

「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
(研究開発項目①-1～3、②-1-1、②-3-1～3-3)」
事後評価報告書

平成27年11月

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

平成27年11月

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
理事長 古川 一夫 殿

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会 委員長 小林 直人

NEDO技術委員・技術委員会等規程第33条の規定に基づき、別添のとおり評価結果について報告します。

「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
(研究開発項目①-1～3、②-1-1、②-3-1～3-3)」
事後評価報告書

平成27年11月

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

目次

はじめに	1
審議経過	2
分科会委員名簿	3
評価概要	4
研究評価委員会委員名簿	6
研究評価委員会コメント	7
第1章 評価	
1. 総合評価	1-1
2. 各論	
2. 1 事業の位置付け・必要性について	
2. 2 研究開発マネジメントについて	
2. 3 研究開発成果について	
2. 4 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて	
3. 各研究開発項目の評価	1-13
4. 評点結果	1-33
第2章 評価対象事業に係る資料	
1. 事業原簿	2-1
2. 分科会公開資料	2-2
参考資料1 分科会議事録	参考資料 1-1
参考資料2 評価の実施方法	参考資料 2-1

はじめに

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構においては、被評価プロジェクトごとに当該技術の外部専門家、有識者等によって構成される研究評価分科会を研究評価委員会によって設置し、同分科会にて被評価対象プロジェクトの研究評価を行い、評価報告書案を策定の上、研究評価委員会において確定している。

本書は、「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(研究開発項目①-1～3、②-1-1、②-3-1～3-3)」の事後評価報告書であり、NEDO技術委員・技術委員会等規程第31条に基づき、研究評価委員会において設置された「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(研究開発項目①-1～3、②-1-1、②-3-1～3-3)」(事後評価)研究評価分科会において評価報告書案を策定し、第45回研究評価委員会(平成27年11月20日)に諮り、確定されたものである。

平成27年11月
国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

審議経過

● 分科会（平成27年9月11日）

公開セッション

1. 開会、資料の確認
2. 分科会の設置について
3. 分科会の公開について
4. 評価資料の構成について
5. プロジェクトの概要説明

非公開セッション

6. プロジェクトの詳細説明
7. 全体を通しての質疑

公開セッション

8. まとめ・講評
9. 今後の予定
10. 閉会

● 現地調査会（平成27年8月25日）

国立研究開発法人産業技術総合研究所 つくば中央第5事業所、つくば西事業所

● 第45回研究評価委員会（平成27年11月20日）

「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

(研究開発項目①-1～3、②-1-1、②-3-1～3-3)」

事後評価分科会委員名簿

(平成27年9月現在)

	氏名	所属、役職
分科会長	あちば ようじ 阿知波 洋次	首都大学東京大学院 理工学研究科・理工学系 客員教授
分科会長 代理	おぎの としお 荻野 俊郎	横浜国立大学 大学院工学研究院 知的構造の創生 部門 教授
委員	あごう ひろき 吾郷 浩樹	九州大学 先導物質化学研究所 融合材料部門 准教授
	いわはし ひとし 岩橋 均	岐阜大学 応用生物科学部 教授
	こんどう かつよし 近藤 勝義	大阪大学 接合科学研究所 複合化機構学分野 教授
	すみた ゆうぞう 角田 裕三	有限会社スミタ化学技術研究所 代表取締役
	とよくに しんや 豊國 伸哉	名古屋大学大学院 医学系研究科 病理病態学講座 生体反応病理学/分子病診断学 教授

敬称略、五十音順

評価概要

1. 総合評価

ナノ炭素材料の実用化に向けた本プロジェクトは、我が国が先導もしくは発明している炭素関連の産業競争力をさらに強固なものにするという点で重要である。課題すべてにおいて当初の目標を達成し、その中でも幾つかの課題では目標値を超えた質の高い結果を出している。また、計画より早期に目標を達成するなどの特筆すべき成果もみられる。実用化に直結する大きな進展があり、出口戦略としての企業との提携も密になされている。事業者が自主的な安全性確保の観点から作成した安全手順書を公表しており、プロジェクトのチーム構成と各チームのミッションがよく噛み合っている点も評価できる。

一方、カーボンナノチューブ（CNT）の安全性に関してはまだ事業者や国民の不安を完全に払拭するまでには至っておらず、さらに国の関係機関や学術機関と協力し安全基準に関する取り組みに貢献頂きたい。

今後、単層 CNT とグラフェンの使い分け、単層 CNT 内におけるスーパーグローブ法 CNT と直径制御合成技術（enhanced Direct Injective Pyrolytic Synthesis : eDIPS 法）CNT の差別化等、ナノ炭素材料の生産コスト、物性をはじめとするそれぞれの特性をもう一度俯瞰的に整理し、個々の単層 CNT の特性を十分に活かした明確な指針を示した上で実用化に向けた研究開発を進めてほしい。

2. 各論

2. 1 事業の位置付け・必要性について

ナノ炭素材料、とりわけチューブ状の CNT および単層あるいは数層のグラファイト構造からなるグラフェンの実用化は、現時点において 21 世紀における基幹的な新産業創生に向けて遂行すべき重要かつ緊急性をもった課題であり、事業を進める意義としてきわめて妥当であったといえる。日本発の素材・技術の優位性が活かせるテーマであるが、実用化するには長期にわたる研究開発が必要であり、安全性を含む幅広い科学的な技術基盤が不可欠であることから、一民間企業で継続して成し遂げることは不可能で、NEDO 等の公的な施策のもとで取り組む必然性がある。

今後、ナノ炭素材料の潜在的に有する優位性について、すべての可能性を十分吟味したか、本事業で対象とした材料が現在既に実用化されている他の材料に対してコスト面も含めて優位性が十分あるか、世界的に安価な多層 CNT の産業利用が進んでいる状況も踏まえ、冷静かつ精緻な比較、検討を進めてほしい。

2. 2 研究開発マネジメントについて

ナノカーボン材料の世界動向を踏まえ、グラフェンを評価対象に取り込む等、戦略的マネジメントがなされている。各課題における研究の背景や目標設定も明確である。素材の量産化から応用開発まで技術研究組合と産業界が緊密に連携して運営され、委託研究の成果を活

かした助成事業への展開、実用化を促進するためサンプルの提供、あるいはサンプル提供先への必要に応じた助言等、研究開発マネジメントは極めて適切に行われている。

一方、安全性評価のため、単層 CNT の動物実験強化も望まれる。また、目標レベルや、知財戦略については、検討の余地がある。

今後、企業との連携を更に活性化するとともに、他の既存技術との融合によって、よりスピーディーに製品化・事業化を実現してほしい。また、大学の成果や研究者を取りこんだオープンイノベーションを図り、研究の幅を広げていただきたい。

2. 3 研究開発成果について

実用化への最終段階を迎えた現時点において、すべての項目において、目標値の達成または大幅達成の成果を挙げた点について非常に高く評価できる。単層 CNT の特性を活かした各研究成果は、単層 CNT を使用することの優位性を明確に示しており、実用化に向けた具体的な課題を明らかにしている。特に、スーパーグロース法 CNT は工業的生産段階まで進み、わずかな添加量で熱、電気特性を著しく向上させるなど、最大の懸案事項であるコスト面についても解決できる方向性を見出しており、日本のナノカーボン牽引する本事業の最大の成果を創出した。半導体/金属分離、高熱伝導性多層グラフェン等も十分な成果であり、助成事業への技術提供も期待以上の数になっている。安全性の検討を設定していることも助成事業への移行が容易になったことに結びついており大きな成果といえる。

今後、本事業の展開時に大きな成果となり得る種がないか、今一度、推進・実施者間での意思疎通を図り共通認識を構築した上で、炭素ナノ材料の潜在的優位性を活かせる応用開拓を進めてほしい。

2. 4 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて

実用化、事業化に向けての取り組みは研究成果を十分把握した上での的確になされており、特に、事業化に向けたスケールアップ時の問題点やコストはきちんと把握されている。また、企業へのサンプル提供をはじめ、その後のサポートなど様々な試みが行われ、助成事業が多数始まっており、成果の波及効果は大きいと認められる。人材交流も含めて産学連携が効率的に進められ、実用化に向けた戦略・方針も明確である。

一方、実用化、事業化に向けて、現行材料や他の現在開発中の新材料との特性比較、コスト面における優位性には十分注意する必要がある。安全性基準は国を挙げての省庁連携の体制を構築することも望まれる。

多層 CNT では成し得ない単層 CNT ならではの製品設定が極めて重要で、最終製品を開発するメーカーとの長期にわたる共同開発体制を継続し、より広範囲に応用製品を発掘することに努めてほしい。

研究評価委員会

委員名簿（敬称略、五十音順）

職 位	氏 名	所 属、役 職
委員長	小林 直人	早稲田大学 研究戦略センター 副所長／教授
委員	浅野 浩志	一般財団法人電力中央研究所 社会経済研究所 副研究 参事
	安宅 龍明	国立研究開発法人産業技術総合研究所 イノベーション 推進本部 上席イノベーションコーディネータ
	稲葉 陽二	日本大学 法学部／大学院 法学研究科 教授
	亀山 秀雄	東京農工大学 名誉教授／シニア教授
	佐久間一郎	東京大学大学院 工学系研究科 附属医療福祉工学開発 評価研究センター センター長／教授
	佐藤 了平	大阪大学 産学連携本部 名誉教授／特任教授
	菅野 純夫	東京大学大学院新領域創成科学研究科 メディカル情報 生命専攻 教授
	丸山 正明	技術ジャーナリスト
	宮島 篤	東京大学 分子細胞生物学研究所 教授
	吉川 典彦	名古屋大学 大学院工学研究科 マイクロ・ナノシステム 工学専攻 教授

研究評価委員会コメント

第45回研究評価委員会（平成27年11月20日開催）に諮り、以下のコメントを評価報告書へ附記することで確定した。

- プロジェクト全体としては成果が出ており、今後の展開を国としても十分考慮されたい。

第1章 評価

この章では、分科会の総意である評価結果を枠内に掲載している。なお、枠の下の箇条書きは、評価委員の主な指摘事項を、参考として掲載したものである。

1. 総合評価

ナノ炭素材料の実用化に向けた本プロジェクトは、我が国が先導もしくは発明している炭素関連の産業競争力をさらに強固なものにするという点で重要である。課題すべてにおいて当初の目標を達成し、その中でも幾つかの課題では目標値を超えた質の高い結果を出している。また、計画より早期に目標を達成するなどの特筆すべき成果もみられる。実用化に直結する大きな進展があり、出口戦略としての企業との提携も密になされている。事業者が自主的な安全性確保の観点から作成した安全手順書を公表しており、プロジェクトのチーム構成と各チームのミッションがよく噛み合っている点も評価できる。

一方、カーボンナノチューブ（CNT）の安全性に関してはまだ事業者や国民の不安を完全に払拭するまでには至っておらず、さらに国の関係機関や学術機関と協力し安全基準に関する取り組みに貢献頂きたい。

今後、単層 CNT とグラフェンの使い分け、単層 CNT 内におけるスーパーグロース法 CNT と直径制御合成技術（enhanced Direct Injective Pyrolytic Synthesis：eDIPS 法）CNT の差別化等、ナノ炭素材料の生産コスト、物性をはじめとするそれぞれの特性をもう一度俯瞰的に整理し、個々の単層 CNT の特性を十分に活かした明確な指針を示した上で実用化に向けた研究開発を進めてほしい。

〈肯定的意見〉

- ・ ナノ炭素材料実用化に向けた本事業は、全体として、実用化の現実性を十分に裏付ける優れた研究成果と、個々の材料の特性を生かした実用化へのロードマップを具体的に示せたことにより、成功したプロジェクトと判断でき、きわめて高く評価されるべきものと思われる。とりわけ、多層 CNT に対する単層 CNT の優位性は、実用化を念頭に置いた本プロジェクトで行った種々の物性の比較により明確に示され、単層 CNT を主体に据えた本プロジェクトの初期設定の正しさを明確に表し、高く評価できる。単層 CNT の実用化が現実化するに当たって、材料としての単層 CNT の安全性の問題は、きわめて重要な局面によいよなっている。その意味で、本プロジェクトで遂行されたナノ材料簡易安全管理技術に関わる研究課題は必要不可欠なものであったと同時に、本プロジェクトで遂行された内容は、単層 CNT の製造、加工段階における生産従事者に対する安全・安心を与えるのにきわめて適切な手法の開発と評価法の確立に成功しており、高く評価できる。
- ・ 炭素繊維をはじめ、カーボンナノチューブ(CNT)などは我が国の大きな強みである。本プロジェクトは、これをさらに強固なものにしてナノカーボンの産業競争力をつけるという点で重要なものといえる。また、第一線の研究者によって高いレベルの研究成果が創出されている。さらに、ナノリスク評価など、ナノカーボンの産業化を支援する研究も並行して行われており評価に値する。材料開発という視点では、期待が大きい。
- ・ シーズとニーズのギャップを埋めるように実用化が進められており、プロジェクトのチーム構成と各チームのミッションがよくかみ合っている。技術の提供側が産業化の

方で必要な領域までカバーして進めた点が特に評価できる。安全性というナノ材料の負の側面(負のイメージ)を研究開発項目に取り入れ、実際に産業化まで到達できるようにプログラムが組まれている。

- ・ スーパーグロース法による単層 CNT の量産化技術と複合材料開発技術、eDIPS 法による高品質単層 CNT の精密制御技術とそれに伴う半金分離技術の開発並びにプラズマ CVD 法による高品質グラフェンの製造技術等、当初の目標は概ね達成されていると思われる。事業化に繋げるためには引き続き、安価な量産化技術の開発は不可欠であり、これで日本が誇るナノカーボン材料は一応出揃ったと考えられる。
- ・ 単層 CNT を中心として、CNT の複合素材の開発から実用化へと一貫した開発研究がなされており、後半からはグラフェンに関する開発研究がなされた。実用化に直結する大きな進展があり、出口戦略としての企業との提携も密になされている。事業者の自主的な安全性確保の立場で安全性の研究も十分に行い、安全性の手順書を公表するに至った。
- ・ すべての課題において当初の目標を達成しており、その中でも幾つかの課題に関しては、質の面で目標値を超えた結果を出しており、また計画の点では早期に達成するなどの特筆すべき成果もみられている。

