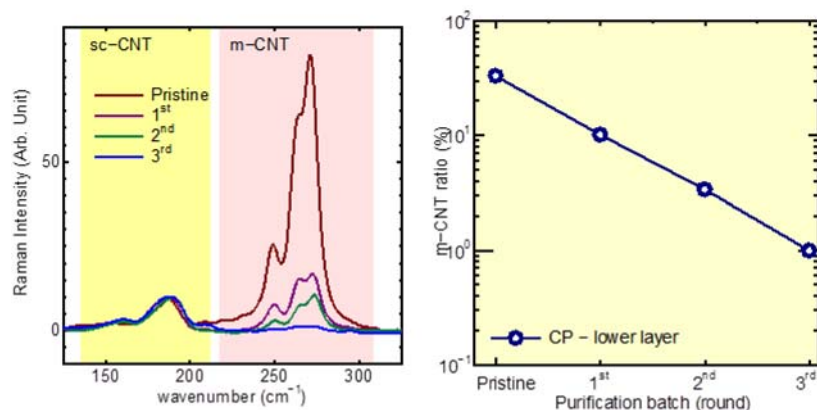


図 2.2.2-21 反復処理における共鳴ラマンスペクトルの変化および半導体型 CNT 分散液に含まれる金属型 CNT 比率

本分離技術により分離が可能な単層 CNT の直径範囲を調べた。CNT の直径はデバイス特性を大きく左右する重要な因子である。半導体型単層 CNT のバンドギャップは直径に反比例する。そのため様々な直径の CNT を分離できることが望ましい。実験では、直径を精密に制御できる e D I P S 法により合成した直径 1.0nm、1.3nm、1.7nm の単層 CNT に対して本方法の適用による分離試験を行った。本技術では非イオン性界面活性剤を用いて CNT を分散しており、金属型および半導体型 CNT が本来持つ、僅かな荷電状態の違いを反映した分離が期待できる。実験の結果、各直径の CNT に対して安定的な分離が得られる事が分かった。本研究により得られた成果は平成 23 年 10 月 15 日付けの The Journal of Physical Chemistry C 誌に掲載された。

本技術により分離した CNT のデバイス特性を評価するために、半導体型単層 CNT をチャネルとする薄膜トランジスタを作製・評価した。その結果、半導体型単層 CNT の純度向上によるオンオフ比の向上を確認した (図 2.2.2-22)。同時にヒステリシスの抑制を確認した。また、薄膜トランジスタの特性が CNT 直径に依存する結果を得た。直径が小さいほどオンオフ比が向上する事を見出した (後述)。

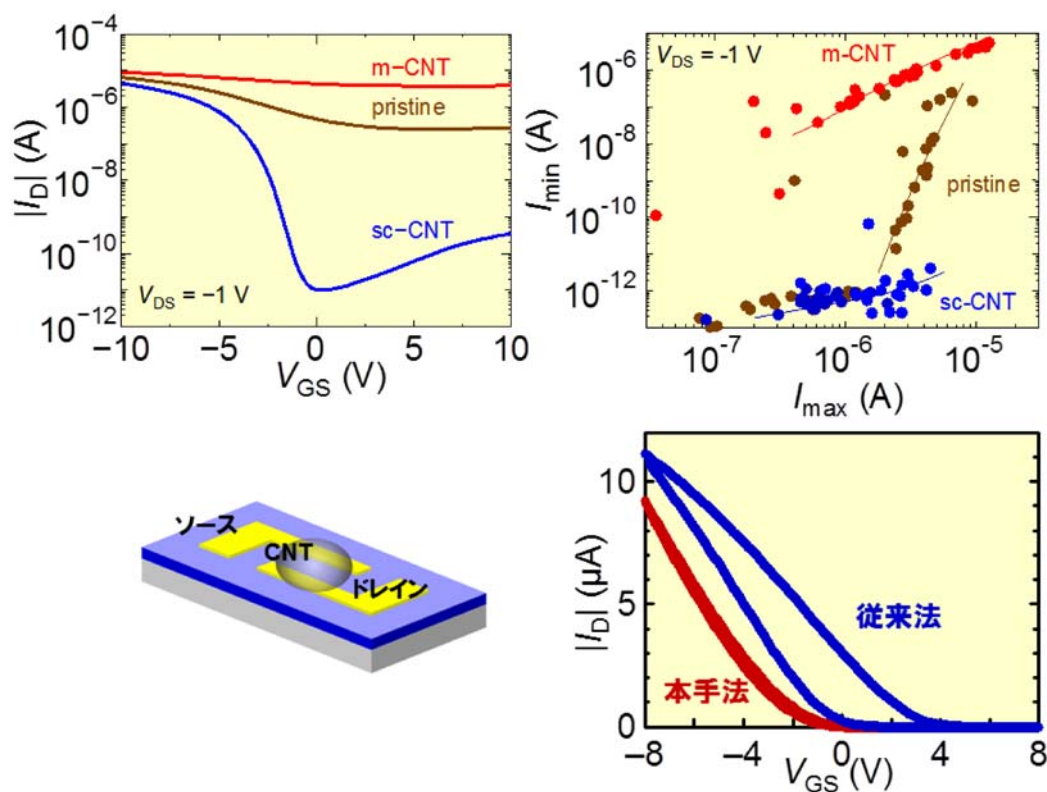


図 2.2.2-22 (左上) 半金分離により得られた半導体型 CNT (sc-CNT)、金属型 CNT (m-CNT) を用いて作製したデバイスのデバイス特性。(右上) 最大電流と最小電流の関係。(左下) 評価に用いたデバイス構造 (ボトムゲート・トップコンタクト構造)。(右下) 無担体泳動法により得られた CNT を用いたデバイスの特性と従来法との比較。

2) イオンを用いない半金分離技術の機構説明

非イオン性界面活性剤を用いた無担体電気泳動法による金属型・半導体型単層 CNT 分離技術の大容量化・連続処理化に向け、本方法における分離機構の解明を進めた。分離処理後の分散液を分取し、それぞれの比重・pH を測定した。まず、CNT が投入されていない界面活性剤重水溶液の比重を測定した。電極の配置は下部が陽極、上部が陰極である。実験の結果、陽極側の比重が陰極側より大きい結果を得た。本実験で用いている非イオン性界面活性剤の濃度に応じて比重が増加する事が分かっている。また、ゼータ電位の測定結果から僅かではあるが負のゼータ電位 (約 10mV) を有している事が分かっている。これらの事から、界面活性剤自身の電気泳動の結果、分離槽内に比重勾配が形成される事が分かる。これは、分離槽に接地する電極の配置が重要であることを意味しており、電極対を垂直方向に接地し、陽極を下部に配置する事により安定的な半金分離が実現される事を示している (図 2.2.2-23)。

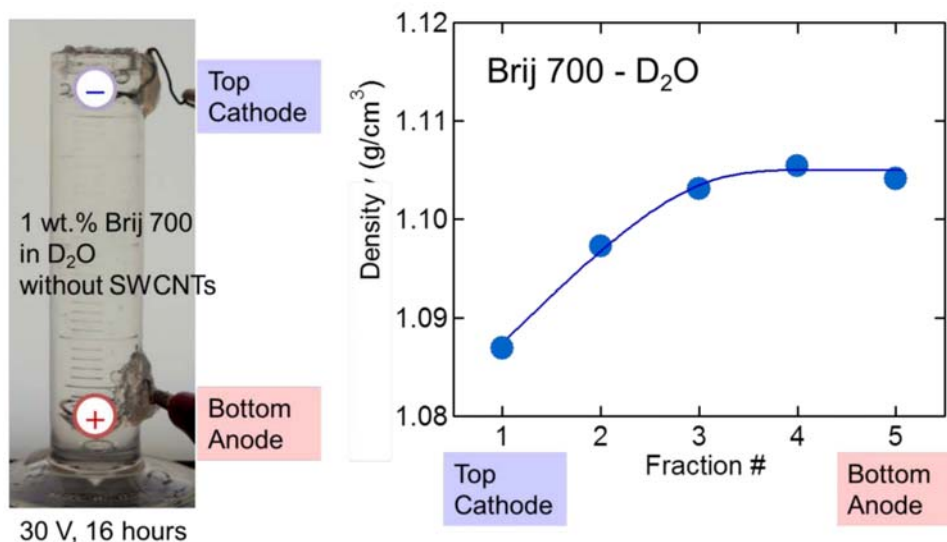


図 2.2.2-23 非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレン(100)ステアリルエーテル重水溶液（濃度 1wt%）の電気泳動。（左）電気泳動槽の画像。（右）分離後の密度測定結果。

非イオン性界面活性剤を用いて分散した CNT 分散液に対して無担体電気泳動処理を施した後に分取し、区画ごとの吸収スペクトル、pH、電気伝導度を測定した。吸収スペクトルの指標として、波長 310nm の吸光度で CNT 分散液の濃度を、波長 647nm および 937nm の吸光度の比から、半金分離の様相を得ている（図 2.2.2-24）。本実験においては、半導体型 CNT の割合が高い区画（F3 - F7）において pH が 4 程度、金属型 CNT の割合が高い区画（F9 - 11）において pH が 6 から 7 となる結果を得た。電気伝導度においては、金属型 CNT の割合が高い区画において低い値を示した。pH に関しては分離槽内で勾配がある事を示している。同様な pH 勾配は CNT がない場合でも存在し、pH 勾配が CNT 由来ではなく非イオン性界面活性剤由来である事を示している。金属型 CNT および半導体型 CNT が特定の pH 領域に移動する事から、本分離技術による半金分離は等電点電気泳動を原理としている可能性がある。

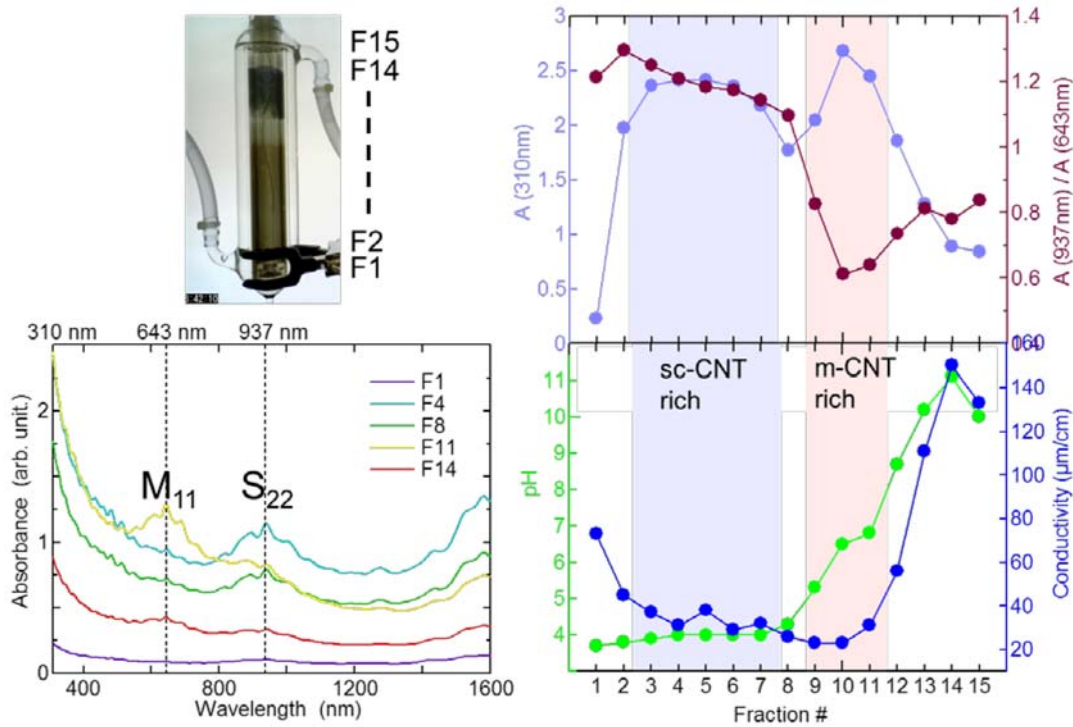


図 2.2.2-24 半金分離後の区画ごとの諸特性。(左上) 分離槽の画像。区画のおおよその位置を示す。(左下) 吸収スペクトル。波長 310nm 付近は π 電子関連の吸収による。643nm は金属型 CNT による吸収領域。波長 937nm は半導体型 CNT による吸収領域。(右) 区画ごとの吸光度、吸光度比、pH、電気伝導度。