〈改善すべき点〉

- ・ CNT 安全性に関してはまだ事業者や国民の不安を完全に払拭するには至っておらず、さらに国の関係機関やアカデミアとの密接ないわば All Japan 体制での安全基準に関する取り組みが望まれるところである。
- ・ 安全性に関する懸念を、国として解決して欲しい。
- ・ 安全性に関しては、「そこまで」やったという印象を持てなかった。もっと科学的であるべきである。
- ・ 優れた成果を裏付ける科学的根拠や新規発見などに関する内容をより明確に示すべきである。また、本事業の題目にある「低炭素社会の実現」において、各研究成果がどのような寄与があり、総合した結果、事業全体として低炭素社会形成に対する成果・効果がどのような指標のもとで表記できるかを示してほしい。
- ・ 技術研究組合 TASC 以外のチームの位置づけで不明確な箇所がある。

〈今後に対する提言〉

- ・ 単層 CNT とグラフェンの使い分け、単層 CNT 内におけるスーパーグロース法 CNT と eDIPS・CNT の差別化等、ナノ炭素材料の生産コスト、物性をはじめとするそれぞれの特性をもう一度俯瞰的に整理し、個々の単層 CNT の特性を十分に生かし切った実用化の明確な指針を示す段階に来ていると思われる。
- ・ CNT の合成や分離については世界トップクラスの成果が得られているが、それが実用化・事業化に結び付くかどうかはまだ不明である。今後は、国立研究開発機関を中心とした研究者が、各企業の中に入って行って、実用化を一緒に行うというスタンス

での研究にシフトするフェーズに来ていると考える。

- 日本発の新素材としてナノ炭素材料を世界に先駆けて実用化するために、企業との連携を更に活性化すると共に、自前主義を脱却して他の既存技術との融合によって、よりスピーディーに製品化・事業化を実現してほしい。
- ナノカーボン材料は電気特性、熱特性のみならず光応答性や触媒活性、生体親和性等、多彩な物性を有する極めて環境安定性に優れた材料である。よって、個々のナノカーボンの性状、特性に合わせた革新的な応用分野を、大企業だけでなく技術力のある中堅企業も巻き込んで、産官学一丸となって促進できる挙党体制を構築して頂きたい。
- スーパーグロース法単層 CNT の主用途は、樹脂／ゴムや金属との複合材として取り上げられているが、既存の炭素繊維やセラミックス材料との複合化も視野に入れて頂きたい。また、単層 CNT の特性を生かして、既存の安価な多層 CNT との VALUE／COST での明確な差別化を、絶えず市場や民間企業へ送り届けて頂きたい。
- シーズとニーズの谷を埋める事業のひとつのモデルになったと認められるので、この方式の普及を図ってほしい。
- CNT の世界は、今後、長尺化と紡績化の方向に向かうのではないかと考えられる。紡績可能な多層 CNT も市販され始め、一部では実用化されているが、紡績可能な単層 CNT や 2 層 CNT は残念ながら殆ど手付かずである。知財問題はあるが、是非、この種の材料開発にも取組んで頂きたい。
- 安全性の問題については、実用化段階までさしかかっている現段階において、製品化された後における消費者視点からの安全性を担保する上で、例えばスーパーグロース法 CNT、eDIPS/CNT 毎の発癌特性等の本格的動物実験の必要性が高まっている状況と思われる。今後何らかの提案が望まれる。
- CNT 事業に関する安全性を国民に公開しながら、さらに日本の基幹産業のひとつとして継続した育成が望まれる領域である。

2 各論

2. 1 事業の位置付け・必要性について

ナノ炭素材料、とりわけチューブ状の CNT および単層あるいは数層のグラファイト構造からなるグラフェンの実用化は、現時点において 21 世紀における基幹的な新産業創生に向けて遂行すべき重要かつ緊急性をもった課題であり、事業を進める意義としてきわめて妥当であったといえる。日本発の素材・技術の優位性が活かせるテーマであるが、実用化するには長期にわたる研究開発が必要であり、安全性を含む幅広い科学的な技術基盤が不可欠であることから、一民間企業で継続して成し遂げることは不可能で、NEDO 等の公的な施策のもとで取り組む必然性がある。

今後、ナノ炭素材料の潜在的に有する優位性について、すべての可能性を十分吟味したか、本事業で対象とした材料が現在既に実用化されている他の材料に対してコスト面も含めて優位性が十分あるか、世界的に安価な多層 CNT の産業利用が進んでいる状況も踏まえ、冷静かつ精緻な比較、検討を進めてほしい。

〈肯定的意見〉

- 炭素原子だけから構成されるナノ炭素材料は、本質的に軽量であること、C-C 結合が他の元素に比べ強い、など他の材料を圧倒する優位性を有しており、さらに、ナノサイズにおける電子的特性からケイ素をベースとする 20 世紀における種々の電子デバイスをはじめとする電子材料に置き換わる潜在性を秘めている。こうしたナノ炭素材料、とりわけチューブ状の CNT および単層あるいは数層のグラファイト構造からなるグラフェンの実用化に向けた本事業は、21 世紀における基幹的な新産業創生に向け、現時点において遂行すべき重要かつ緊急性をもった課題であり、事業を進める意義としてきわめて妥当であったといえる。
- CNT は日本で発見された材料であり、これを我が国で実用化まで結び付けることは大きな意義がある。しかし実用化を実現するのは長期にわたる研究開発が必要であり、本事業はこれを支える意味で重要なものである。また世界的な流れを考慮してグラフェンをテーマに加えるなど適宜対応されてきた。加えて、ナノリスクの評価など、産業化を支える研究も進められている。
- ナノカーボン材料は「技術立国日本」の代表的な知的資産であるが、それを活用した革新的な部材・製品の実用化には安全性を含む幅広い科学的な技術基盤が不可欠である。しかし、それには過去の産業界の実例からも明らかなように、一民間企業で継続して成し遂げることは不可能であり、NEDO 等の公的な施策のもとで取り組む蓋然性があると考えられる。
- 日本発の素材・技術の優位性が活かせるテーマであるが、産業化へのリスクも大きい。そのため、本事業の必要性は非常に大きい。安全性評価をセットとしたことが、実用化への支えとなっている。初期計画の CNT に限定せず、グラフェンにも柔軟に対処したことは評価できる。
- 日本で生まれた CNT の実用化は国策としても極めて重要である。

〈今後への提言〉

- ナノ炭素材料の潜在的に有する優位性について、すべての可能性を十分吟味したかどうか、さらに、本事業で対象とした材料が現在既に実用化されている他の材料に対してコスト面も含めて優位性を十分活かしきれている事業内容か、冷静かつ精緻な比較、検討が必要かも知れない。
- 世界的には安価な多層 CNT の産業利用が進んでいるが、単層 CNT に絞らざるを得なかったことに一抹の懸念を覚える。日本には1社を除いて、汎用の多層 CNT を供給するメーカーがいなくなったことが気掛かりであり、今後、対応を検討してもらいたい。
- 低炭素社会実現にどのような形で寄与できるかを示すと共に、成果となる指標も明確に示していく必要がある。

2. 2 研究開発マネジメントについて

ナノカーボン材料の世界動向を踏まえ、グラフェンを評価対象に取り込む等、戦略的マネジメントがなされている。各課題における研究の背景や目標設定も明確である。素材の量産化から応用開発まで技術研究組合と産業界が緊密に連携して運営され、委託研究の成果を活かした助成事業への展開、実用化を促進するためサンプルの提供、あるいはサンプル提供先への必要に応じた助言等、研究開発マネジメントは極めて適切に行われている。

一方、安全性評価のため、単層 CNT の動物実験強化も望まれる。また、目標レベルや、知財戦略については、検討の余地がある。

今後、企業との連携を更に活性化するとともに、他の既存技術との融合によって、よりスピーディーに製品化・事業化を実現してほしい。また、大学の成果や研究者を取りこんだオープンイノベーションを図り、研究の幅を広げていただきたい。

〈肯定的意見〉

- ・ グラフェンを評価対象に取り込む等、ナノカーボン材料の世界動向を踏まえた戦略的マネジメントがなされている。
- ・ 各課題において研究の背景や目標設定が明確である。
- ・ 素材の量産化から応用開発まで、谷がないようにマネジメントされている。技術研究組合 TASC と産業界の連携が緊密に連携して運営されている。
- ・ 委託研究の成果を活かした助成事業への展開、実用化を促進するためサンプルの提供、あるいはサンプル提供先への必要に応じた助言、委託事業におけるテーマの設定、助成事業におけるテーマの採択等、研究開発マネジメントは非常に適切に行われている。
- ・ 複数の研究課題を多数の大学・研究機関・企業の連携のもとで遂行し、優れた成果を出した点は、研究開発に関する高いマネジメント能力の結果であり、大変好ましい。またサンプル提供に関しても戦略的に実施し、提供先での評価結果のフィードバックにも積極的に取り組んでおり、大変良好と思われる。
- ・ 研究フェーズや成果に応じて、適宜、助成事業へ切り替えるなど、効果的なマネジメントが行われてきた。
- ・ 研究委員会を定期的に実施し、テーマの一部を切り離し、途中参加を行うなど特に助成事業に対するマネジメントは良い。
- ・ 個別の企業との取り組みも含めて、優れた研究開発マネジメントがされている。
- ・

〈改善すべき点〉

- ・ 安全性への懸念から実用化の開発研究が中断する環境を払拭するために、単層 CNT の本格的な動物実験が必要ではなかろうか。
- ・ 安全性や環境について責任を持って対応して欲しい。
- ・ 当初の目標レベルがやや甘い感じがする。
- ・ 知財に関する戦略が弱いように思う。
- ・ TASC 外のチームをもっと結集できなかつたか、検討が必要である。

- ・ 頻繁にミーティングが行われているようだが、もう少し回数を減らして、現場の研究者の自由度を上げて良いのではないかと感じた。
- ・ 結果的には間に合ったと思われるが、プロジェクト開始時(2010年)にグラフェンも加えられなかったか、総括が必要である。

〈今後に対する提言〉

- ・ 企業との連携を更に活性化すると共に、自前主義を脱却して他の既存技術との融合によって、よりスピーディーに製品化・事業化を実現してほしい。
- ・ 国立の研究開発機関が中心となって研究を進めているが、もう少し大学の成果や研究者を取りこんだオープンイノベーションの方向性を出しても良いのではないかと考えます。
- ・ 実用化へ向けた事業のひとつのモデルとして、今後の産業化に向けたプロジェクトにこの経験を活かすことを期待したい。
- ・ 川上のナノカーボン材料の土俵はできたので、今後は川中、川下のより具体的な製品開発企業との一体運営を希望する。埼玉県のような自治体ベースの取組を全国区に拡大するのも一つの方策かと考える。
- ・ 助成事業の増加に向けた努力に期待する。
- ・ 海外知財に関する戦略の構築を期待する。

2. 3 研究開発成果について

実用化への最終段階を迎えた現時点において、すべての項目において、目標値の達成または大幅達成の成果を挙げた点について非常に高く評価できる。単層 CNT の特性を活かした各研究成果は、単層 CNT を使用することの優位性を明確に示しており、実用化に向けた具体的な課題を明らかにしている。特に、スーパーグロース法 CNT は工業的生産段階まで進み、わずかな添加量で熱、電気特性を著しく向上させるなど、最大の懸案事項であるコスト面についても解決できる方向性を見出しており、日本のナノカーボンを牽引する本事業の最大の成果を創出した。半導体/金属分離、高熱伝導性多層グラフェン等も十分な成果であり、助成事業への技術提供も期待以上の数になっている。安全性の検討を設定していることも助成事業への移行が容易になったことに結びついており大きな成果といえる。

今後、本事業の展開時に大きな成果となり得る種がないか、今一度、推進・実施者間での意思疎通を図り共通認識を構築した上で、炭素ナノ材料の潜在的優位性を活かせる応用開拓を進めてほしい。

〈肯定的意見〉

- ・ 実用化の具体化への最終段階を迎えた現時点において、すべての項目において、目標値の達成または大幅達成の成果を挙げた点について非常に高く評価できる。単層 CNT の特性を活かしたそれぞれの研究成果は、単層 CNT を使用することの優位性を明確に示しており、実用化に向けた残された課題を具体的に明らかにしている。とりわけ、スーパーグロース法 CNT は工業的生産段階まで進み、さらに、わずかな添加量で熱、電気特性を著しく向上させるなど、最大の懸案事項であるコスト面についても解決できる方向性が見出されたことは、本事業の最大の成果であると思われる。
- ・ CNT 量産化、半導体/金属分離、高熱伝導性多層グラフェン等、十分な成果であり、助成事業への技術提供も期待以上の数になっていると認められる。安全性の検討をセットにして進めたため、助成事業への移行が容易になったことも大きな成果である。
- ・ スーパーグロースの大量合成や用途開発、eDIPS の大量合成などプロジェクトならではの成果が得られ、大きな進展があった。また、スーパーグロースの工場生産が開始されるなど、日本のナノカーボンを牽引する成果を創出した。
- ・ すべての課題において当初の目標を達成しており、その中でも幾つかの課題に関しては、質の面で目標値を超えた結果を出しており、また計画の点では早期に達成するなどの特筆すべき成果も見られた。
- ・ ナノチューブの分散化技術から始まり、他の素材との複合化、またそれらの最終製品に向けた取り組みに至るまで、予想以上の素晴らしい成果が得られている。とくに、すでに製品化され、世界のトップシェアを取りそうなものが複数ある点は特筆に値する。
- ・ ネガティブデータを評価している点が良い。サンプル提供を可能にした点は高く評価できる。
- ・ 概ね目標を達成していると判断できる。

- ・ 現時点までの開発成果は、概ね投下予算に対して妥当と考える。
- ・ スーパーグロース製法に期待できる。
- ・ サイエンスとしての研究成果を出している。

〈改善すべき点〉

- ・ ナノチューブの製造・分離に関しては大きな成果が得られているが、ゴム・アルミ複合材料などの可能性を提示するのにとどまり、コスト、競合製品との差別化や実用の可能性など実用化へと繋がるかまだ判断できない。また、数値目標を達成したからといって、それが本当に意味あることなのか不明である。
- ・ 優れた成果を裏付ける科学的根拠や新規発見などに関する内容をより明確に示すべきである。

〈今後に対する提言〉

- ・ 目標の初期設定が正確かつ精緻になされたことの証左でもあるし、本事業推進者のたゆまぬ努力の結果とも言え、事後評価の評点を下げる事柄ではないが、中間評価後の事後評価として多少酷な言い方ではあるが、目標達成度において計画を大幅に達成した項目が少ない点が多少気になる。多くの研究、開発において当初目的あるいは目標を超えた思わぬ展開や成果が、事業全体の活性度を非常に向上させるが、本事業の事後評価の段階において今後の大発展を予感させるようなわくわく感に若干欠ける点が残念である。本事業の展開時の中で金のたまごの積み残しがなかったか、どうか、今一度事業推進者間での意思疎通と更なる共通認識の構築も必要であると思われる。
- ・ NEDO プロジェクトという性格上、仕方がないかもしれないが、実施者が数年後を見越した数値目標を設定すること、および予期しない成果を促すということも抑制されるといった理由により、数値目標を設定して、それをクリアすることによりあまり意味を見出せない。評価が困難になると思うが、より本質的な成果を評価する姿勢をもつべきと思う。
- ・ 炭素ナノ材料の潜在的優位性を引き出す基礎的研究、開発の再度見直しが必要ではないか。
- ・ 半導体/金属分離のように、他機関では全く到達していなかった独自技術が開発されているが、用途の開拓は不十分と思われる。もっと独自技術の優位性を活かせる応用の開拓を進めてほしい。
- ・ 素材を提供しながらうまくいかなかった例の検証をもう少しきっちりやることで、新たなシーズが見つかる可能性があるだろう。
- ・ 正に改善すべき材料の改善に期待する。
- ・ ナノチューブのナノリスクはまだ不安を払拭されたとは言い難く、今後も継続した研究が望まれると考える。
- ・ 企業の最終判断は経営者のナノマテリアルの安全性に関する判断に依存している部位もあることから、振り返って安全性に関しても十分なアウトリーチ活動が必要であ

ると考える。

- 本事業で得られた基盤技術に関して、当該事業以外の分野での展開についても検討を開始してもよい時期かと思う。
- 優れた成果を挙げているので、成果の普及を是非強化してほしい。
- 研究者としての業務成果を示す意味で **Science** としてのレベルをより明確に示すアウトリーチ活動を行うことが望ましい。
- 研究開発成果のプレス発表は大事だが、もっと民間企業の研究現場に届くような売り込み姿勢も必要かと思います。

2. 4 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて

実用化、事業化に向けての取り組みは研究成果を十分把握した上での確になされており、特に、事業化に向けたスケールアップ時の問題点やコストはきちんと把握されている。また、企業へのサンプル提供をはじめ、その後のサポートなど様々な試みが行われ、助成事業が多数始まっており、成果の波及効果は大きいと認められる。人材交流も含めて産学連携が効率的に進められ、実用化に向けた戦略・方針も明確である。

一方、実用化、事業化に向けて、現行材料や他の現在開発中の新材料との特性比較、コスト面における優位性には十分注意する必要がある。安全性基準は国を挙げての省庁連携の体制を構築することも望まれる。

多層 CNT では成し得ない単層 CNT ならではの製品設定が極めて重要で、最終製品を開発するメーカーとの長期にわたる共同開発体制を継続し、より広範囲に応用製品を発掘することに努めてほしい。

〈肯定的意見〉

- ・ 実用化、事業化に向けての取り組みは研究成果を十分把握したのち、的確になされている。特に、事業化に向けたスケールアップ時の問題点やコスト面の把握は冷静になされている。
- ・ 企業へのサンプル提供を始め、その後のサポートなど様々な試みが取られてきて、そのうちのいくつかは助成事業へと発展している。
- ・ 人材交流も含めて産学連携が効率的に進められ、実用化に向けた戦略・方針も明確である。
- ・ 実用化・事業化に関してはすでに十分な数のシーズがあり、しかも製品化もすでに開始されている。この点で見通しは明るく、十分な取り組みがなされたといえる。
- ・ 助成事業が多数始まっており、波及効果は大きいと認められる。

〈改善すべき点〉

- ・ 現行材料や他の現在開発中の新材料との特性比較、コスト面における優位性には十分注意する必要がある。
- ・ 生物評価を外部に委託しており、当該企業が責任を取っている印象を受けた。国立研究開発機関として、これらを実施できる体制があるのでないかと思う。
- ・ 断念に至った理由が不明確なものが見受けられる。理由について十分な説明が望まれる。
- ・ 素材を提供しながらうまくいかなかった例の検証をもう少し完全にやったほうがよい。

〈今後に対する提言〉

- ・ 現時点はナノカーボン材料に関する技術基盤との量産化技術が見えてきた段階で、コストを含めた最終製品への活用こそ今後の最大の課題である。多層 CNT では成し得

ない単層 CNT ならではのターゲットと革新的製品の設定が極めて重要になる。そのために、最終製品を開発するメーカーとの長期にわたる共同開発体制を構築する必要性を感じる。

- 優位性を有する素材が多数開発されているので、より一層の応用製品の発掘に努めてほしい。また、サンプル提供などを行っていたが、助成事業に至らなかった提供先について、なぜ断念に至ったか、フォローもお願いしたい。
- より広範囲に用途開発の可能性を探って欲しい。
- 大量生産は大きく進展したが、まだ製品化は助成事業として開発途上であり、生産技術よりも用途開発に向けた今後の継続した研究開発が求められる。
- 装置・技術のスケールアップなどの課題を遂行する際の主役は、企業の研究者・技術者として、研究機関・大学側はあくまでもシーズ技術の提供・開示としてサポートに徹し、レシピを開示した上で、実用化・事業化には、個々の企業が持つ固有技術やノウハウを積極的に活用する取り組みが望ましい。
- 知財の戦略が今後ますます重要になると考えられる。

3. 各研究開発項目の評価

3. 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. 1. 1 研究開発成果について

動物実験に依存しないナノ炭素材料の有害性評価手法の開発において、安価かつ簡便な手法の開発に成功している。また、製造から廃棄までの諸過程における暴露に対して、迅速かつ簡便な手法により有効な手法の確立にも成功し、いずれも初期の目標に十分到達している。作業環境でのナノマテリアルの飛散測定や、細胞や動物を使用した肺を中心とする評価系の確立を行い、安全性の国際動向を調査・把握した上で、作業環境計測の手引き書やケーススタディ報告書の公開や知識の普及にも努めている。生産現場への指針から標準化活動まで幅広い活動がなされており、ナノチューブの産業応用を促す取り組みも行われた。

一方、中皮腫発がんも不安視されることから、単なる毒性だけでなく、中皮細胞や腹腔内投与を使用した動物実験データによる補完も望まれる。安全性に関しては、事業者による自主安全だけでなく、国を挙げての省庁連携の体制を構築することも望まれる。

今後、発がん性に関しては、可能な限り該当機関や発がんの専門家などと協力し、世界に向けて本成果を発信して、本成果が安全管理基準の世界標準に繋がることを期待する。

<肯定的意見>

- ・ 動物実験に依存しないナノ炭素材料の有害性評価手法の開発において、安価かつ簡便な手法の開発に成功している。また、製造から廃棄までの諸過程における暴露に対して、迅速かつ簡便な手法により有効な手法の確立にも成功しており、これらはいずれも初期の目標に十分到達しており、高く評価できる。さらに、ナノ炭素材料生産事業者が自主安全管理を実践することを可能とする事例報告書の作成を完成しており、初期の目標を十分に達成している。
- ・ ナノ材料の分散化技術の開発より開始し、作業環境でのナノマテリアルの飛散測定や、細胞や動物を使用した肺を中心とする評価系の確立を行い、安全性の国際動向を調査・把握した上で、作業環境計測の手引き書やケーススタディ報告書の公開や知識の普及に努めている。
- ・ 簡便で迅速な CNT 安全性評価手法や暴露評価手法の開発、さらにはケーススタディ報告書の発刊など、ユーザーにおける安全管理・取扱い技術のレベル向上に大きく貢献する成果が得られ、大変評価できる。
- ・ 安全性の試験に限らず、実験手順書の作成、国際標準化への寄与など幅広い活動を行い、ナノチューブの産業応用を促す取り組みが行われた。
- ・ 生産現場への指針から標準化活動まで幅広い活動がなされており、十分な成果であったと評価できる。
- ・ 研究成果や情報発信等、概ね目標を達成していると感じる。安心した作業環境を構築する上で参考になる。
- ・ 安全性をブランド力としている点や、ウェブサイトの速報性が評価できる。

<改善すべき点>

- メディアや国民は中皮腫発がんを最も不安視していることから、中皮細胞や腹腔内投与を使用した動物実験も併用することが望ましい。
- 事業者による自主安全ではなく、国立の研究開発機関が主導してほしい。
- 平成 26 年度に動物試験が行われているが、まだ安全性が確認できたとは言い難い。
- 動物実験例を増やして頂きたい。
- CNT 一般の安全性指針と、特定種類の CNT(eDIPS、スーパーグロース法)にのみ適用される安全性指針について、切り分け・整理が必要と思われる。
- CNT 複合材料における飛散粒子の評価などは、使用環境で大きく異なる結果であるので、まずは CNT 単体での暴露評価手法に基づく管理体制の確立を徹底すべきと考える。

<今後に対する提言>

- 単なる毒性だけでなく、発がん性に関しても可能な限り考慮した実験系の唱道が望まれる。規制は厚生労働省が関わることから、その該当機関や発がんの専門家などとのコラボレーションが望ましい。
- 引き続き、世界に向けて本成果を発信して、本成果が安全管理基準の世界標準に繋がることを期待する。
- 時間がかかり難しいとは思いますが、プロジェクトには大きな予算があるので、動物を使った吸入試験を検討されることを強く望みます。
- 環境影響という視点が少ないので、GLP 評価法の確立など継続検討が必要と思う。
- ユーザーの拡大には本項目の成果の普及が特に重要である。

3. 1. 2 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

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はいずれも秀作である。CNT の毒性に関する安全性に関する成果は条件の設定等に十分に考察され、長期評価も検討されており、生産における安全基準は確立しつつあると認められる。また、企業の相談に乗るなど、安全性に関する普及活動も十分に行っている。

一方、CNT 利用の事業化が本格化するのに応じて、加工、廃棄等における CNT の暴露形態は、さまざまな環境下で異なった状況になることが予想され、継続的な検討が必要となる。また、単層 CNT と発がん性との関係については、事業化可能な材料での長期試験に対する考え方の整理も必要である。

今後、生産者とともに、ユーザーが納得できる安全指針を示し、グローバルな安全基準を日本がリーダーシップをとって決定していくよう進めてほしい。

<肯定的意見>

- ・ 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はいずれも秀作である。CNT の毒性に関する安全性に関する成果は条件の設定等に十分な考察がなされており、今後の事業化を明るくものにしている。
- ・ 生産現場への指針の提示等、実際的な成果が提出されており、生産における安全基準は確立しつつあると認められる。
- ・ 評価手法の確立や管理基準に関する報告書作成など、実用化に直結する目に見える成果が得られている。
- ・ 企業の相談に乗るなど、安全性に関する活動は十分に行っている。
- ・ 長期評価にも検討をしている点が評価できる。

<改善すべき点>

- ・ CNT 利用の事業化が本格化するのに応じて、加工、廃棄等における CNT の暴露形態は、さまざまな環境下で異なった状況になることが予想される。今回提示された暴露の定量化手法で十分対応しきれぬのか、継続的な検討が必要と思われる。また、CNT の形状に原因する事業者の漠然たる不安感は、そのまま製品化された際の消費者の不安感に共通するものであろうから、発癌と単層 CNT の関係は、この際、可能な限り科学的に調査する段階にきているのではなかろうか。
- ・ 企業の現場を想定したスケールアップ環境での適用性に関して、より多くの企業の意見を参考にした実験・評価を進めて頂きたい。
- ・ 製品がユーザーに渡った後の廃棄等も、製品化前に評価すべきである。
- ・ 事業化可能な材料は長期評価を避けられないのではないか。長期試験に対する考え方の整理が必要である。

<今後に対する提言>

- ・ 生産者ととともに、ユーザーが納得できる安全指針を示すことが今後重要である。

- 安全性に関しても、グローバルな基準を日本がリーダーシップをとって決定していくようにしてほしい。
- CNT を含有する最終製品の安全性を個々の中堅、中小企業に負担させなくてもよい具体的な方策を提言されると実用化の促進に繋がると思う。
- 本成果を活用し、安全管理・検査を主要業務とするベンチャー企業の立ち上げも検討してほしい。

3. 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. 2. 1 研究開発成果について

合成・分離に関して世界的にみても素晴らしい成果がいくつも出ている。eDIPS 法による形状制御、連続合成装置の開発は、透明導電用途における eDIPS 材料の優位性を明らかにした。スーパーグロース法 CNT の量産化については、大型反応炉での連続合成技術に関する実証も行われ、その成果を企業に技術移転した点などは目標達成に向けた十分な成果といえる。金属・半導体分離技術の開発は系統的かつ広範囲にそのメカニズムまで丁寧に研究され、新規大量分離法の発見に繋がる成果といえる。低欠陥高スループット分離法の開発で、欠陥導入が避けがたい超音波破碎過程なしに孤立分散化を可能にする手法を明らかにした点は、今後の電子デバイス等への実用化においてきわめて重要である。ただし、eDIPS 法での単層 CNT の直径や結晶性などの物性に関するプロセス制御因子の説明に加えて、基礎となる原理・現象解明が望まれる。