本技術では金属型および半導体型 CNT のゼータ電位が重要である。等電点電気泳動が分離原理である場合、ゼータ電位の pH 依存性が分離を支配する事となる。これを明らかにする目的で、あらかじめ本方法により分離した金属型および半導体型 CNT を用いてゼータ電位の pH 依存性を評価した。pH は塩酸および水酸化ナトリウムを添加することで調整した。実験の結果、どちらの電気型においても小さいが負のゼータ電位を示した。しかしながら、本方法における半金分離を説明できる結果とはならなかった (図 2.2.2-25)。この原因として、多量に含まれている界面活性剤が影響していると考えられる。本方法の原理を理解するためにはゼータ電位の正確な測定が必要であり、測定方法に関して再検討する必要があると考えられる。

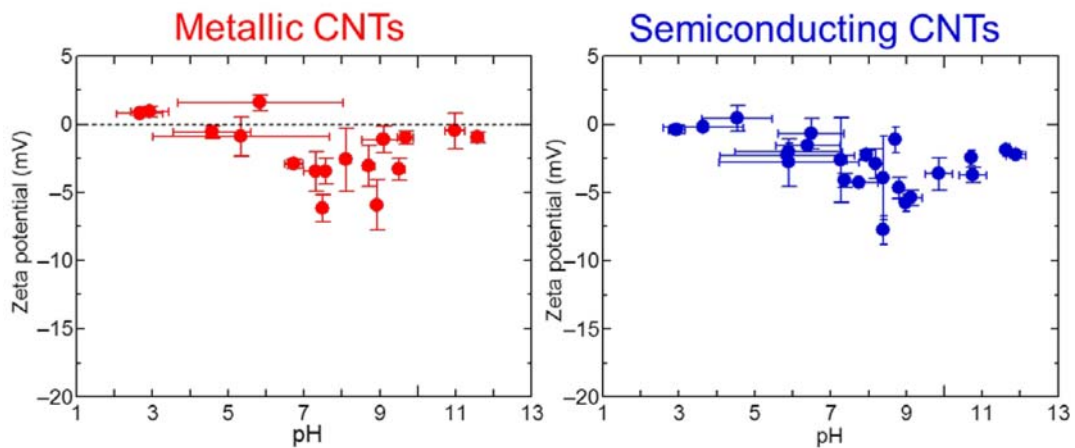


図 2.2.2-25 (左) 金属型 CNT におけるゼータ電位の pH 依存性。(右) 半導体型 CNT におけるゼータ電位の pH 依存性。

3) 安定的な分離を実現する分離槽の導入

分離槽内に比重勾配、pH 勾配を安定的に形成する事で、容量の大きい分離槽においても分離を実現する目的で、陽極バッファ筒・水冷ジャケット・分散液回収機構などを設けた電気泳動分離試験装置を導入した(図 2.2.2-26)。陽極バッファ筒は内部に陽極が格納されており、陽極での電気化学反応により発生する気泡の影響を低減することができる。必要に応じて底部が開閉できるようになっており、分散液の導入・回収時に閉じる事ができる。陽極バッファ槽内部にはバッファ液を満たす。水冷ジャケットは一定温度の冷却水を循環させる事により、温度の空間的・時間的変化に起因する分離槽内の対流発生を抑制する。本技術は無担体電気泳動であり、対流の抑制が課題となる。そのため温度管理には注意が必要である。陽極バッファ筒および冷却ジャケットの導入により、安定的な分離が可能となった。また、回収口を分離槽底部に配置し、チューブポンプおよびフラクションコレクタを用いて回収・分取する事により、安定的な回収が可能となった。

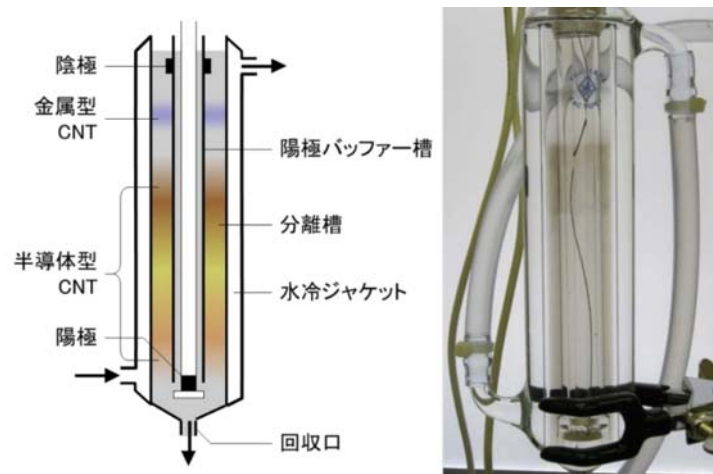


図 2.2.2-26 (左) 電気泳動分離試験装置の模式図および (右) 画像。

本装置を用いて、直径 1.0nm、1.3nm、1.7nm の e D I P S 単層 C N T に対し分離処理を行った。分離処理後に共鳴ラマンスペクトル評価を行い、ラジアルブリージングモード強度比から純度を評価したところ、いずれの直径においても半導体型単層 C N T 純度 98% の分散液を 1 回の処理で得ることに成功した (図 2. 2. 2-27)。本装置の導入により、広い直径範囲の単層 C N T に対し本方法による金属型・半導体型 C N T 分離が適用できる事を実証した。本研究により得られた成果は第 4 3 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (平成 2 4 年 9 月 5 日~7 日、東北大学) にて発表した。

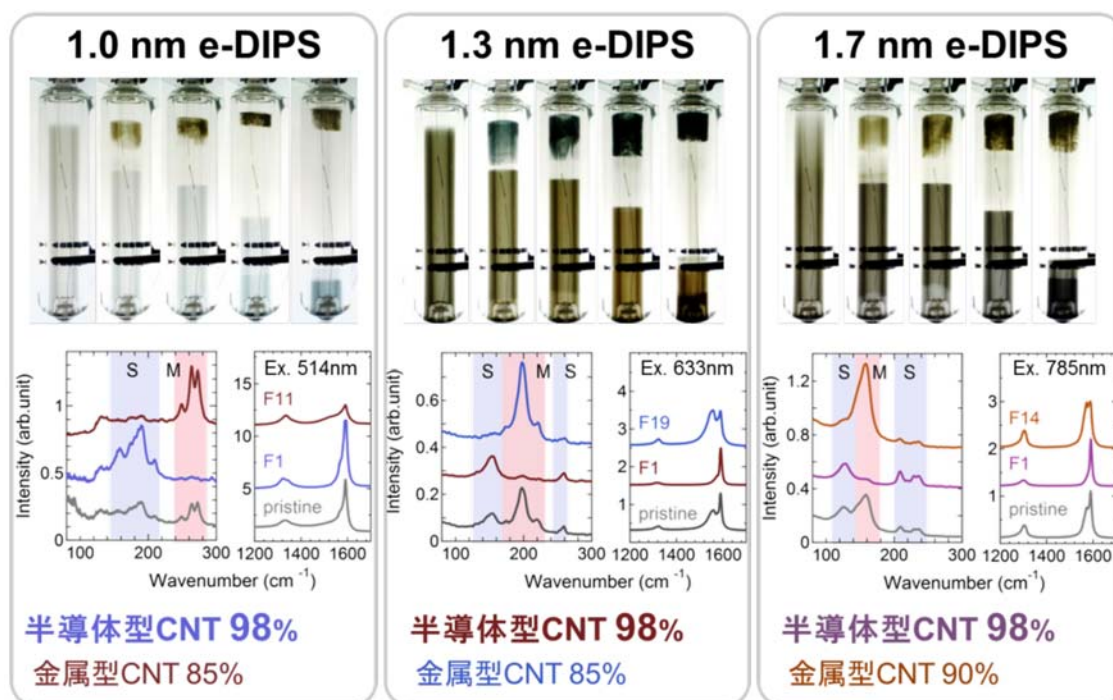


図 2. 2. 2-27 直径 1.0nm (左)、1.3nm (中)、1.7nm (右) の e D I P S 単層 C N T に対する半金分離の経過画像およびラマンスペクトル。

4) 軽水を用いた無担体電気泳動による半金分離

改良した分離試験装置を用いる事により、C N T 分散液を調整する際に用いる分散媒として軽水を用いた場合でも純度 97% の半導体型 C N T 分散液を得る事に成功した (図 2. 2. 2-28)。従来は安定的に分離するために分散媒として重水を用いる必要があったが、これにより、本方法の低コスト化に目処がついた。分散媒の比重が半金分離に与える影響を調べる目的で、軽水と重水を混合した分散媒を用いて半金分離処理を行った。その結果、分散媒の比重による影響は小さく、むしろ分離槽の上層と下層との比重差に影響される結果を得た。積極的に密度勾配を形成する事により良好な分離を得た。本研究により得られた成果は第 4 4 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (平成 2 5 年 3 月 1 1 日~1 3 日、東京大学) にて発表した。

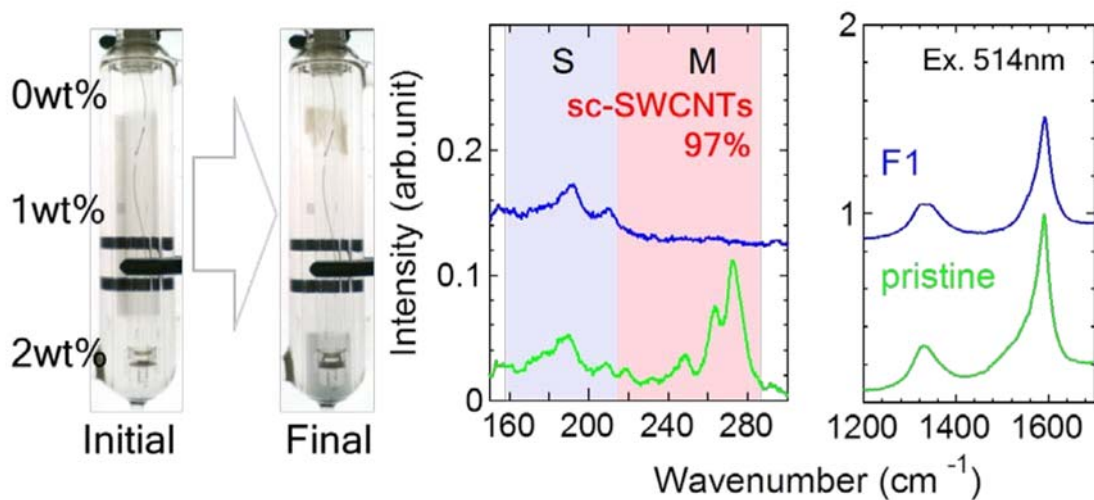


図 2.2.2-28 分散媒として軽水を用いた無担体電気泳動。(左)分離槽の画像。分散液中の非イオン性界面活性剤濃度を図示。(右)分離後の半導体型CNTの共鳴ラマンスペクトル。

5) 大容量分離槽を用いた無担体電気泳動の検討

さらなる大容量化を図るため、従来比10倍(1000mL)の容量を有する分離槽を用いた分離を試みた(図2.2.2-29)。分離槽内に発生する対流を抑制するため、分離槽温度の精密制御を行った。これにより、本分離槽を用いて半導体型CNT層、金属型CNT層に分離できる事を確認した。大容量化には分離槽内の分散液安定化、効果的な電界印加が重要であると考えられる。さらなる最適化を図ることにより、リッターレベルでの分離が可能である事が分かった。

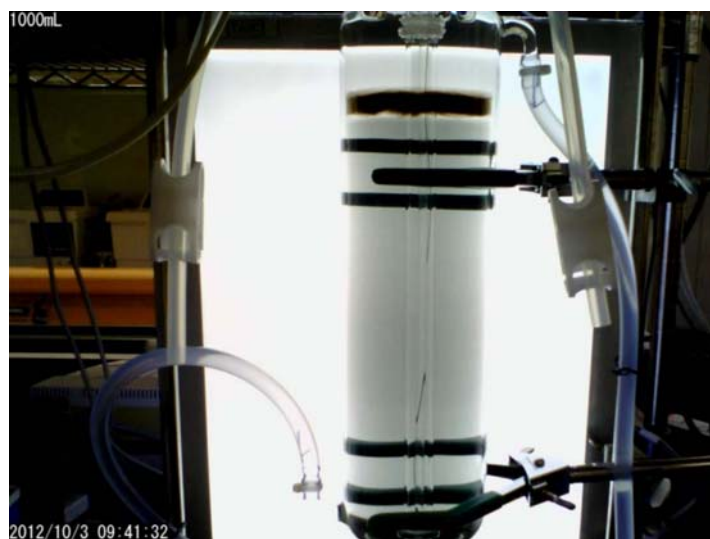


図 2.2.2-29 容量 1000mL の電気泳動槽を用いた e D I P S 合成 CNT に対する半金分離処理の画像。

6) 本方法により得られた半導体型単層CNTを用いて輸送特性評価用薄膜トランジスタを作製した。基板にはシリコン基板を用い、ゲート絶縁膜として酸化シリコン膜、ソース・ドレイン電極として金蒸着膜を用いた。デバイスの輸送特性を評価したところ、半導体型単層CNTの比率向上によるオンオフ比の向上を確認した。また、伝達特性 (I_D - V_G 特性) においてヒステリシスが抑制される事を見出した。プラスチックフィルム上に形成したデバイスにおいても同様な結果を確認した (図 2.2.2-30)。一方、ゲルカラムクロマトグラフィー法により分離したCNTを用いて同様にデバイスを試作・評価したところ、ヒステリシスが見られた。この結果から、分離に用いる界面活性剤がデバイス特性に大きい影響を与える事が分かった。

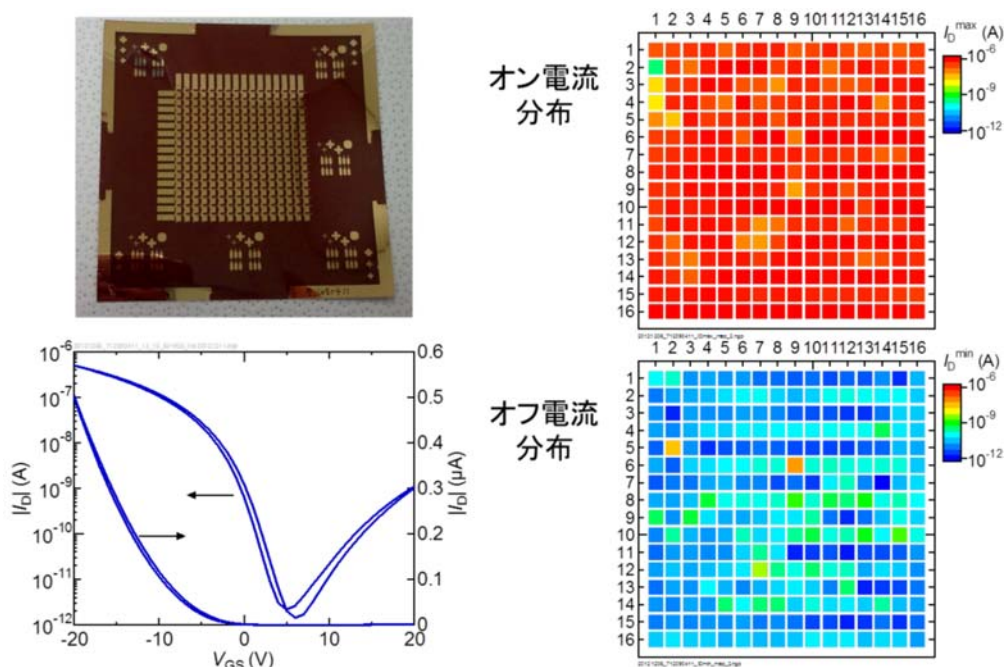


図 2.2.2-30 プラスチックフィルム上に形成したCNT薄膜トランジスタにおけるヒステリシス抑制。(左上) 16×16 CNT薄膜トランジスタアレイ。(左下) 伝達特性 (線型および対数表示)。(右上) マトリックスにおけるオン電流分布。(右下) マトリックスにおけるオフ電流分布。

7) 界面活性剤濃度低減による印刷特性向上

金属型・半導体型単層CNTを大面積・フレキシブル・印刷エレクトロニクスなどに応用するためには、安定性・印刷特性・電気特性に優れたCNTインクを開発する必要がある。そこで、CNTインク特性向上の指針を得る目的で、半導体型単層CNT分散液に含まれる界面活性剤影響を調べた。適当な分画分子量を有する透析チューブを用いて半導体型単層CNT分散液の含まれる過剰な界面活性剤を臨界ミセル濃度程度まで除去する事に

より、良好な印刷特性（印刷面上でのCNT密度の増大）を示すことが明らかとなった（図2.2.2-31）。

透析処理

2 wt % Brij 700 / H₂O (MW: 4670)
 MWCO: 1 MDa, 20 h
 濃度: 2%→0.24%
 透析処理によるCNT高濃度化

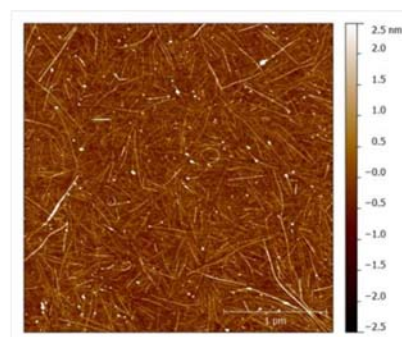
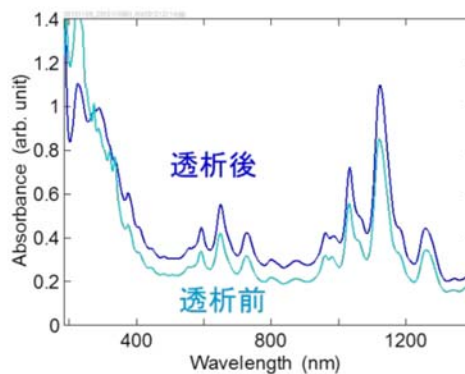
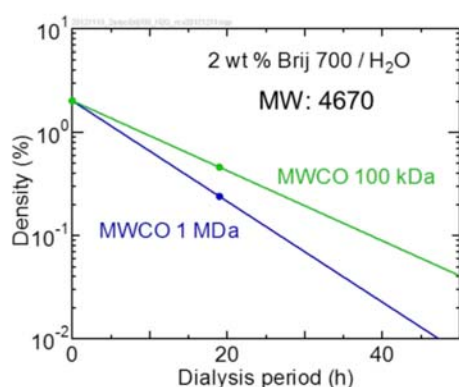


図 2.2.2-31 透析チューブによる界面活性剤除去。(左下) 透析実施時間に対する濃度変化。(右上) 透析前後のCNT吸収スペクトル。(右下) 透析処理を施したCNT分散液により塗布した薄膜のAFM像。

8) eDIPS合成CNTの優位性検証

eDIPS法により合成した単層CNTの優位性を示す目的で、eDIPS以外の市販単層CNTを用いて半金分離処理を行い、得られた分離CNTを用いてデバイス試作・評価を行った。代表的な5種類の市販単層CNTとデバイス特性を比較したところ、移動度・オンオフ比においてeDIPS単層CNTが優れた特性を示した（図2.2.2-32）。

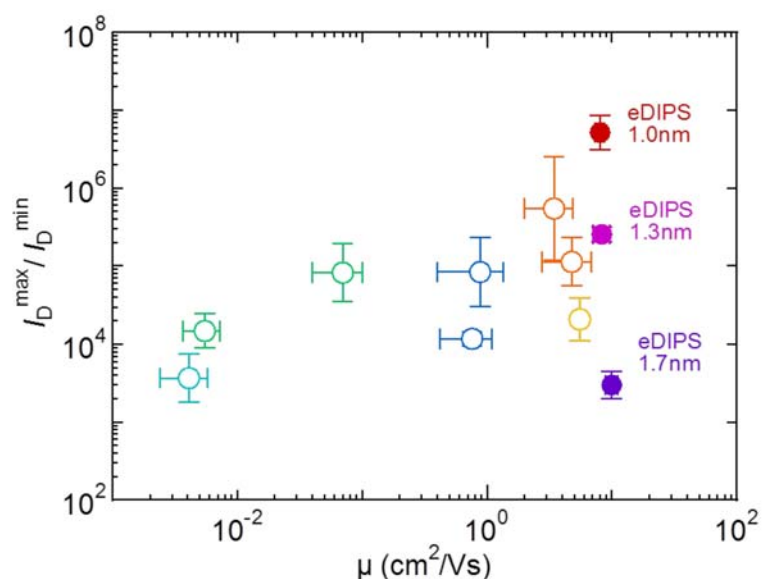


図 2.2.2-32 CNT 薄膜トランジスタにおける移動度とオンオフ比。市販CNTとの比較。

9) 適当な分画分子量を有する透析チューブによりCNT分散液中の余剰な界面活性剤を除去する事で、印刷特性が向上した結果を受け、余剰な界面活性剤を効率的に除去する処理方法を検討した。その結果、中空糸膜モジュールを用いたタンジェンシャルフローろ過処理により界面活性剤を効率的に除去できる事が分かった(図 2.2.2-33)。単層CNT分散液から余剰な非イオン性界面活性剤を除去する事により、プラスチックフィルム等への印刷・塗布特性、電気特性が大幅に向上した。