今後、単層 CNT の有している潜在的特性を十分に活かせる単一カイラリティ分離法の開発や、単一カイラリティ CNT 作成技術の開発などにも果敢に取り組んで戴きたい。本事業で開発された半金分離技術は極めて独創性・意外性が高いので、応用分野に特化した検討を強化してほしい。また、すべてのナノカーボン材料に共通の課題であるが、低コスト化にも引き続き挑戦してほしい。

<肯定的意見>

- ・ 合成・分離に関して世界的に見ても突出した成果が多数得られており、本プロジェクトで最も高いアクティビティと成果が示されている。また基礎的ではあるがプラズモンによる長さや欠陥の検出技術は独自の開発で非常に興味深い手法である。
- ・ eDIPS 法による形状制御、連続合成装置の開発において大きな成果が得られている。さらに、eDIPS 法により得られる単層 CNT 糸の連続巻き取り回収に成功し、また、その物性測定から本手法による単層 CNT の優れた伝導特性を明らかにしている。これにより透明導電用途における eDIPS 材料の優位性が明らかにされたことは高く評価できる。また形状制御に必須事項であるチューブ長を簡便かつ定量的に見積もる技術をその背景となる理論的裏付けのもと明らかにしたことは非常に高く評価でき、今後実用化段階において用いる材料の品質管理等において十分に活用されるであろう。スーパーグロース法 CNT についてはその合成技術においてほぼ終了に近い段階まで到達していると思われる。特に合成における高結晶性と収率に限界があることを明らかにした点は、多くの示唆に富んでいる。金属・半導体分離技術の開発は系統的かつ広範囲にそのメカニズムまで丁寧に研究されており、今後の更なる新規大量分離法の発見に繋がる成果を残しており、高く評価できる。また、低欠陥高スループット分離法の開発により、欠陥導入が避けがたい超音波破碎過程なしで孤立分散化を可能にする手法を明らかにした点は、今後の電子デバイス等への実用化においてきわめて重要であり、高く評価できる。
- ・ 個々のテーマの技術開発は概ね達成されたと判断できる。特に、アンテナ効果を使っ

た CNT の長さ評価は、製品特性に及ぼす CNT の長さ方向の重要性と今後の単層 CNT の製造管理技術に繋がる基本技術として特筆すべき成果と思われる。また、ゲルカラムクロマトグラフィーによる精密な半金分離技術も将来的には重要な基本技術と考えられる。

- ・ アンテナ法による CNT の長さの新たな測定技術の開発に加え、実用化においては、スーパーグロース法・大型 eDIPS 法・半導体 CNT において開発研究が進展し、すでに十分に実用化が開始されている。また、その直径制御技術が開発されたこともすばらしい。また、実用化のための分散技術に関してもすばらしい結果が得られた。
- ・ 大型反応炉での連続合成技術に関する実証も行われ、その成果を企業に技術移転した点などは目標達成に向けての十分な成果といえる。
- ・ スーパーグロース法 CNT の量産化等、独自技術が産業技術まで育っていることが認められ、期待以上の成果と認められる。
- ・ CNT の糸は素晴らしい。eDIPS の商業生産、管理技術の開発、スーパーグロース法のコスト、品質向上は評価できる。
- ・ このプロジェクトとして十分な成果が得られている。

<改善すべき点>

- ・ eDIPS 法での単層 CNT の物性（直径・結晶性など）に関するプロセス制御因子の説明に加えて、基礎となる原理・現象解明の結果などを簡潔に説明することが望ましい。
- ・ スーパーグロース法については量産化が達成されているが、eDIPS 法の量産化については、もっと原理に立ち返った改善技術が必要と思われる。
- ・ CO₂ レーザーによるナノチューブ製造は特筆する成果がなかったようにみえた。

<今後に対する提言>

- ・ 例えば単層 CNT の電気伝導特性は 1 本の CNT ではシリコン半導体の特性を大幅に上回っている点等を考慮すれば、単層 CNT の有している潜在的特性をストレートに使い、コスト高を十分に超えた優位性を活かすのが CNT 利用の本筋であろう。この意味において、分離過程において特性劣化を生じない単一カイラリティ分離法の開発か、単一カイラリティ CNT 作成技術の開発など、より困難な挑戦的課題も残されていると思われる。
- ・ 国際的に見ても素晴らしい成果がいくつも出ており、今後の研究の継続を通じたより一層の発展が期待できる。
- ・ eDIPS の量産技術への基礎的検討が望まれる。本事業で開発された半金分離技術は極めて独創性・意外性が高いので、応用分野に特化した目標設定をして強化していただきたい。半導体デバイスであればスループットより純度が重要。
- ・ 基板成長法はどうしても繊維径が太くなるようであるが、将来テーマとして、紡績可能な繊維径の細い長尺単層 CNT や DW-CNT の技術開発にも挑戦して頂きたい。
- ・ 良好な条件選定の次の段階として、品質上、不良となる条件の把握に向けた実験・解

析も進めて頂きたい。

- コストのさらなる低減を望む。
- 価値を高めるための用途探索や、ロットバラツキを抑えることが必要である。
- 全てのナノカーボン材料に共通の課題であるが、継続的な低コスト化に挑戦してほしい。

3. 2. 2 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

eDIPS 法によって作成された単層 CNT を用い、CNT を主たる材料として用いた実用化の可能性が CNT ファイバー、フレキシブル透明電極、印刷エレクトロニクス等の分野において明示された。単層 CNT の潜在的優位性は実用化に向けた研究開発によって明らかにされたが、同時に製造コストの問題がより明確になりつつあることも本事業の大きな成果である。スーパーグロース法の単層 CNT は革新的な複合材料へ、eDIPS 法の単層 CNT は電子デバイスへ、グラフェンは熱伝導材料へと、個々のナノカーボンの性状と特性に合致した応用分野が少し見えてきた。

今後、単層 CNT の本質的優位性を引き出すための最適なチューブ径の作製方法の探索、半導体 CNT 用途の発掘、金属 CNT の利点を活かした用途探索に期待したい。また、従来からある複合材料への展開に加えて、半導体やフレキシブルデバイスといったエレクトロニクス分野での応用など、よりインパクトの大きな実用化に向けた展開にも期待する。

<肯定的意見>

- ・ eDIPS 法によって作成された単層 CNT 用い、CNT を主たる材料として用いた実用化の可能性が CNT ファイバー、フレキシブル透明電極、印刷エレクトロニクス等の分野において明確に示された。単層 CNT の潜在的優位性は実用化に向けた研究開発によって明確に示されたが、同時に製造コストの問題がより明確になりつつあることも本事業の大きな成果であろう。
- ・ スーパーグロース法単層 CNT は革新的な複合材料へ、eDIPS 法単層 CNT は電子デバイスへ、グラフェンは熱伝導材料へと、個々のナノカーボンの性状と特性に合致した応用分野が少し見えてきたように感じられる。
- ・ ナノチューブの大量合成に関して着実に進展しており、コスト低減や高品質化に向けた研究が着実に進んできている。
- ・ 事業化は十分進んでいると認められる。事業側とのとのギャップが生じないように進められている。
- ・ 既に技術移転を進めているとのことで良好と思われる。
- ・ 実際の事業化も行われており、十分に評価できる。
- ・ CNT チャンネルが生きている。

<改善すべき点>

- ・ 従来の 3 倍という規模ではなく、数十～数百倍以上の規模にスケールアップした場合に想定される技術課題をこれまでのデータ・結果を元に予測してほしい。(実際の装置をスケールアップする必要はない)
- ・ コストの試算など、大型化の基礎となる情報を提示することが望まれる。
- ・ ゲル濾過とのコスト比較が望まれる。

<今後に対する提言>

- eDIPS/CNT の生産能力増大への成果は本事業で明確に示されたが、単層 CNT の本質的優位性を引き出すためにも 1nm よりさらに細いチューブ径作成の最適化条件の探索が良いのではないか。
- 半導体/金属分離については、現状レベルの分離比で事業化できる半導体 CNT 用途の発掘と、金属 CNT の利点を活かした用途の探索を期待したい。
- 従来からある複合材料への展開に加えて、半導体やフレキシブルデバイスといったエレクトロニクス分野での応用など、よりインパクトの大きな実用化に向けたさらなる展開を期待する。
- eDIPS のコスト低減、製品化に期待する。
- 幅広い産業界が取り組めるよう、研究成果をもっと積極的に PR して頂きたい。
- 工場建設を期待したい。

3. 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. 3. 1 研究開発成果について

フッ素ゴムを母材とする高分子材料やアルミニウム、銅の金属との複合体の安定的な構造形成に成功するとともに、これら複合体の実用化に現実味を与える高い熱および電気伝導特性を実現させたことは非常に高く評価できる。特にフッ素ゴムあるいはアルミニウムとの複合体形成において、炭素繊維を添加し、特性を著しく向上させたアイディアは特筆に値する。

一方、CNT の単分散以外にもプロセス因子の影響を考える必要があり、CNT 濃度や数量・サイズに関する知見も必要となる。

今後、単層 CNT の中でもなぜスーパーグロース法 CNT が高い特性を示すのか、CNT と高分子、炭素繊維、金属等との界面構造の物理、化学的性質の更なる解明、均一分散技術の実現を支える要因が何であるかを明確にし、学術論文での発表を積極的に行い、他の研究者との連携も進めて頂きたい。

<肯定的意見>

- ・ フッ素ゴムを母材とする高分子材料やアルミニウム、銅の金属との複合体の安定的な構造形成に成功するとともに、これら複合体の実用化に現実味を与える高い特性（熱および電気伝導）を実現させたことは、非常に高く評価できる。特に、フッ素ゴムあるいはアルミニウムとの複合体形成において、炭素繊維を添加し、特性を著しく向上させたアイディアは特筆に値する。
- ・ スーパーグロース法の単層 CNT は孤立分散するべきではなく、凝集物として認識できない程度に解れた状態（解織）で長尺の特性を利用した方が良いという考え方に賛成である。
- ・ 高分子やゴムに限らず、アルミニウム、銅などとの複合材料など多様な応用を探索して、可能性を提示したことは評価できる。
- ・ 樹脂・金属への分散技術も確立でき、その結果、それぞれの目標特性を達成できており、良好な結果といえる。
- ・ 単層 CNT の分散評価技術の開発から、種々のゴム複合材料が開発されたことはすばらしい。
- ・ ゴムや放熱材料において産業化は期待通りに進んでいる。
- ・ クロマトグラフィーを利用した評価技術、製品としての均一性を評価する。

<改善すべき点>

- ・ 目標達成においては、CNT の単分散以外にもプロセス因子の影響も考えられる。例えば、金属複合材料の作製において、SPS 法が必須であるか否かは実用化を考えた場合の大きな課題となる。支配因子に関する検討も進めるべきと思う。また、本製法を適用する際の上下限值（例えば、CNT 濃度や数量・サイズ）に関する実験も実施してほしい（実用化におけるサポートデータとして利用）
- ・ 成果の評価のためには、ベンチマークを示しながら、複合材の特性を客観的に比較す

ることが望まれる。

- 分散液のキャラクタリゼーション。

<今後に対する提言>

- 単層 CNT の中でもなぜスーパーグロース法 CNT が高い特性を示すのか、CNT と高分子、炭素繊維、金属等との界面構造の物理、化学的性質の更なる解明が必要と思われる。
- 均一分散技術の実現を支える Science が何であることを明確にし、できれば学术论文での発表を積極的に行い、他の研究者との連携も進めて頂きたい。
- 界面特性など、将来問題となる事項も先取りして基礎的な検討含め開発を進めてほしい。
- デモンストレーションのレベルから実用化へと進めていくことを期待する。
- 解繊状態を定量化する技術が極めて重要だと考える。
- 低コスト化に期待する。

3. 3. 2 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

事業化に向けたコスト面、スケールアップに際しての困難な点等が丁寧かつ詳細に検討されており高く評価できる。また、製品ターゲットに対して単層 CNT の優位性を保つ戦略も注意深く検討されている。実用化に向けては、独自技術であるスーパーグロース法 CNT と、ターゲットとした複合材料の適合性が優れている点、kg 単位での生産性まで考慮されている点、すぐれた熱伝導性材料が開発された点が評価できる。多くの企業に技術移転がなされて、今後の実用化が期待できるものである。

ただし、樹脂・金属共に、量産製法に適用した際に目標特性が発現するかを早期に検証し、必要に応じて材料・プロセスにおいて改善・改良すべき内容の整理・検討が望まれる。

今後、企業での量産工程に適用できるか否か、課題整理を早急に行い、国の研究開発機関がハブとなりながら各社間の情報共有を行い、一つでも多くの製品を世に出して頂きたい。

<肯定的意見>

- ・ 事業化に向けたコスト面、スケールアップに際しての困難な点等が丁寧かつ詳細に検討されており高く評価できる。また、製品ターゲットに対して単層 CNT の優位性を保つ戦略も注意深く検討されていると思われる。
- ・ 高導電性や高熱導電性ゴム、あるいは雷対策に十分な伝導率を有する炭素線維の開発はすばらしい。単層 CNT アルミ複合材料・銅複合材料へも応用が進んでいる。
- ・ 実用化のターゲットは、CNT の特徴とスーパーグロース製法などの独自技術とよくマッチしている。
- ・ 多くの基盤材料が開発されており、期待できる。kg 単位での生産、熱伝導性材料が評価できる。
- ・ 多くの企業に技術移転がなされており、今後の実用化が期待できるものである。
- ・ 具体的な対象製品を想定し、多くの企業との連携を進めており、良好と思われる。