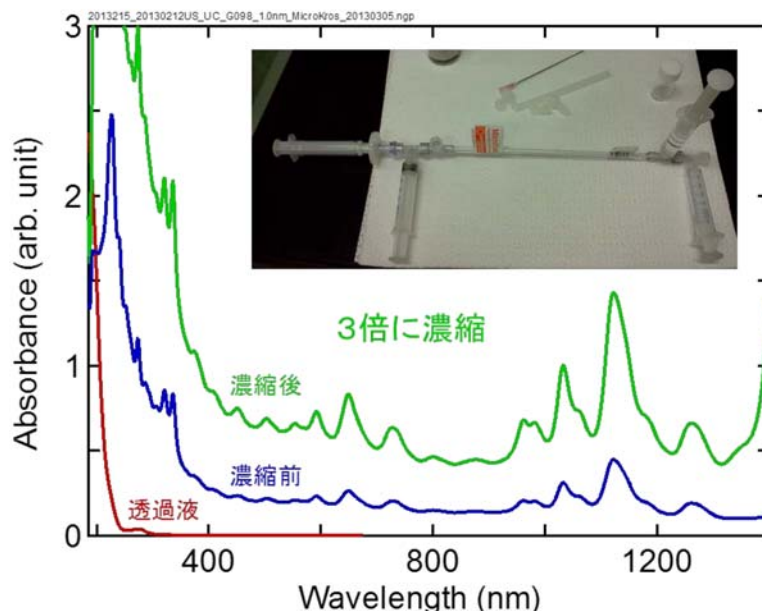


図 2.2.2-33 中空糸膜モジュールを用いたタンジェンシャルフローろ過処理による界面活性剤の除去。本処理によりCNT分散液が濃縮される。透過液からは非イオン界面活性剤由来の吸収スペクトルが認められる。

(3) 金属・半導体分離純度の短時間計測技術開発

ゲルカラムクロマトグラフィーによる金属型と半導体型単層CNTの分離は高いスループットを有するため、その分離純度の評価もリアルタイムで高速で行う必要がある。本課題では、まずラマンスペクトルを高速で測定する事により、金属型と半導体型の比率を高速で求めるプロトコルの導出を試みた。ラマンスペクトルは、分離したCNT分散溶液に気泡が混入してもその影響を受けにくいいため、リアルタイム計測に適している。しかし、通常のラマン分光では、格子振動のエネルギー分だけ、励起光の波長から波長のずれたところにピークが観測されるため、正確に測定するには、分光器をスキャンして、複数回測定を行う必要がある。このような分光装置でリアルタイム計測を行おうとすると、特定の励起波長で、特定の格子振動に限定して観測することになり、様々な構造を持つCNTに対応する事ができなくなる。そこで、ラマン散乱測定の際に、スキャンを行わずにすむ分光手法を検討した。その結果、エシェル型と呼ばれる分光装置を用いれば、スキャンが不要になることを見出した。エシェル型とは、特殊な回折格子を用いて、分光する分光器で、二次元のCCD検出器の上に、極めて広範囲のスペクトル範囲を同時に結像し、一気にすべての波長範囲を測定できるものである。このような分光装置を用いれば、スキャンは不要となり、励起光を2つ用いても、そのどちらのラマンスペクトルも測定できる事になる。図2.2.2-34は、一切スキャンすること無く、2つの励起波長488nmと633nmで測定した単層CNTのラマンスペクトルである。

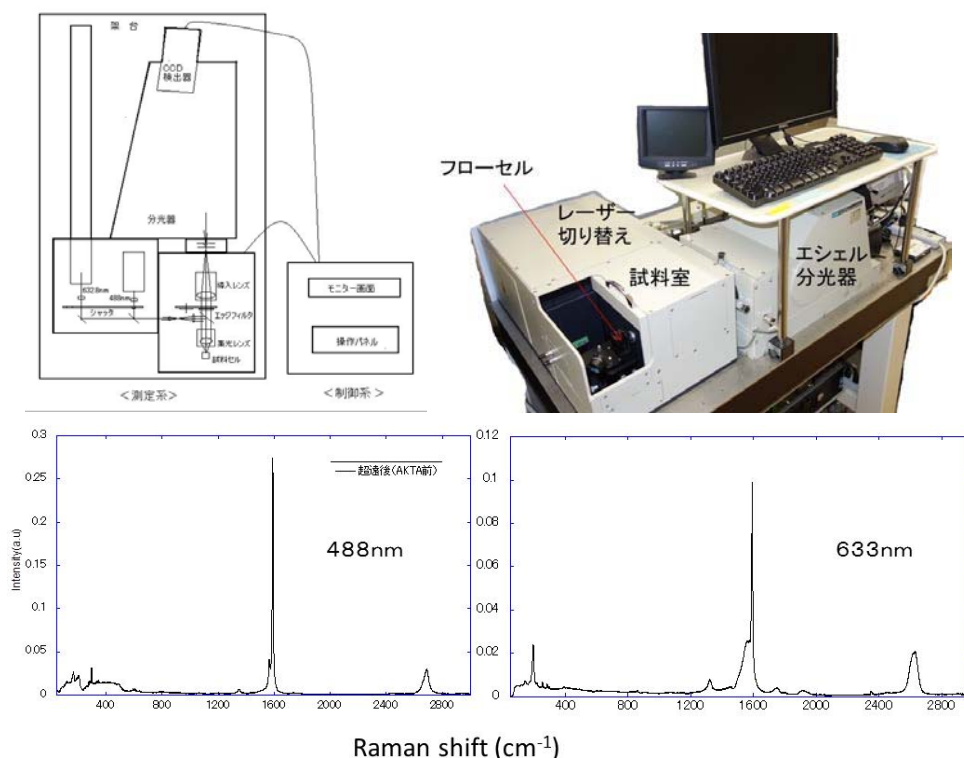


図 2.2.2-34 エシェル型ラマン分光器のブロック図 (上左) と写真 (上右) と 488nm (下左) および 633nm 励起 (下右) の e D I P S CNT の同時測定ラマンスペクトル。

測定したCNTはTASC製eDIPSであり、488nmでは、半導体型CNTが共鳴しているため、1600cm⁻¹付近にシャープなダブルピークを示す。一方、633nmでは、金属型が共鳴しているため、1600cm⁻¹付近にシャープなピークの他にブロードなピークも観測される。こういった、スペクトル形状の違いや、低波数領域のラジアルブリージングモード（RBM）と呼ばれるピークの構造など、また、1300cm⁻¹付近の欠陥由来のD-bandと呼ばれるピークも、すべて1度に測定できる事がわかる。本、ラマンシステムを用いてRBMピークを解析することにより、分離前、分離後のCNTの金属型、半導体型の純度を瞬時に導出する事が可能となった。

さらに、分離純度のリアルタイム計測には、HPLC装置内にある、吸光度計の値を使う簡便な方法もある。AKTAのHPLCでは、3波長の吸光度、JASCOのHPLCでは、256波長の吸光度を同時に測定可能であり、それらをモニターすることにより、ISO TC 229のTS 10868に従い、分離純度をリアルタイムでモニター可能である。図2.2.2-35にHiPco単層CNTの分離の際のクロマトグラムを示す。吸光度をモニターする波長を選択できるので、金属型CNTの吸収波長である504nmおよび半導体型CNTの吸収波長である644nmに合わせておけば、リアルタイムでそれらの変化を知ることができる。図ではそれぞれ赤と青の線で示されている。金属型CNTの溶出の際には、金属型CNTの吸収である赤の線が半導体の青の線を上回っており、金属型CNTの選択が行われている事がわかる。一方、半導体型CNTの溶出過程では、逆に青が大きく、赤が小さくなっていることから、半導体型の選択がわかる。ただし、吸光度にはバックグラウンド吸収が加わっているため、これらの比がそのまま純度になる訳では無いが、高純度に分離された標準試料から、それぞれの比を求め、それを基準に補正すれば正しい純度を得ることができる。ただし、クロマトグラフィーの Protokolによっても、同時に直径分離も行われる事になる（図2.2.2-6参照）。その際には、固定した波長で求めた金属型／半導体型の比率は正確ではない。その他、吸光度は溶液のpHや使用する界面活性剤の種類によっても変化するので、リアルタイムの計測はあくまで目安であり、正確な純度評価は、分離後、溶液の調整も含めて正しく行う必要がある。以上により、単層CNTの金属およ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の開発を行い、最終目標を達成した。

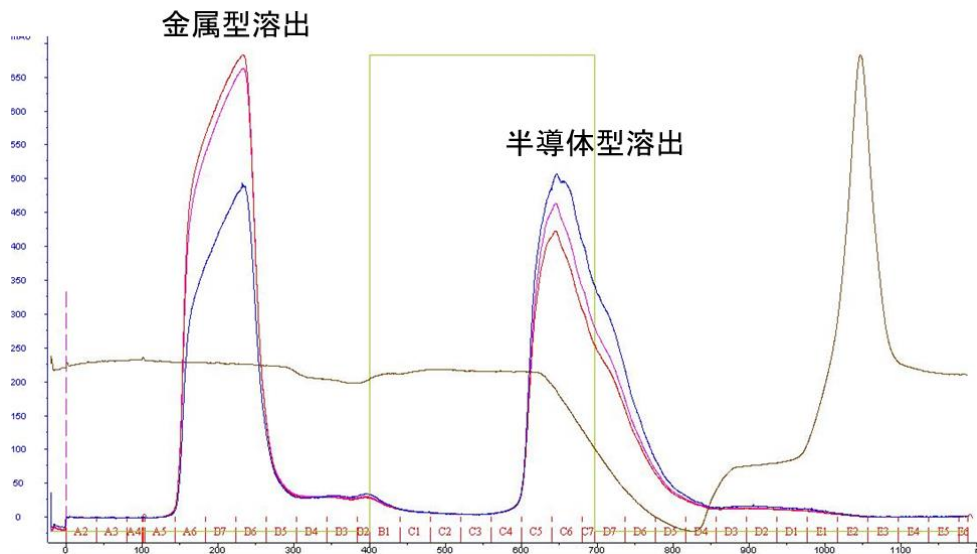


図 2.2.2-35 HiPco CNTの金属・半導体分離のクロマトグラム
644 (青)、504 (赤)、476 (紫) nm の吸光度を示す。

(4) デバイス形状での輸送特性検証技術開発

CNTを用いたデバイスの性能には、金属型、半導体型の純度だけではなく、CNTの結晶性の高さや、長さ・太さ分布、分離に用いた薬品の残留など、分離されたCNTの品質が大きく関わると考えられる。そのため、分離したCNTを純度だけで評価するのではなく、実際にデバイスの形状に作り込んだ状態で輸送特性を調べ、所望の特性が発揮されるかどうかを確認する必要がある。そこで、デバイス化した際の特性を評価するための基盤技術開発として、大面積・フレキシブル・印刷エレクトロニクスなどへの応用を想定し、プラスチックフィルム上に形成する塗布・印刷CNTトランジスタの基盤技術開発を行った。以下、本技術開発における成果を述べる。

1) 分離された単層CNTのデバイスへの出口を目指した単層CNT材料の高品質化においては、実デバイスの試作による情報フィードバック（課題抽出、製造条件や使用添加剤、周辺材料の最適化）などが重要となる。この際、清浄な空間で試作をおこなわなければ、ごみなどの付着で歩留まりの低下などがおこり、真の課題抽出に遅れをきたす可能性がある。このため、分離された単層CNTを清浄な環境下でデバイス形状に作りこんで伝達特性を調べ、分離された単層CNTの特性を評価する技術を開発した。具体的には、清浄な環境下において単層CNT薄膜トランジスタを作製することで、不良デバイス数を低減する事が可能となった。

2) 実デバイスの試作に向けて、インクジェット装置とディスペンサを使用し、プラスチックフィルム上にデバイス多層構造を印刷形成した。プラスチックフィルム上にゲート電

極、ゲート絶縁膜、ソース・ドレイン電極、単層CNTチャネルを順に積層印刷する事によるボトムゲート・ボトムコンタクト型の単層CNT印刷トランジスタを検討した。その結果、ナノ銀インクを用いたインクジェット印刷によるゲート・ソース・ドレイン電極形成、ポリイミドインクを用いたディスペンサ印刷によるゲート絶縁膜形成などからなるプラスチックフィルム上CNT薄膜トランジスタ印刷プロセスを確立した(図2.2.2-36)。作製したトランジスタの特性を評価した結果、最大で6桁程度のオンオフ比を示す特性が得られた。本研究により得られた成果はIEEE Nano 2011(平成23年8月15日-19日, Portland, Oregon, USA)において発表した。

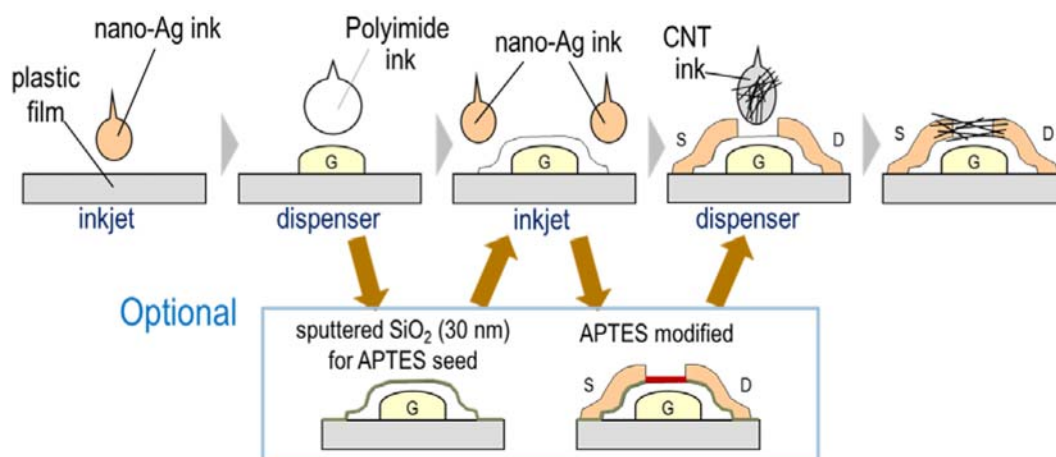
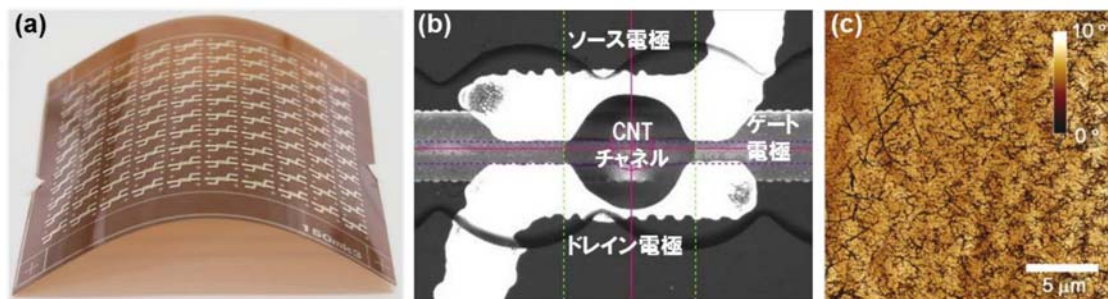


図 2.2.2-36 プラスチックフィルム上CNT薄膜トランジスタプロセス。

3) 出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術の開発

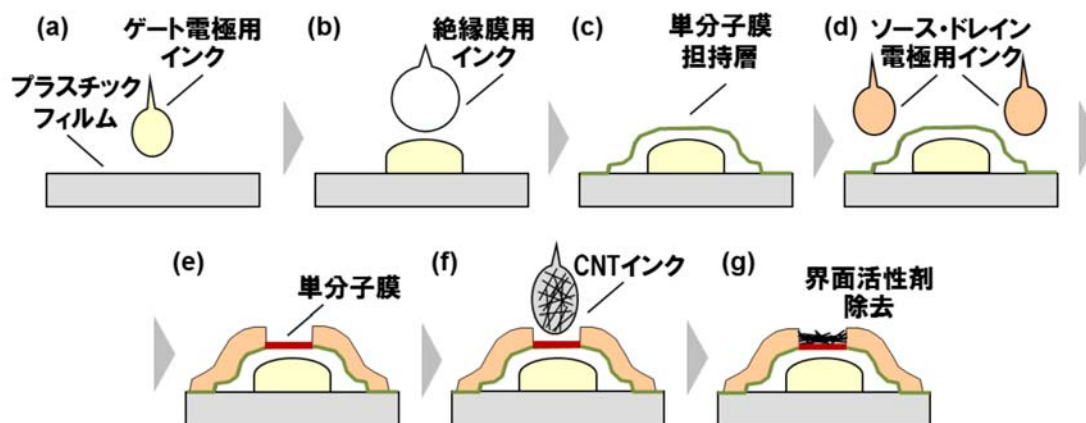
フレキシブルエレクトロニクスや印刷エレクトロニクスへの応用可能性を評価するためのプラスチック基板上印刷デバイスのチャネル部分に安定的かつ均一に単層CNT薄膜を塗布・印刷するための技術を開発した。CNT印刷面にあらかじめ担持層・単分子膜からなるCNT吸着層を形成することにより、均一性の高いCNT膜の形成に成功した。これは、印刷時のコーヒーステイン現象を抑制した、均一なCNT層の形成による。CNTインクをインクジェット法やディスペンサ法で印刷し、チャネル形成すると、コーヒーステインと呼ばれる、インク液滴周辺部での極端な密度増大が見られる。CNTの密度が増大すると残留する金属型CNTによる短絡などでオンオフ比が低下する問題が生じる。チャネル部分に単分子膜を形成し、積極的にCNTを吸着させる仕組みを設け、コーヒーステインの形成を抑制することで、CNT薄膜を均一に形成することに成功した(図2.2.2-37)。これにより印刷トランジスタのオン電流ばらつきが30%まで向上した。これにより、想定応用の二次元マトリックスの選択スイッチとして必要な均一性が得られた。



(a) プラスチックフィルム上に印刷した 10×10 CNTトランジスタアレー。
 (b) CNTインク印刷後の CNTトランジスタ光学顕微鏡像。
 (c) CNT チャネルの走査プローブ顕微鏡像。

図 2.2.2-37 プラスチックフィルム上印刷 CNT トランジスタ

界面活性剤除去工程の見直しによりデバイスの高速性が向上した。CNT分散液には界面活性剤が含まれているため、これを除去する工程が必要である。従来は熱処理と洗浄処理を組み合わせた除去工程を用いていた。この界面活性剤の除去工程を見直すことにより、トランジスタの移動度を $3.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ (オンオフ比 10^3) まで向上することに成功した(図 2.2.2-38)。この値は印刷トランジスタとしては高い値である。除去工程の見直しによりCNT間の接触抵抗が低減したと考えられる。本研究により得られた成果は平成24年4月18日付のApplied Physics Express誌に掲載された。また、同日にプレスリリース(TASC・産総研・NEC)を行った。



(a) ナノ銀インクによるゲート電極印刷。(b) ポリイミドインクによるゲート絶縁膜印刷。
 (c) 単分子膜担持層(酸化シリコン)形成。(d) ナノ銀インクによるソース・ドレイン電極印刷。
 (e) CNT 吸着用単分子膜形成。(f) CNT インクによるチャネル印刷。
 (g) CNT インクに含まれる界面活性剤を除去。

図 2.2.2-38 印刷 CNT トランジスタの作製工程

4) 半金分離単層CNTの実証レベル評価

分離された単層CNTの電気伝導性等を実証レベルで評価することを目的として、アレ

イ状印刷CNTトランジスタを高精度で電気特性を測定するための評価装置を開発した。その結果、アレイ状デバイスの測定に必要な測定精度と操作性を得ることができ、分離された単層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確立し、最終目標を達成した。

5) CNT薄膜トランジスタを用いた圧力センシング

分離された単層CNTを用いた薄膜トランジスタはフレキシブルエレクトロニクスや印刷エレクトロニクスなど新市場への展開が期待されている。これまでの基盤技術研究を踏まえ、CNT薄膜トランジスタを応用した圧力センサーアレイを試作した。試作品はプラスチックフィルム上に形成したCNT薄膜トランジスタアレイ部と感圧導電ゴムを用いた圧力センサー部からなる(図2.2.2-39)。トランジスタアレイ部はポリイミドフィルム上にソース・ドレイン(金スパッタ)、ゲート絶縁膜(ポリイミドスピンコート)、ゲート(金スパッタ)の順に作製した。ソースおよびゲートはそれぞれ縦・横方向にソースラインおよびゲートラインに接続、ドレイン電極は感圧導電ゴムを経由してコモンラインに接続される。CNTインクはディスペンサを用いて塗布し、加熱処理・ウェット処理により界面活性剤を除去した。個々のCNT薄膜トランジスタを測定した結果、移動度 $4.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ ($\sigma=40\%$)、オンオフ比 $10^{2.4\pm 0.4}$ と良好な特性を得た。ドレインに接続した感圧導電ゴムに対し圧力を印加することにより、出力電流を 100nA から 10pA まで変化させることができた。

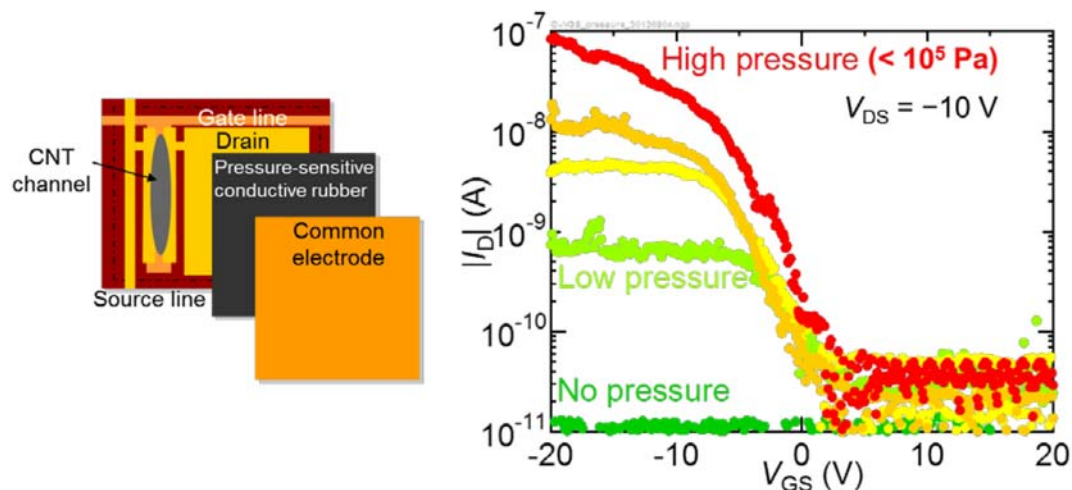


図 2.2.2-39 (左) 感圧導電ゴムと組み合わせたCNT薄膜トランジスタ。

(右) 感圧導電ゴムに印加した圧力に依存して変化するドレイン電流。

動作試験の結果、センサー面にかかる圧力の面内分布を検知する事に成功した(図2.2.2-40)。 16×16 のCNTマトリクスアレイ全体に感圧導電ゴムを電氣的に接続する。コモングラウンドの電極としてアルミニウム薄膜を用いた。L字型の工具を上部に置き、圧力を加えたところ、L字型工具と接した部分にあるCNT薄膜トランジスタからの信号