<改善すべき点>

- ・ 前述の通り、樹脂・金属共に、量産製法に適用した際に目標特性が発現するか否かを早期に検証し、必要に応じて材料・プロセスにおいて改善・改良すべき内容を整理・検討した方がよいと考える。
- ・ 将来のインパクトをもう少し明確にしてほしい。

<今後に対する提言>

- ・ 企業での量産工程に適用できるか否か、適用するための課題整理を早急に行い、一つでも多くの製品を世に出して頂きたい。
- ・ 国立の研究開発機関がハブとなりながら、各社間の情報共有を行って、さらに研究を進展させることを望む。
- ・ 用途開発をより積極的に行ってほしい。

- CNT-Cu については、LSI までは入りにくいとしても、実装技術として実用化を進めてほしい。LSI メーカーや実装側と共同開発できないか、将来のことではあるが期待したい。
- 金属との複合化における「めっき技術」はナノカーボン材料共通の革新的な技術に繋がると考えられる。金属の種類にもよるが、より安価、簡便なめっき技術に仕上げ、広く産業界へ広めて頂きたい。
- 3 大基本材料であるセラミックスとの複合化が取り上げられていないが、産業界からのニーズが少ないためなのかがわからないが、スーパーグロース法の単層 CNT の長さを活かした高耐久性電極や比表面積の大きさを活かした触媒担持体に期待している。
- まずはゴムや銅との複合化で多層 CNT では達成できない製品での実績を期待している。
- さらに高付加価値の応用が望まれる。表面の機能付与についても考慮していくべきであろう。

3. 4. 1 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その1）

3. 4. 1. 1 研究開発成果について

プラズマ CVD 法によって単層から数層の高品質グラフェンが安定的に合成できる見通しを得た意義は大きく、2層グラフェンにおいて 850°C という比較的低温のプロセスで初期の目標の透明度、電気伝導度を達成したことは高く評価できる。材料基礎研究と応用基礎研究の連携相乗効果により A4 サイズまでの高品質透明導電膜まで短期間で到達したことは特筆に値する。基礎研究面における物質のキャラクタリゼーションは詳細に検討されており、今後グラフェン透明導電膜の本格的実用化に取り組む際の重要な知見となろう。多層グラフェン放熱材における開発研究においては、厚さ 0.9 - 2.1 μm のグラフェンフィルムにおいて非常に高い熱伝導性を実現し、フィルム状の構造を活かした新たな市場開拓を期待させる成果を生み出している。特に高熱伝導性多層グラフェンのビームセンサーへの応用は高く評価できる。ただし、透明電極応用におけるコストや品質、スループットの比較を十分行って戴きたい。

今後、プラズマ CVD によるグラフェン作製における最大の問題点は、炭素供給の最適化が未踏である点であり、研究開発を継続して良い成果を出していただきたい。

<肯定的意見>

- ・ プラズマ CVD 法によって単層から数層の高品質グラフェンが安定的に合成できる見通しができたことの意義は大きい。
- ・ プラズマ CVD 法により 2層グラフェンにおいて 850°C で初期目標の透明度、電気伝導度を達成したことは高く評価できる。材料基礎研究と応用基礎研究の連携相乗効果により A4 サイズまでの高品質透明導電膜まで短期間で到達したことは、特筆に値する。基礎研究面における物質のキャラクタリゼーションはきわめて丁寧に、詳細になされており、今後グラフェン透明導電膜の本格的実用化に取り組む際の重要な知見となろう。高く評価できる。さらに、多層グラフェン放熱材における開発研究においては、厚さ 0.9 - 2.1 μm のグラフェンフィルムにおいて非常に高い熱伝導性を実現しており、フィルム状の構造を活かした新たな市場開拓を期待させる成果を生み出している。非常に高く評価できる。
- ・ 大変優れた成果と認められる。特に高熱伝導性多層グラフェンのビームセンサーへの応用は高く評価できる。
- ・ 短期間の研究開発ではあったが、高スループット製造法に関して多くの知見を得ている。また多層グラフェンの放熱応用の実用化が行われており、優れた成果が得られたといえる。
- ・ 1年数ヶ月という短期間のうちに、フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発を成し遂げたのは評価できる。
- ・ 開発促進財源投入の目的を十二分に果たしており、性能面やスケール面でも極めて優れた成果を出している。
- ・ 大型グラフェンシートの開発、熱伝導性は評価できる。

<改善すべき点>

- ・ 透明電極応用におけるコストや品質、スループットの比較がなされていない。

<今後に対する提言>

- ・ プラズマ CVD によるグラフェン作成における最大の問題点は、炭素供給の最適化が未踏である点であろう。外部からの炭素供給なしで結果的に優れた特性を有するグラフェン作製に成功しているが、装置内残留ガス利用の作成法では、装置の長時間使用や装置そのものの形状変化によって最適化条件は変化するであろう。こうした不安定性は制御された外部からの炭素供給無しでは取り除くことはできない。早急に解決してほしい。
- ・ プラズマ CVD 法とポリイミド薄膜の超高温処理法の両面から、グラフェン層の層数制御、大面積化、低コスト化等の開発を継続して頂きたい。
- ・ 透明導電膜のへ向けた取り組みでは、roll-2-roll 技術でも先導性を発揮してほしい。
- ・ 良好な特性を再現できることが確認されているので、特性不良となるプロセス領域を是非とも提示してほしい。
- ・ 本成果に関する基本原理の展開により、新たな機能性素材の創製にチャレンジしてほしい。
- ・ 世界的な競争で厳しい分野だが、今後も研究開発を継続して良い成果を出していただきたい。
- ・ より多様な材料開発に期待。

3. 4. 1. 2 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

透明導電フィルムやセンサーなど具体的な製品での性能評価も進んでおり、特に機能を活かした高付加価値センサーの製品化は戦略的にも大変好ましい。グラフェン利用が有望な用途の抽出に活かされている。多層グラフェン加速器ビームセンサーとしても実用化が始まっている。こちらは世界的にも競争相手がいない程すばらしいものである。ただし、層間熱接続材料については、特徴をもっと明確にし、既存材料と代替可能であることを示してほしい。

今後、プラズマ CVD 法による数層のグラフェン応用の開発や、高熱伝導性多層グラフェンの用途拡大、ビームセンサーに加え、原子層材料として将来の超高性能積層デバイスやセンサーの基幹材料になるのではないかと期待される。企業連携も加速してほしい。

<肯定的意見>

- ・ 透明導電フィルムやセンサーなど具体的な製品での性能評価も進んでおり、特に機能を活かした高付加価値センサーの製品化は戦略的にも大変好ましい。
- ・ CNT と異なり、緻密な二次元構造体の優位性を活用できる製品開発を期待したい。加速器ビームセンサー用への採用は勇気づけられる。
- ・ グラフェン利用が有望な用途の抽出に活かされている。多層グラフェン加速器ビームセンサーとしても実用化が始まっている。こちらは世界的にも競争相手がいない程度すばらしいものである。
- ・ フレキシブル透明導電フィルムとしての実用化の方向性は明瞭に示されている。
- ・ 多層グラフェンの放熱応用は実用化されており、高く評価できる。
- ・ すでに実用化されており、成果は挙がっている。
- ・ 製品開発が成されている。

<改善すべき点>

- ・ 層間熱接続材料については、特徴をもっと明確にして、確かに既存材料を代替できるということを示してほしい。
- ・ 資金投下の重複を避けるためにも、単層及び多層 CNT との用途開発における棲み分け、優位性等を事前に関係者間で十分議論して頂きたい。

<今後に対する提言>

- ・ プラズマ CVD 法による数層のグラフェン応用の開発が開拓されることを期待する。多層グラフェンの放熱応用も大いに期待できる分野と考える。
- ・ より広い実用化に期待される。ITO フィルムは毒性があるので、グラフェンに期待したい。ビームセンサーは波及効果が期待できる。
- ・ 代表的な原子層材料として、将来の超高性能積層デバイスやセンサーの基幹材料になるのではないかと期待している。
- ・ 新たな分野・製品での実用化を目指し、具体的な企業連携を加速してほしい。

- 高熱伝導性多層グラフェンの用途拡大を期待したい。

3. 4. 2 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その2）

3. 4. 2. 1 研究開発成果について

ガスクラスタビームにより銅表面の平滑化を行い、炭素供給源としてショウノウを用いたり、プラズマ CVD 時に青色レーザーを同時照射し、グラフェンドメインの増加を狙ったりするなど、新しい試みが精力的になされた点は評価できる。ショウノウ炭素源の優位性は期限内に示すことができなかつたが、グラフェン形成は、炭素源の初期分子構造上の特徴とは関係なしに進行し、原子状炭素まで分解した炭素源が銅表面を拡散するという従来モデルを裏付ける成果をもたらすとともに、グラフェンの低温合成の難しさを再確認させた。

一方、レーザー照射による熱効果等、もう少し幅広く考察する必要があるとあり、本手法によって得られた透明導電膜の性質は必ずしも高品質でなく、更なる技術の改良が必要である。既にステージゲートで研究開発は終了しているが、実施計画の遅延に対する問題がどこにあったかチーム間のマネジメントなど客観的に整理し、今後の研究開発に活かしてほしい。

<肯定的意見>

- ・ ガスクラスタビームにより銅表面の平滑化を行い、炭素供給源としてショウノウを用いたり、プラズマ CVD 時に青色レーザーを同時照射し、グラフェンドメインの増加を狙ったりするなど、新しい試みが精力的になされた点は評価できる。ショウノウ炭素源の優位性は認められなかつた **negative results** ではあるが、グラフェン形成は、炭素源の初期分子構造上の特徴とは関係なしに進行し、その際、原子状炭素まで分解した炭素源が銅表面を拡散するという従来モデルを裏付ける成果をもたらしている。
- ・ 植物由来のショウノウを原料として安価で質の高いグラフェンを作成した。プラズマ CVD 装置の開発を行った。
- ・ 着眼点がユニークで性能に関する目標も達成できており良好と考える。
- ・ グラフェンの低温合成の難しさを再確認できた。
- ・ 可能性の検証としては意義が認められる。
- ・ データを示しており、説得力がある。

<改善すべき点>

- ・ レーザー照射によるグラフェン成長促進の効果として銅表面におけるプラズモン励起の効果として議論を進めているが、レーザー照射による熱効果等、もう少し幅広く考察する必要があると思われる。また、本手法によって得られた透明導電膜の性質は必ずしも高品質でなく、更なる技術の改良が必要であると思われる。
- ・ 実施計画の遅延が唯一の問題と思われるが、何が問題であったかをチーム間のマネジメントなども含めて客観的に整理し、今後の研究開発に活かしてほしい。
- ・ 何故ショウノウなのか、研究自体に革新性が感じられなかつた。
- ・ 特徴ある成果は得られておらず、計画に無理が感じられる。
- ・ 既にステージゲートで終了しているので特にない。

<今後に対する提言>

- ・ ショウノウの環境性と熱 CVD のどちらかを選択する必要があるように感じられた。
- ・ 提案技術の優位性を見出してほしい。

3. 4. 2. 2 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

グラフェン成膜用マイクロ波励起表面波プラズマ CVD 装置の実用化、事業化がメーカーと共同で進められており、ある程度の見通しがついているように思われる。また、ロール・ツー・ロール方式による大量生産にも取り組んでおり、事業化の方向性は見える。

一方、熱 CVD 法に比べて低温での成膜が可能となるとのことだが、それによる実用化・事業化に際しての利点が示されていないことは残念である。見通しの前提となる基礎研究段階の評価に精密さや厳密性が不足しているため、実用化や事業化の見通しの信頼性が欠け、さらなる精緻な検討が必要と思われる。大面積での成膜技術の構築、グラフェンのクオリティを高める研究、センサー用途への応用などを検討し、事業化に向けた具体的な構想を示してほしい。

<肯定的意見>

- ・ グラフェン成膜用マイクロ波励起表面波プラズマ CVD 装置の実用化、事業化がメーカーと共同で進められており、ある程度の見通しがついているように思われる。また、ロール・ツー・ロール方式による大量生産にも取り組んでおり、事業化の方向性は見える。
- ・ 透明導電膜としての製品市場や成膜装置としての市場など有望な展開が期待でき、他にも企業との実用化研究開発を推進している点も評価できる。
- ・ 作製装置のみならず、人工網膜用グラフェン電極や燃料電池用金属セパレータの開発をおこなった。

<改善すべき点>

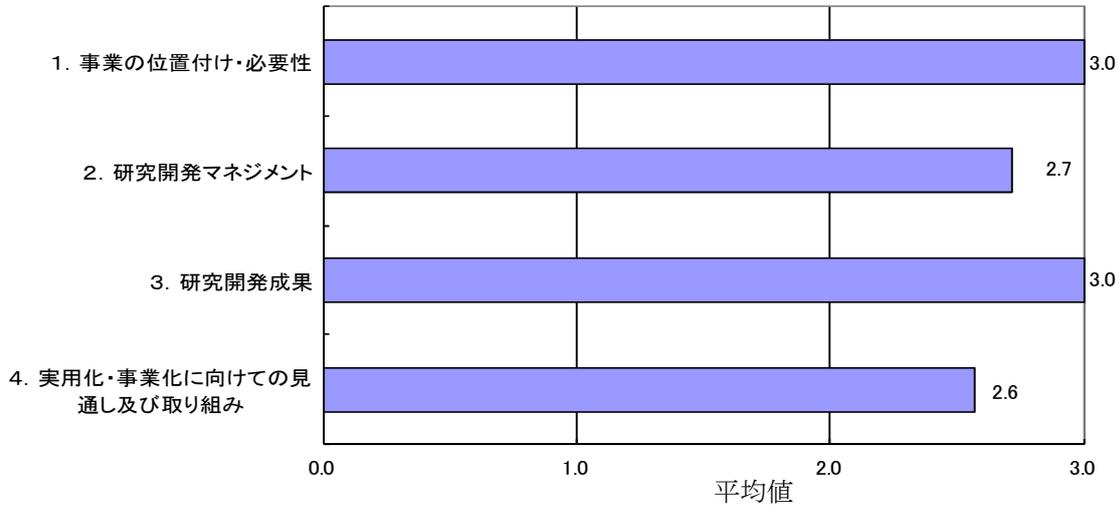
- ・ 熱 CVD 法に比べて本成果によれば、低温での成膜が可能となるとのことだが、それにより実用化・事業化に際しての利点が示されていないことは残念である。
- ・ 見通しの前提となる基礎研究段階の評価に精密さや厳密性が不足しているため、実用化や事業化の見通しの信頼性が欠ける。更なる精緻な検討が必要と思われる。
- ・ 提案技術の優位性を明確に示す必要がある。
- ・ 装置販売の見積もり金額が大きすぎる。
- ・ 製品としてのイメージが弱い。