を得た。本研究により得られた成果はフレキシブル・プリンテッド・エレクトロニクス国際会議（ICFPE2012、平成24年9月6－8日、東京大学）および応用物理学会（平成24年9月11～14日、愛媛大学・松山大学）において発表した。

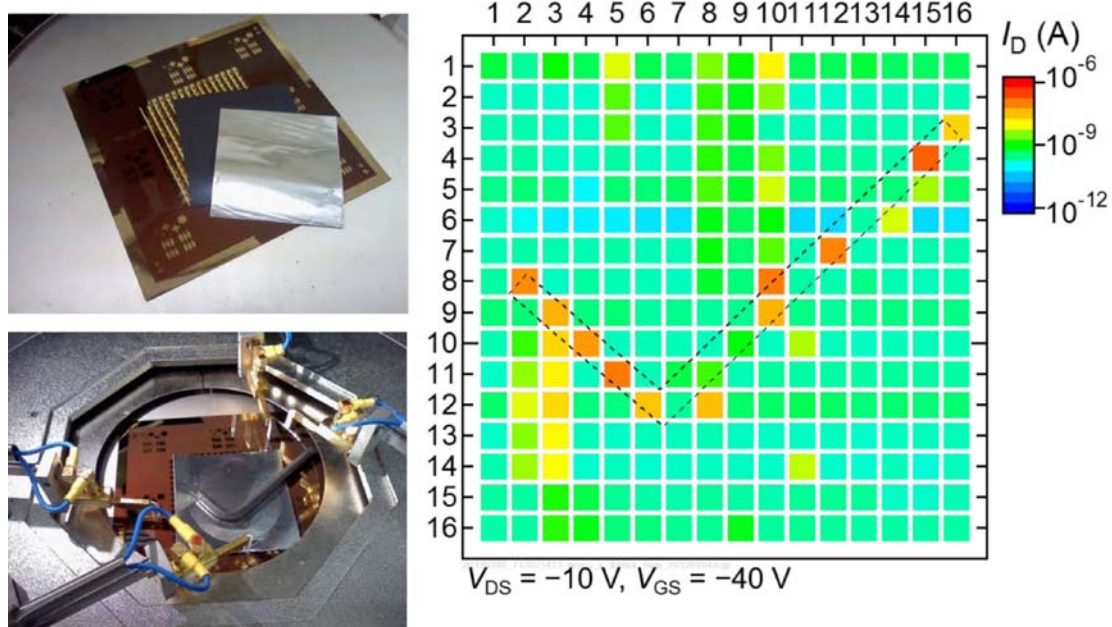


図 2.2.2-40 圧力センサーシートを用いた物体認識。(左上) CNTマトリックスアレイおよび感圧シート。(左下) 実験状況。L字型工具が設置されている。(右) CNTマトリックスアレイからの出力画像。

6) アレイ動作に必要な高信頼性ゲート絶縁膜として2層構造絶縁膜を検討し、さらなる均一性の向上、欠陥率の低減を図った。この絶縁膜構造を用いた印刷CNTトランジスタアレイを試作し、二次元アレイの選択スイッチとして充分機能する事を確認した(図2.2.2-41)。このアレイを感圧導電ゴムと組み合わせ、感圧センサーシートとして動作させることに成功した。

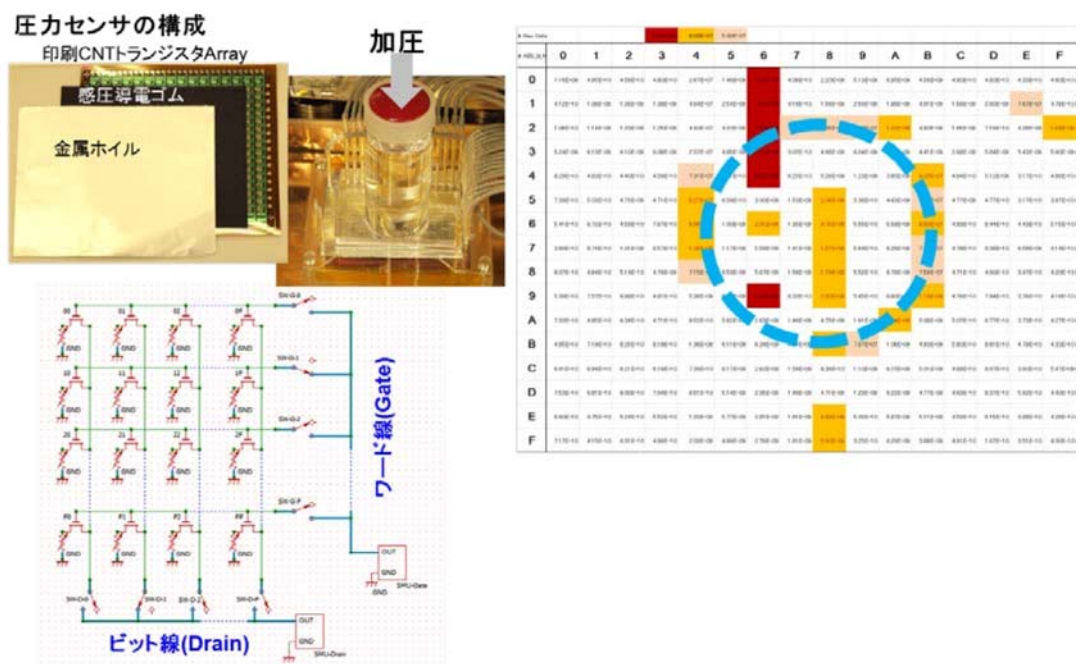


図 2.2.2-41 印刷CNT薄膜トランジスタアレイによる圧力センシング。

7) 印刷CNTトランジスタによる高速動作速度実証

余剰な界面活性剤を除去した e D I P S 法半導体型単層CNT分散液を用いて作製した印刷薄膜トランジスタにおいて、高速動作させた際に現れる寄生成分（配線の抵抗、配線間・対接地間の静電容量や抵抗など）を低減した構造を採用したデバイスを作製した。微細印刷が可能なスーパーインクジェット印刷法を用いて、微細な電極を形成することで電極どうしの重なりを極限まで小さくした。これにより、寄生成分を一般的な印刷トランジスタの 1/10 以下に低減させる事に成功した（図 2.2.2-42）。

CNTインクとしては、e D I P S 法により合成した単層CNTに対して無担体電気泳動法による半金分離処理を施し、純度 98%の半導体型CNT分散液を得た。半金分離の際に使用した界面添加剤を除去し、濃度を 0.05%と低減させた。この高純度・低添加剤を特徴とするCNTインクをチャネル塗布材料として用いる事により、従来よりも高い伝導率を示すCNT薄膜を実現できた。

微細電極の採用および改良CNTインクを組み合わせた結果、電子機器の制御回路への応用が可能な動作周波数 500kHz での動作の確認に成功した。これにより、制御回路に必要な性能を得ることができ、今後曲げられる大型ディスプレイや、多数のセンサーを搭載したシートなど新しいデバイスへの応用が期待される。開発した技術をさらに高めることにより、数MHzを超える速度で動作する印刷CNT-TFTも期待でき、将来的には薄型の無線通信機器や紙のようなコンピュータへの応用が可能となる。本研究により得られた成果はSSDM2013（平成25年9月25日～27日、福岡市）において発表し、プレスリリース（平成25年9月24日、NEC・TASC）を行った。

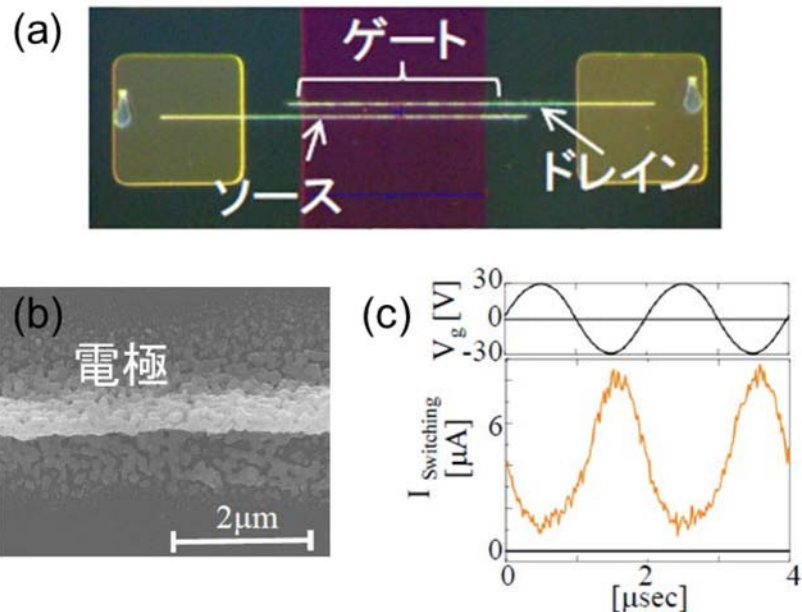


図 2.2.2-42 高速動作 CNT トランジスタ。(a) 微細印刷電極を有する CNT トランジスタ。(b) 電極拡大図。(c) 周波数 500kHz におけるデバイス応答。

(5) 溶媒中に分散する技術の開発

単層 CNT は、繊維状構造を取るため、合成される際に束状構造（バンドル）を形成しやすい特徴をもつ。しかし、金属型と半導体型の CNT が束になっていると、いかなる方法でもそれらを分離精製することはできない。したがって、金属型と半導体型に分離する前に束状構造をほどこき、ばらばらの状態で水中に分散する必要がある。通常、この分散過程には、強力な超音波分散装置を使用する。しかし、CNT と CNT が寄り添ってできる束状構造のトータルの結合エネルギーは、長さに比例して増加するため、一気に束を分離するには、大きなエネルギーが必要になる。そのようなエネルギーの音波を照射すると、CNT には欠陥が導入され、それが電子の散乱中心となるため、電気的性質が損なわれてしまい、CNT 本来の高性能を引き出せなくなってしまう。本課題では、欠陥導入を抑えた新たな分散法の開発と、分散状態を分光学的に調べる基盤技術開発を行った。さらに、欠陥導入を抑えた分散法を活かした透明導電膜の作製を行った。

1) 低欠陥高スループット分散法の開発

超音波で分散する手法では、超音波の出力を如何に落としても、CNT が分散するまで処理を続ければ、欠陥導入を避けることはできない事が明らかとなった。そこで、超音波を用いずに分散する手法を検討し、ナノマイザーを用いて分散する手法を用いる事とした。ナノマイザー分散の模式図を図 2.2.2-43 に示す。ナノマイザーのジェネレータは 2 枚のダイヤモンド板できており、それぞれに直径 100 ミクロンの穴が 2 つ開いている。それが

クロスする形で向かい合っている。分散液は、2つの穴を通して、中央の部分で衝突し、その後また2つの穴から流れ出していく。この際、非常に小さな穴に勢いよく通す事で、剪断力が発生し、粒子を分散させる仕組みである。CNTの分散の場合、このクロスフローにより、絡み合ったCNTがまず切断されると考えられる。短くなったCNTは、バンドルの結合エネルギーが小さくなるので、小さな剪断力で分散する事が可能となる。重要な事は、CNT束の切断の際に、CNTに欠陥が導入されないということである。超音波分散の場合、超音波の照射により、まず欠陥が入り、その欠陥濃度が高まった結果として、CNTの切断が生じるが、ナノマイザーの場合、マイクロ流路のクロスフローにより、欠陥導入無しに切断が生じるどころが全く異なっている。

実際、単層CNTを超音波とナノマイザーで同等な分散状態になるように分散し、ラマンスペクトルを測定してG/D比により欠陥導入の様子を比較すると、ナノマイザー分散ではG/Dが100になり、超音波では78となった。これから、ナノマイザー分散の方が欠陥導入が少ない事がわかる（図2.2.2-44参照）。

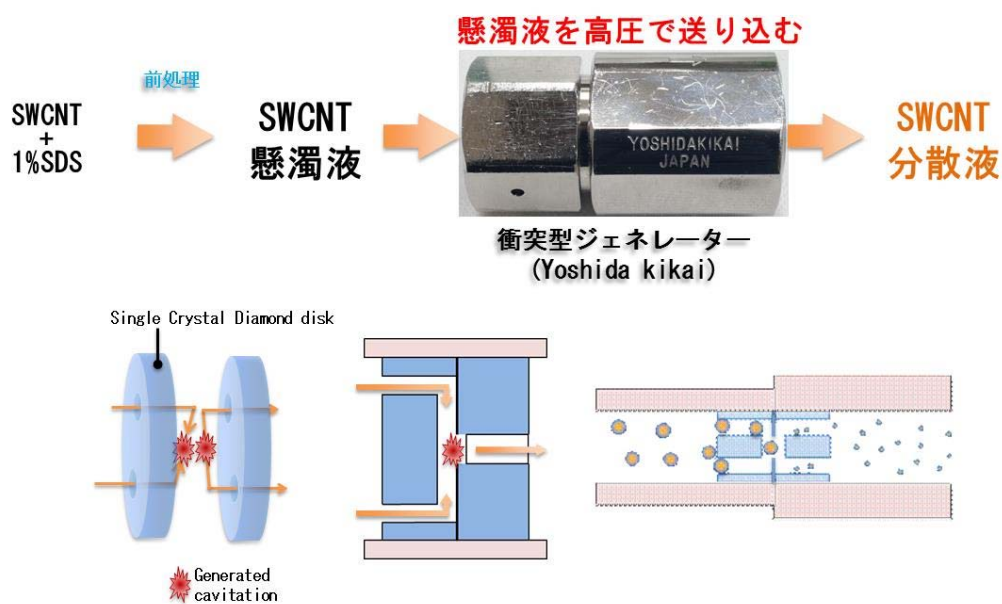


図 2. 2. 2-43 ナノマイザーによる分散の模式図

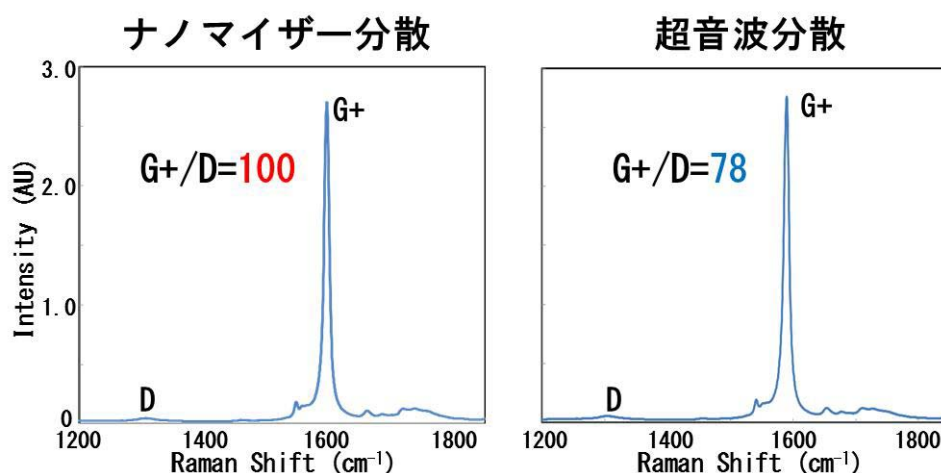


図 2.2.2-44 ナノマイザーおよび超音波ホモジナイザーで分散後超遠心分離で精製した単層CNTのラマンスペクトル

ナノマイザーによる分散の問題点は、CNTの集合体をいきなり 100 ミクロンの穴に通す事ができないため、事前に粗分散を行う必要がある点である。そこで、粗分散からナノマイザー分散までの分散過程を最適化し、効率良く分散できるプロトコルを導出した。最終的に、以下の手順で分散を行う。まず、界面活性剤の濃度を低く抑え、発泡しないようにした状態でミキサー式の分散装置で粗分散を行う。その後、界面活性剤濃度を適正值まで濃くし、細いステンレスパイプ中を高圧で通す事による 2 段階目の分散を行う。最後にナノマイザーのジェネレータを使い、5 回繰り返し分散する。この手法により、欠陥導入が少なく、かつ高い分散状態を得る事に成功した。

ラマンスペクトル測定から、結晶性の指標であるG/Dを見積もると、粗分散時のG/D=27 が分散後G/D=55 と向上し、超遠心分離処理で不純物や束状CNTを沈降除去し孤立化する事でG/D=104 とさらに向上した。なお、ここでの孤立化処理は、大量分離のプロセスを考慮して、連続超遠心処理により行った。図 2.2.2-45 に示すとおり、1 回目の連続超遠心処理により大きく吸光度が下がり、不純物が除去された事がわかる。2 回目の変化はわずかだが、さらに精製が進んでいる事がわかる。ここで、紫外の吸光度の強度は、それぞれ超遠心まえ 44%、36%であった。一見小さすぎる値であるが、使用したHiPcoの未精製単層CNTの純度は 60%程度であることが、PERIPUTOS法による評価でわかっており、超遠心後はほぼ 100%の純度になることから、当所の試料中の 60%のCNTが孤立分散液として回収されている事になり、収率 50%を超える値となっている。

なお、G/Dが分散により大きくなったのは、分散により欠陥がほとんど導入されなかったため、欠陥由来のDバンドの強度がほとんど大きくならなかったのに対し、分散度が向上するにしたがい、単層CNTの次元性が増し、CNT由来のGバンドの共鳴効果が大きくなり、強度が増加したためと考えられる。これは新たな有益な評価法の可能性を秘めている事から、次の課題を実施した。

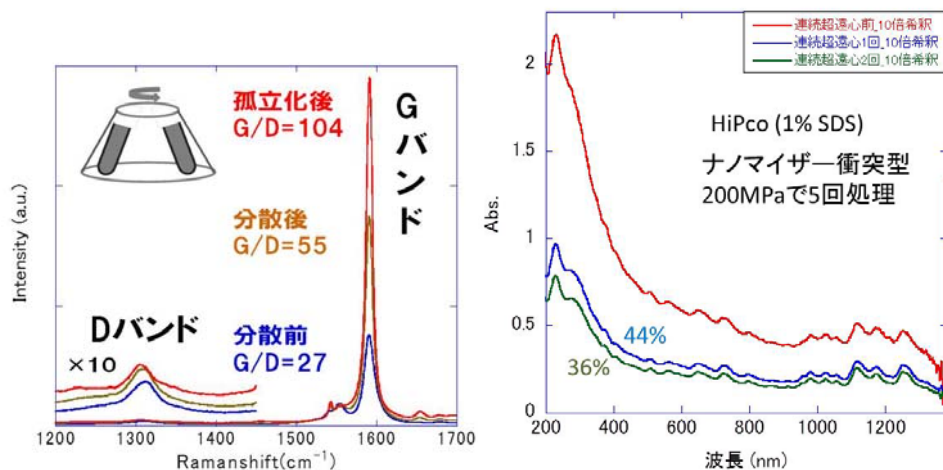


図 2.2.2-45 分散前（粗分散）、ナノマイザー分散後、超遠心分離後の上澄み孤立分散液のラマンスペクトルとG/D比（左）と吸光度変化（右）

2) ラマン散乱による、CNTの分散状態の迅速測定

単層CNTの分散状態を短時間で調べる手法として、ラマン散乱を用いる手法を開発した。上述の通り、欠陥を導入せずに分散が可能になると、G/D比が分散前よりも大きくなる事が明らかとなった。これは、Gバンドの強度が増した事を意味する。これは、元来一次元電子状態のCNTが、成長途中でバンドルを形成することで一旦三次元的になっていたものが、孤立分散が進む事により、本来の一次元性を取り戻してきたためと考えられる。CNTのラマン散乱は、光吸収に伴う共鳴効果が支配的であり、格子振動と光学遷移が結合してラマン信号が増強される。光学遷移は、CNTの軸方向の偏光による遷移が支配的である。従って、それと結合する格子振動もCNTの軸方向の変位となる、LOフォノンが支配的になると考えられる。CNTのG-bandには、LOフォノンによるピークとTOフォノンによるピークの二つのピークが観測される。金属型では、低波数側のブロードなピークがLOで、半導体では、高波数側のシャープなピークがLOとなっている。CNTを孤立分散して、一次元性が増し、LOフォノンの共鳴効果だけが増強されれば、LOフォノンとTOフォノンのラマン強度比が変化するのではないかと考えた。図 2.2.2-46 は、4時間の超音波処理前後のラマンスペクトルの変化である。超音波処理により、CNTの孤立分散は進行するが、それに伴い、G-bandの二つのピークの強度比が変化するのがわかる。図に示した通り、金属型と半導体型の変化は一見逆に見えるが、どちらもLOの強度が相対的に上昇している事がわかる。LO/TOの強度比を超音波処理時間の関数としてプロットしたのが図 2.2.2-47 である。同じグラフに超遠心後の上澄みの吸光度を示してある。ほぼ同じ依存性を示す事から、LO/TO比が分散状態の良い指標になっていることがわかる。