<今後に対する提言>

- ・ 大面積での成膜技術の構築が最優先課題と見受けられるので、まずは、これに特化して研究開発を実施して早く製品化を実現してほしい。
- ・ グラフェンのクオリティを高めることを目的とした研究が望まれる。
- ・ センサー用途に期待したい。
- ・ 事業化について、具体的構想を示してほしい。共同研究中の項目は挙がっているが、内容に具体性が欠けている。
- ・ 継続すべきテーマかどうか検討して頂きたい。

4. 評点結果

4. 1 プロジェクト全体



評価項目	平均値	素点 (注)							
1. 事業の位置付け・必要性	3.0	A	A	A	A	A	A	A	A
2. 研究開発マネジメント	2.7	A	A	B	A	A	B	A	
3. 研究開発成果	3.0	A	A	A	A	A	A	A	A
4. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組み	2.6	A	A	B	A	B	B	A	

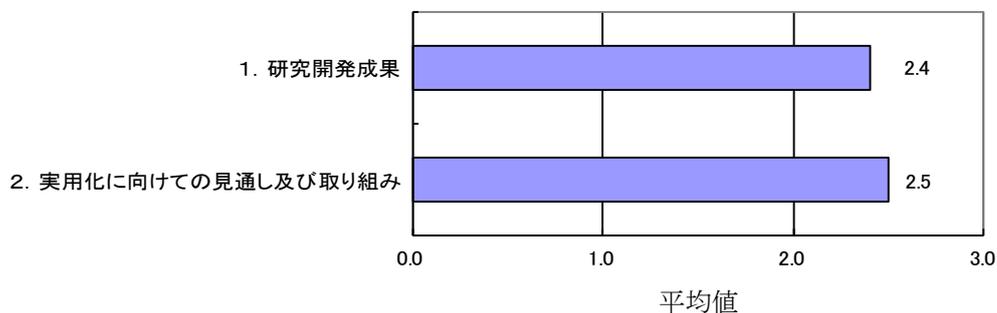
(注) 素点：各委員の評価。平均値は A=3、B=2、C=1、D=0 として事務局が数値に換算し算出。

〈判定基準〉

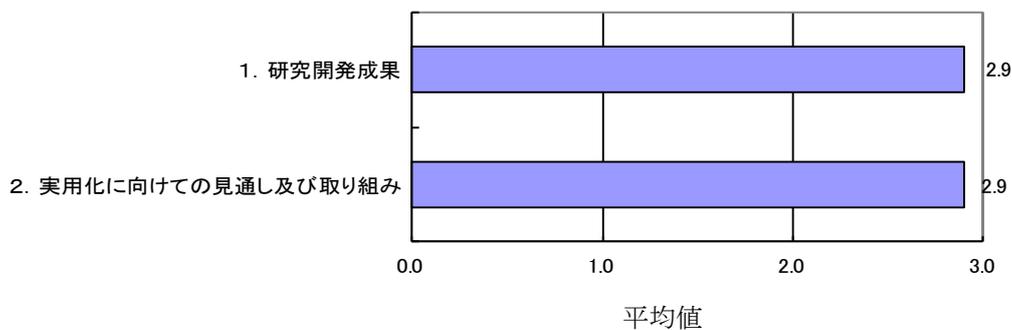
- | | |
|--------------------|------------------------------|
| 1. 事業の位置付け・必要性について | 3. 研究開発成果について |
| ・非常に重要 →A | ・非常によい →A |
| ・重要 →B | ・よい →B |
| ・概ね妥当 →C | ・概ね妥当 →C |
| ・妥当性がない、又は失われた →D | ・妥当とはいえない →D |
| 2. 研究開発マネジメントについて | 4. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて |
| ・非常によい →A | ・明確 →A |
| ・よい →B | ・妥当 →B |
| ・概ね適切 →C | ・概ね妥当 →C |
| ・適切とはいえない →D | ・見通しが不明 →D |

4. 2 各研究開発項目

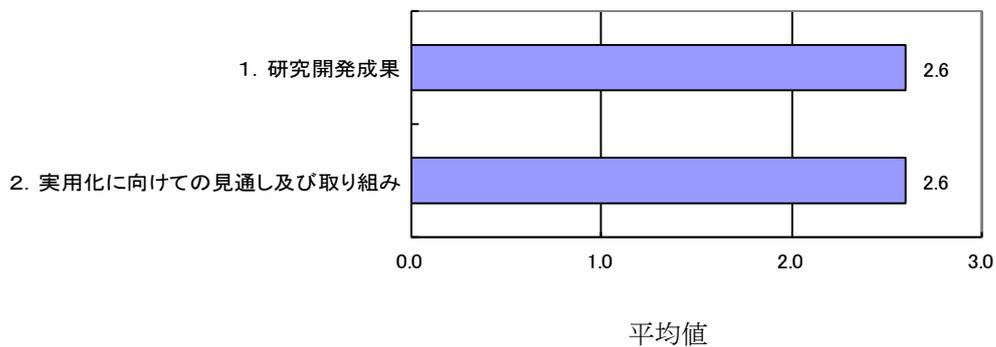
4. 2. 1 研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立



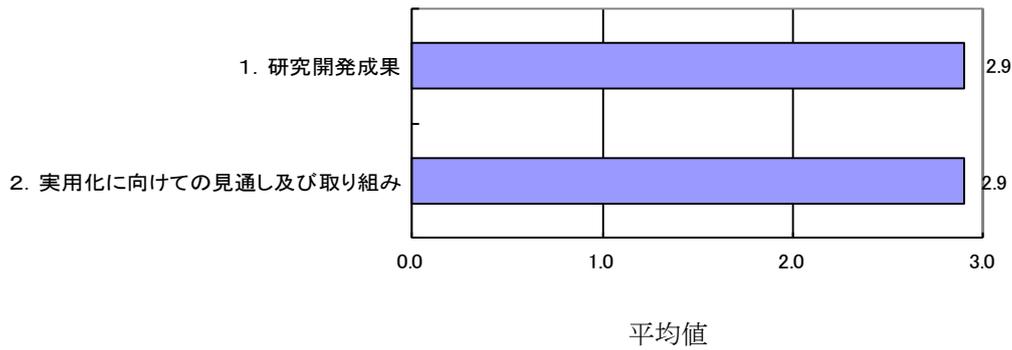
4. 2. 2 研究開発項目②-3-1 単層 CNT の形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発



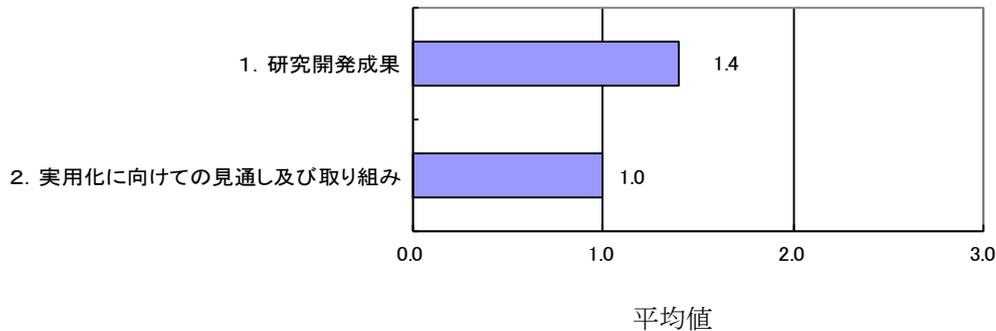
4. 2. 3 研究開発項目②-3-2 単層 CNT を既存材料中に均一に分散する技術の開発



4. 2. 4. 1 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その1）



4. 2. 4. 2 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その2）



注) ②-1-1 の「実用化に向けての見通し及び取り組み」では、1 委員が「採点無し」としているため、6名の平均値を示す。

研究開発項目名と評価項目	平均値	素点 (注)							
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									
1. 研究開発成果について	2.4	A	A	B	B	A	B	B	
2. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	2.5	B	A		A	B	B	A	
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									
1. 研究開発成果について	2.9	A	A	A	A	B	A	A	
2. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	2.9	A	A	A	A	B	A	A	
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									
1. 研究開発成果について	2.6	A	A	B	B	A	B	A	
2. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	2.6	A	B	A	A	B	B	A	

研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その1）									
1. 研究開発成果について	2.9	A	A	B	A	A	A	A	A
2. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	2.9	A	A	A	A	A	B	A	
研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その2）									
1. 研究開発成果について	1.4	C	C	C	B	B	D	A	
2. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	1.0	C	D	D	B	C	D	A	

(注) 素点：各委員の評価。平均値は A=3、B=2、C=1、D=0 として事務局が数値に換算し算出。

〈判定基準〉

1. 研究開発成果について

- ・ 非常によい →A
- ・ よい →B
- ・ 概ね適切 →C
- ・ 適切とはいえない →D

2. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

- ・ 明確 →A
- ・ 妥当 →B
- ・ 概ね妥当 →C
- ・ 見通しが不明 →D

第2章 評価対象事業に係る資料

1. 事業原簿

次ページより、当該事業の事業原簿を示す。

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	3-278
2.3.1	「ポリマーに分散する技術の開発」	3-278
2.3.2	「銅及びその他金属材料中に分散する技術の開発」	3-366
2.3.3	「高分子材料溶液中に分散する技術の開発」	3-418
2.4	研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発	3-427
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」	3-427
2.4.2	「高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発」	3-483
2.4.3	「グラフェン高品質化のための評価技術の開発」	3-516
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」	3-534
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)	3-566
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」	3-566
2.5.2	①-2「導電性高分子複合材料の開発」	3-567
2.5.3	①-3「単層CNT透明導電膜の開発」	3-571
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。</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、新産業立ち上げの実現を図る。</p>		
II. 研究開発マネジメントについて			
事業の目標	<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（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性管理に関する事例（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等な、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15 $\mu\text{m}/\text{K}$ 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 ファインセラミックス・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） 畠 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>	
	中間評価結果への対応	<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>	
	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発し、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)) ・スーパーグローブ法で合成した単層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}Ω・cm以下の金属CNT複合材料（金属含有率90wt%）を開発した。(②-(c)) ・スーパーグローブ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2×2cm²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ピングでシート抵抗1.3kΩ/sq（最良値0.47kΩ/sq）、光透過率92.5%が、ドーピングによりシート抵抗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、また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は分散性と電気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

フルーレンは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つたためである。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るながら、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。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立する。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および応用製品メーカ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) 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(アルミニウムの約半分の重量)、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、アームチェア型、ジグザグ型、カイラル(螺旋)型に分類される。アームチェア型は導体、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けると、気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の質はあまり良くない。

実用化の例

- ・ 走査型原子間力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
- ・ テニス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ーパーグロース法などがある。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。スーパーグロー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、バンド間発光測定による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ウエハー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

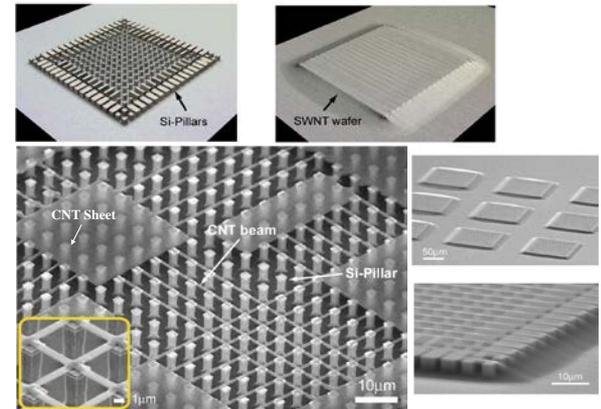
CNTの評価手法の確立、関連技術の標準化等が課題として考えられている。

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ことが目標とされている。

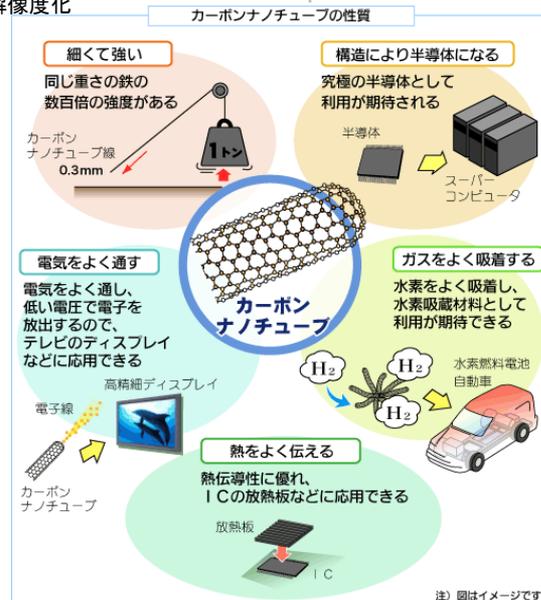
我が国の競争力

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)】

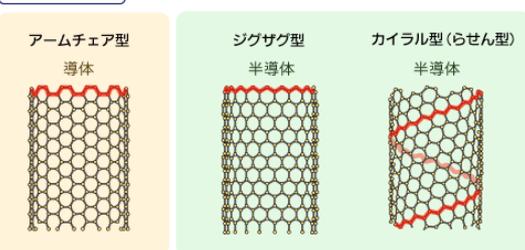


Siピラー上のCNTビーム(針)の加工
(出典：(独)産業技術総合研究所)

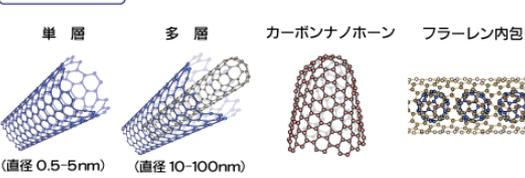


CNTの性質と応用イメージ
(出典：NEDOホームページ)

巻き方(構造)



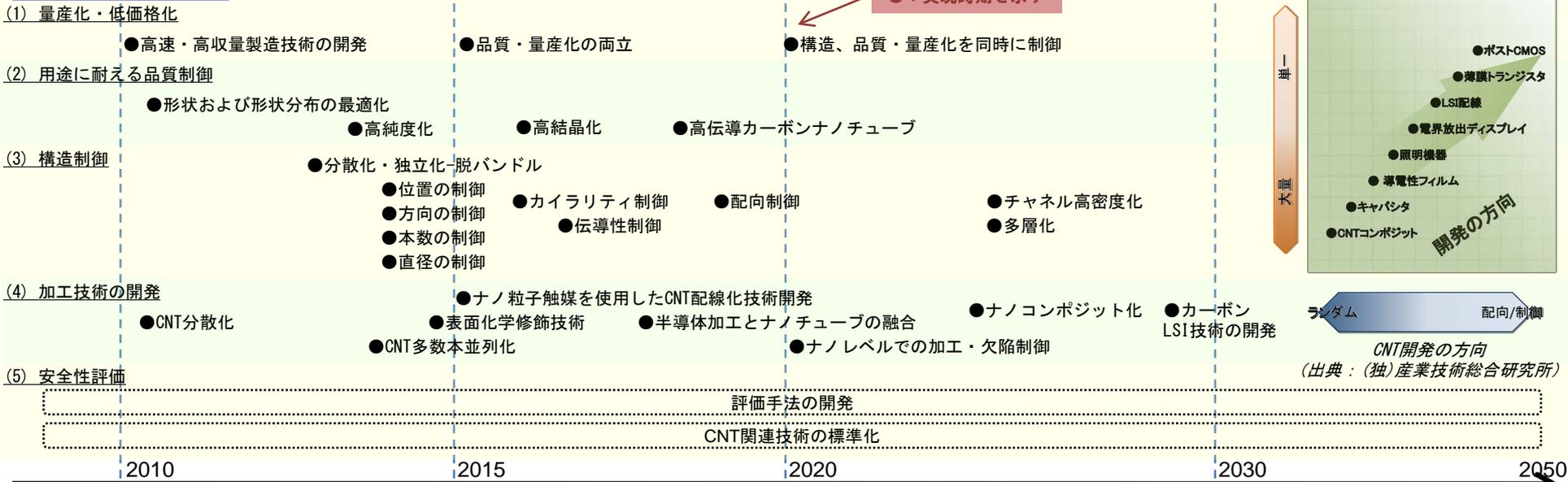
バリエーション



CNTの分類 (出典：NEDOホームページ)

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



IT・情報通信

- 大規模伝導性コンポーネント
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
- 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
- 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。
- 照明機器
CNTを電界放出源に利用した照明機器。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
トランジスタの素材に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
- ポストCMOS
伸縮自在、プリント加工可能なロジックICの実現により、各種機器の小型化、携帯化を実現

環境・エネルギー

- Liイオン電池
電極の添加剤への使用により高寿命化
- 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利用し、プローブ探針に用いる
- 糊を使用しない粘着テープ
- Liイオン電池 (電極材料)
電極材として用い、パワーを増大化を実現
- 燃料電池用電極触媒
触媒電極に利用することにより触媒を高効率し、高出力の燃料電池を実現
- 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
- 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
- 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
- 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

- 生体適合材料
CNTの毒性評価、制御による生体材料への応用
- ドラッグデリバリシステム
- バイオセンサー
CNTの高伝導性を利用し、高感度なバイオセンサーの実現

実用化シナリオ

「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した。

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（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に的を絞って、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、従来にない新機能材料を開発することができる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した。

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
全体について		
<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、結晶特性はもちろんのこと、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した。 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ェ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ェン相当の特性を示す高品質グラフェ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ェンを、他の既存材料と比較検討した上で、グラフェ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した。</p> <p>「単結晶並みの高品質グラフェ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「グラフェン基盤研究開発」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、単結晶グラフェン相当の特性を示す 5mm×5mm サイズの高品質グラフェンの作製技術を開発する。</p>

以上

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る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 (NOAEL) 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考える(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、気相成長法などともよぶ。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ないで測定が可能である。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

--	--

1. 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、リスクい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られ、各種用途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層 CNT の合成技術の開発、並びに成型加工・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 量产技術	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。

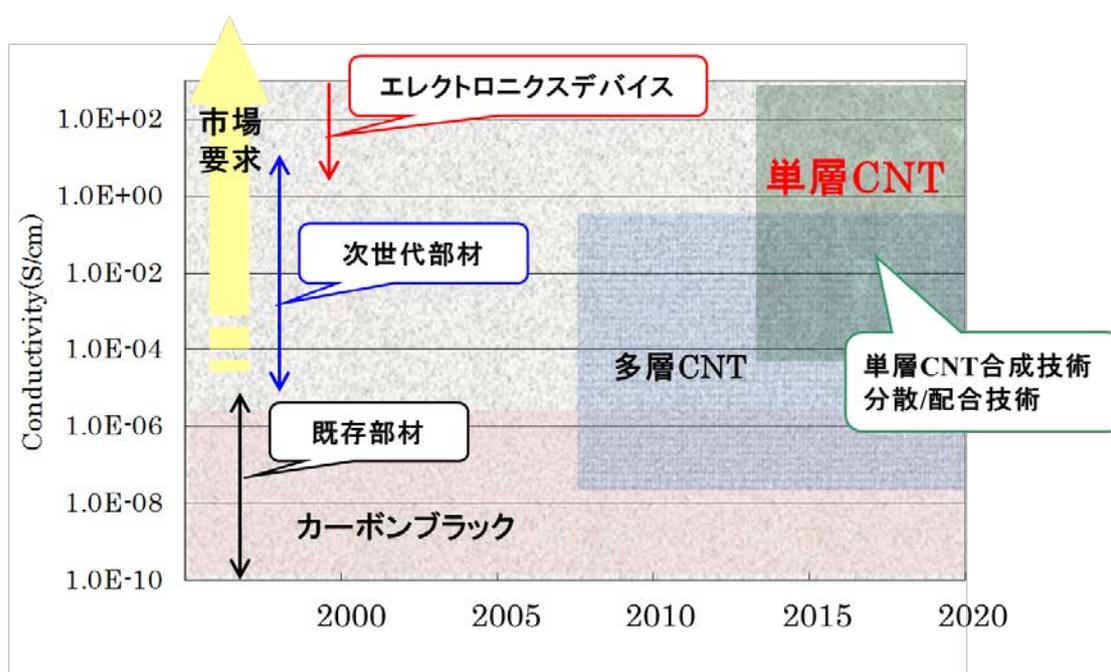


図 I-1 国内外の研究開発動向一例【導電ゴム】

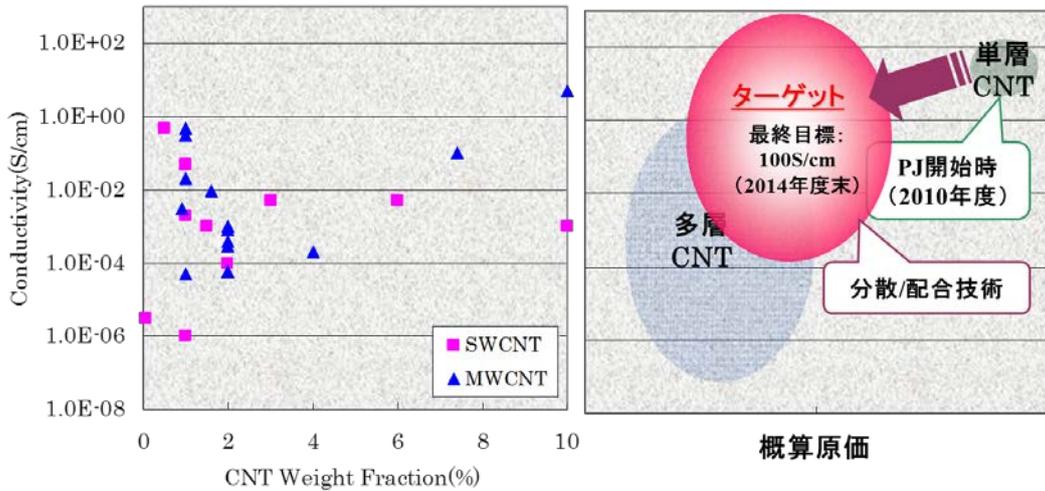


図 I -2 ゴム/CNT 複合材料における研究開発ターゲット

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。

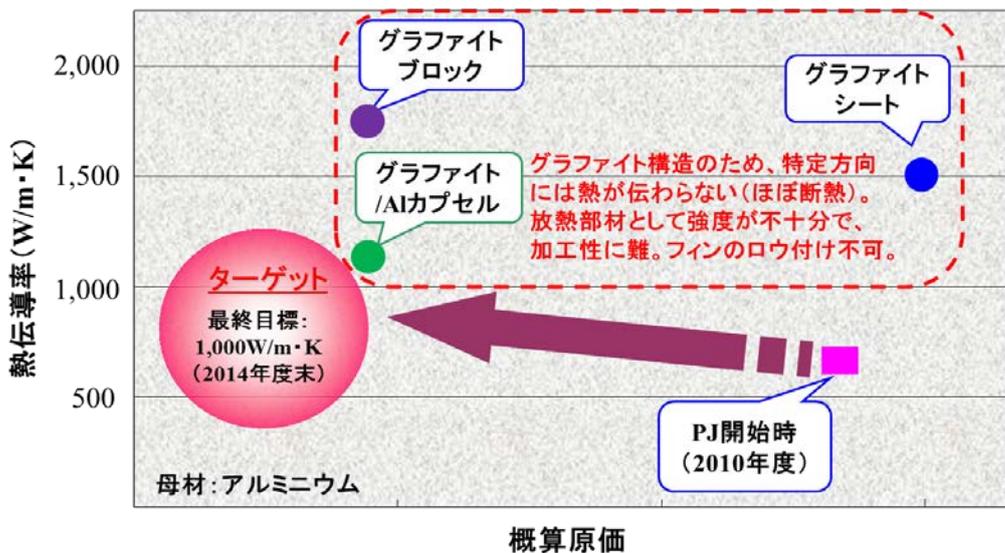


図 I -3 CNT/金属複合材料における研究開発ターゲット

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。

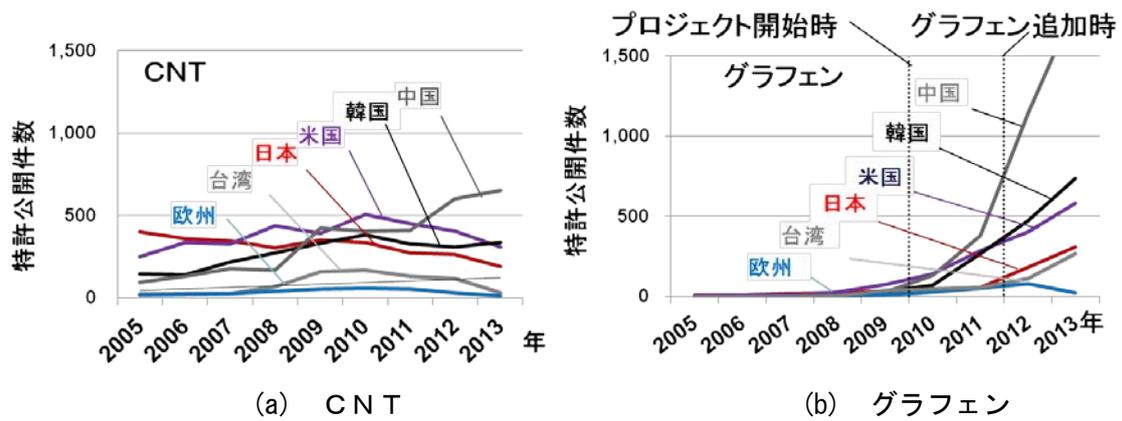


図 I -4 世界の特許公開数 (NEDO 調べ)

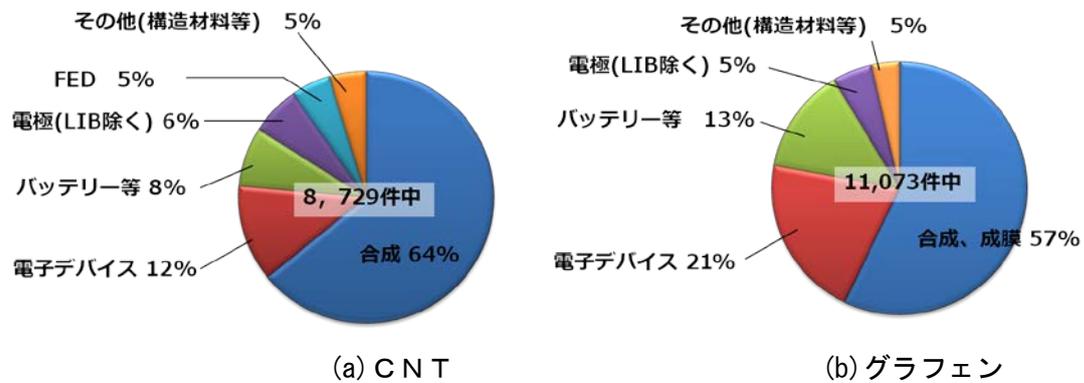


図 I -5 論文の分野内訳 (平成 21 年～平成 26 年に出版) (NEDO 調べ)