この指標を用いれば、単層CNT分散液のラマンスペクトルを測定するだけで、超遠心処理等を行う事無しに、短時間で単層CNTの分散状態を知ることができる事がわかった。

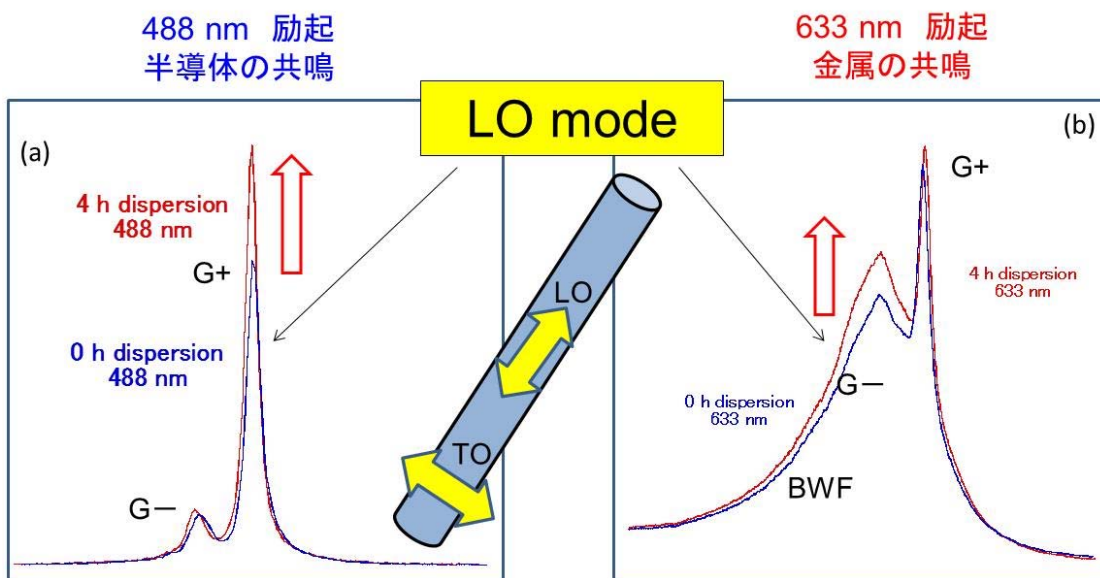


図 2. 2. 2-46 超音波分散前後の G+ および G- バンドの強度変化

3) 洗浄不要の CNT インクの開発と、透明導電膜

欠陥を導入しない CNT の分散法の開発過程において、粗分散過程では欠陥がほとんど導入されない事がわかった事から、粗分散のみで CNT を分散することにより、高品質な CNT インクを作製する事を試みた。ミキシングを行う粗分散過程では、発泡性分散剤が使えないため、通常の界面活性剤では無いポリマー系分散剤として、カルボキシメチルセルロース (CMC) を使用した。さらに、CMC の濃度を限界まで低くすることにより、CNT 表面にのみ CMC が付着しており、水中にほとんど残留 CMC が無い条件を実現し、成膜後の洗浄プロセスを必要としない、透明導電膜の作製を可能にした。ただし、分散剤が界面活性剤ではないため、PET 等の疎水性の表面には成膜できない。そのため、派生技術開発として、PET 表面の親水化処理を行った。

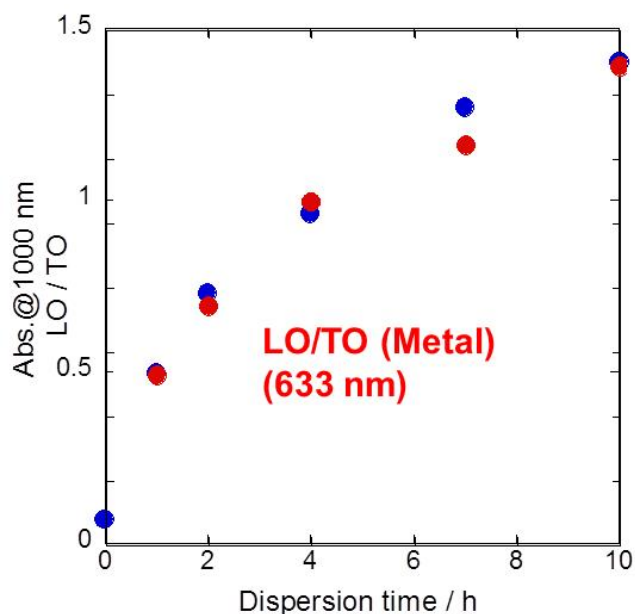


図 2.2.2-47 各超音波分散後の、超遠心後上澄み溶液の吸光度（青丸）とLO/TO比（赤丸）

CMC分散CNTインクは、親水性の表面にしか成膜できないため、市販のPETフィルム表面の親水化処理を行った。親水化処理として良く用いられる自己組織化単分子膜（SAM膜）2種とUV処理2種を行った。SAM膜としては、フェニルトリエトキシシラン（PTEOS）およびアミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）を検討した。特にAPTES膜は薄膜型トランジスタ作製の際に、SiO₂基板上に成膜し、CNTの固着を行うために良く使われているSAM膜である。UV処理としては、大気中UV照射のほか、過硫酸アンモニウム（APS）中でのUV処理を行った。これらの親水化処理と未処理のPET表面において、水接触角の測定を行った。結果を図2.2.2-48に示す。

水接触角

(2) PTEOS処理	(1) APTES処理	(0) 未処理	(3) 大気中UV	(4) APS溶液中UV
71.1°	69.9°	68.8°	47.1°	29.6°



成膜例



図 2.2.2-48 表面処理したPET上での水接触角の測定結果

デバイス作製に良く使われているPTEOSやAPTES膜は、未処理のPETよりも接触角が大きくなり、親水化処理になっていない事がわかる。これは、疎水性のCNTを固定するのに用いられるのである事を考えれば理解できる。一方、UV照射は親水化処理として有効であることがわかる。一般には大気中UV照射が行われているが、APS中でのUV照射は、さらに接触角が低下し、高い親水性を示す事がわかった。親水性が向上した2種類のUV処理について実際に成膜してみると、APS中UV照射の方が均一な成膜が可能である事がわかる。また、未処理のPETフィルムにはうまく成膜できなかった。

CNTインクの作製は以下の手順で行った。計量したeDIPS-CNTを0.1%濃度のCMC溶液に入れ、ミキサーにより10分間粗分散を行い、その後遠心分離処理を行い、上澄みを回収してCNTインクとした。こうして作製したCNTインクをAPS中UV照射により親水化したPETフィルム上にバーコーターで塗布し、透過率とシート抵抗の測定を行った。その結果を図2.2.2-49に示す。

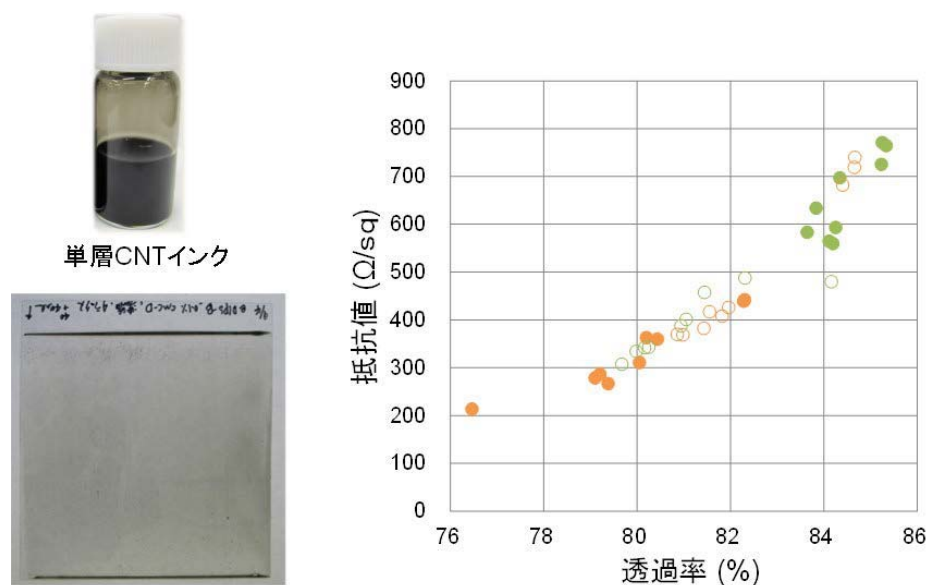


図 2.2.2-49 APS中UV照射で親水化したPET上のCNT導電膜の透過率とシート抵抗。透過率はPET込みの値。

PET込みの透過率80%で、シート抵抗300Ω/sqと、キャリアドープしていないCNT導電膜としては良好な値を示した。重要な事は、この導電膜は洗浄過程が不要である点で、親水性の表面であれば、塗布後洗浄ができない基板上に成膜し、この性能が出せる点である。通常の塗布膜は成膜後の処理が複雑であり、洗浄等の後処理ができないケースでは適応できない。このCNTインクは安定した分散状態なので、インクジェット装置で配線用に使用する等、用途は薄膜に限らない。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

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/日以上処理能力で分離できる技術を確認する。また、単層CNTの金属及び半導体分離行程において、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の実際の電気伝導特性を実証レベルで評価する技術を開発する。

：ゲルカラムクロマトグラフィー法により、金属型および半導体型の純度がそれぞれ95%以上、分離収率80%で、処理能力10g/日の分離技術を確認した。また、迅速に2波長でラマン散乱を測定し、金属型および半導体型を評価する技術を開発し、さらに吸光度の変化から、オンラインで両者の濃度をモニターする手法を確認した。さらに、プラスチックフィルム上印刷デバイス構造・工程を確認し、均一性向上、欠陥率低減などを実現し、アレイ動作および高速動作の確認を行った。

(まとめ)

(1) ゲルカラムクロマトグラフィー法の分離原理解明により、TASCで作製したeDIPS単層CNTを純度95%以上、収率80%以上で分離する技術を開発し、さらに長さ分離を同時に行う事で、長尺・高純度半導体型CNTの分離技術を確認した。得られたCNTによる薄膜トランジスタで、ポリシリコン並の高性能が容易に得られた。また、大型カラムの試験を行い、10g/日の分離処理が可能である事を示した。

(2) イオンを残留しない金属型・半導体型単層CNT分離技術を開発した。界面活性剤の影響が抑制された状態で、移動度・オンオフ比など半金分離単層CNTのデバイス特性を評価することに成功した。

(3) 可動部分を持たないラマン分光器を用いて、迅速にCNTのラマン散乱を測定し純度を評価する技術を開発した。また、オンラインで金属型および半導体型のCNT固有の吸収をオンラインで測定することにより、金属型および半導体型CNTの濃度をオンラインで評価する技術を開発した。

(4) デバイス形状での輸送特性を検証するための技術を開発した。プラスチックフィルム上印刷デバイスへの応用に向け、デバイス構造の検討、均一性向上、欠陥率低減などの基盤技術を開発し、アレイ動作および高速動作の確認に成功した。

(5) 単層CNT分散液を加圧して微少な穴を通すだけで分散する(ナノマイザー)手法により、G/D比が分散前よりも劣化すること無く、収率50%以上で単分散する技術の開発に成功した。

(今後の展開)

ゲルカラムクロマトグラフィー法による大量分離技術は、企業へ技術移転し、後継プロジ

ェクトである「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト/②ナノ炭素材料の応用基盤技術開発」と連携して引き続き用途開発を進める。また、同後継プロジェクト内で、ゲルカラムクロマトグラフィー法により得られる半導体型単層CNTを用いて半導体インクを作製し、今までの基盤技術研究により得られたプラスチック上印刷薄膜トランジスタ作製技術を用いて、直径・長さ・分散条件・分離条件・印刷条件などの異なるCNTにおける移動度・オンオフ比・ばらつきなどのデバイス特性を評価し、特性向上に向けたCNT材料・印刷技術の最適化指針を得る。得られた成果はインクの使用マニュアルとともに、企業へ提供しCNTデバイスの用途開発を加速する。一方、非イオン性界面活性剤を用いた無担体電気泳動法により得られる金属型・半導体型単層CNTは印刷特性・デバイス特性に魅力があり、本方式の大容量化・連続処理化に向けてTASC参加企業内にて継続して研究開発に取り組む。大面積・フレキブル・印刷エレクトロニクスへの応用を想定したCNT薄膜アプリケーションへ展開するために、本方式による安定性・印刷特性・電気特性に優れたCNTインクを開発する。