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。

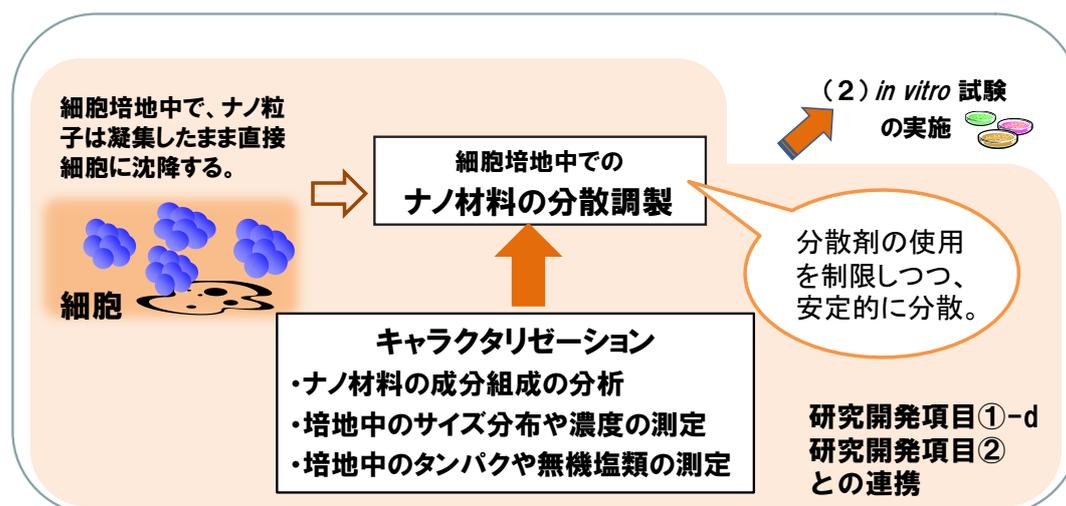


図 II-1 細胞（in vitro）試験のためのCNT等ナノ材料の分散調製・測定技術の開発

(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。

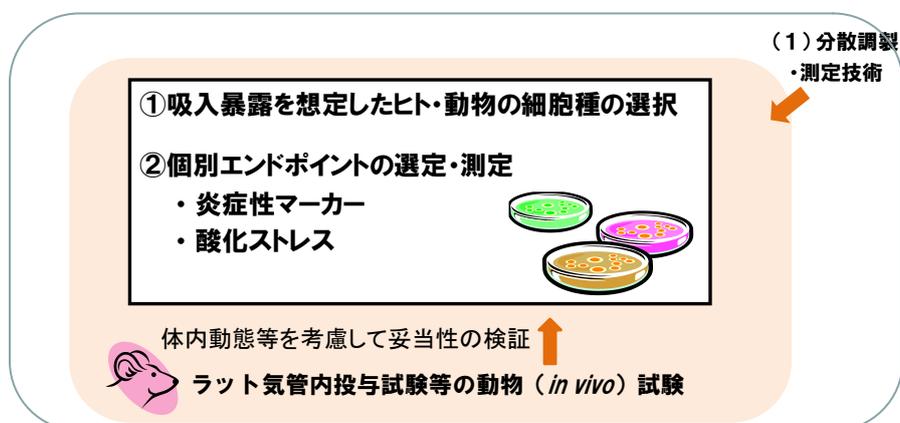


図 II-2 細胞 (in vitro) 試験を活用した有害性評価手法の開発

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。

簡便な手法



詳細な計測



- ・ 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。

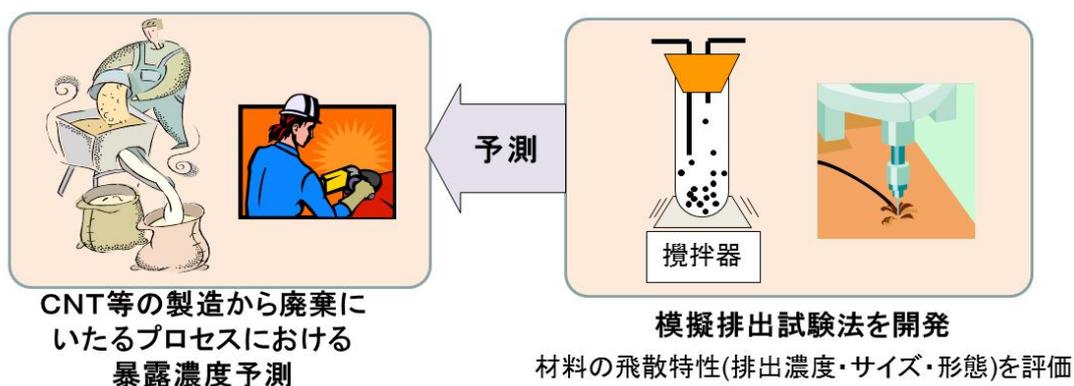


図 II-4 粒子飛散および暴露濃度の予測

【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。

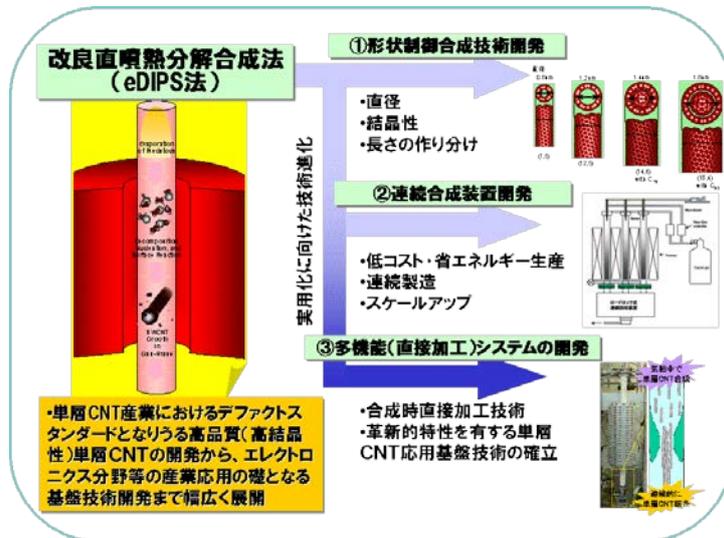


図 II-6 e D I P S 法研究開発計画スキーム

(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認する。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-(口) 「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。

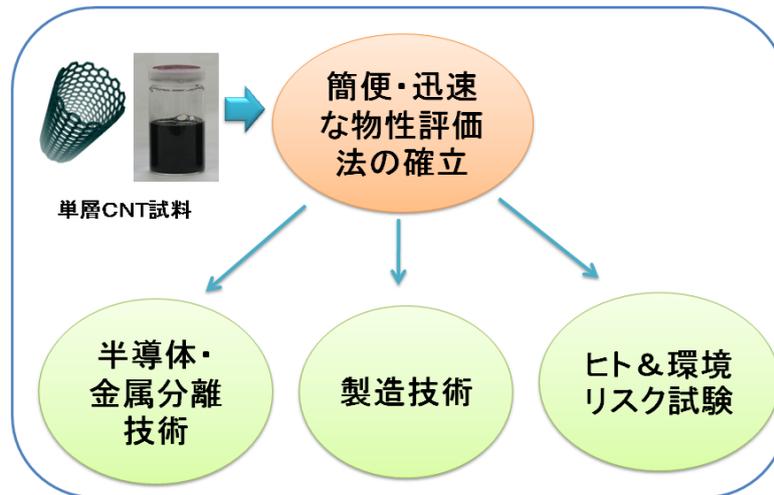


図 11-7 評価法開発と材料開発の関係

(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。

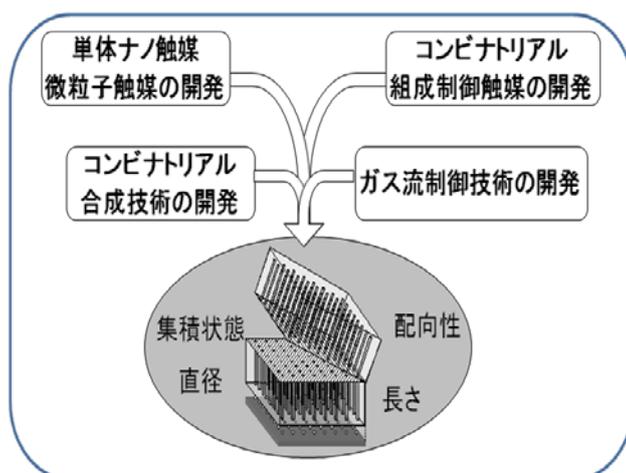


図 11-8 スーパーグロース法を用いた単層CNT形状制御

(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ーするために、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。

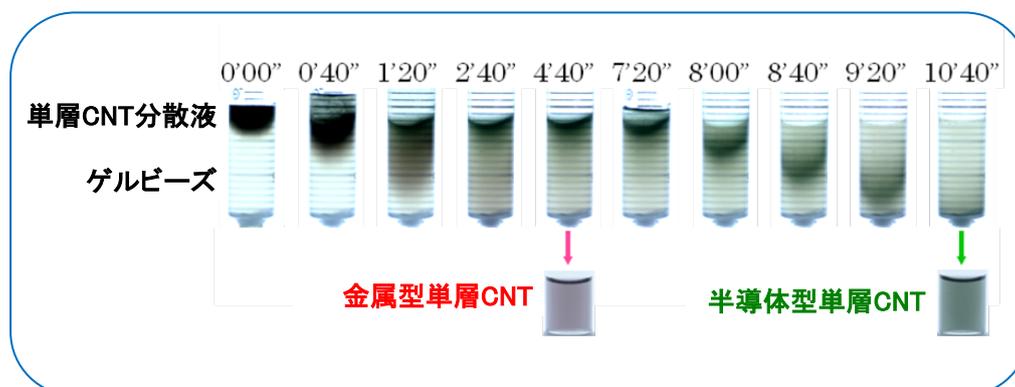


図 II-9 単層CNTのゲルカラムクロマトグラフィー分離の様子

(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を高純度で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る分散剤の設計、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。

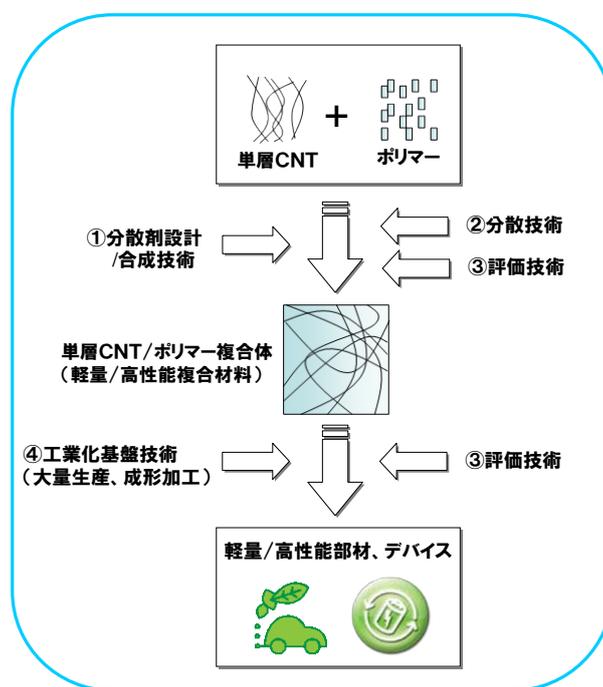


図 II-10 ポリマーに分散する技術の開発

【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。

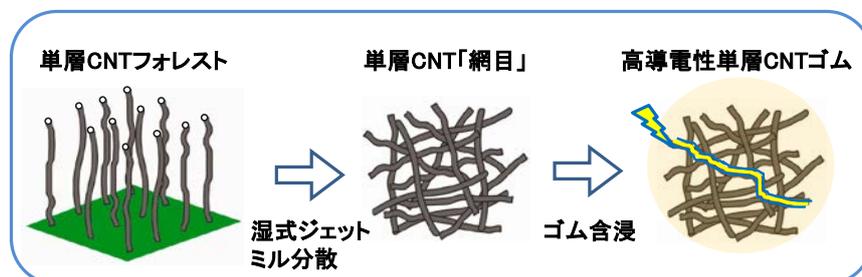


図 II-11 単層 CNT 「網目」構造制御技術

(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。

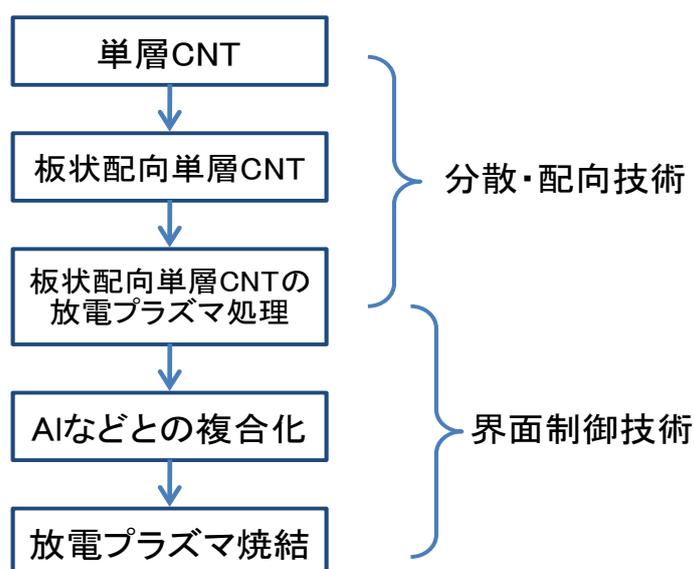


図 II-12 高熱伝導性材料の製造プロセス案の一例

【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产技術、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。

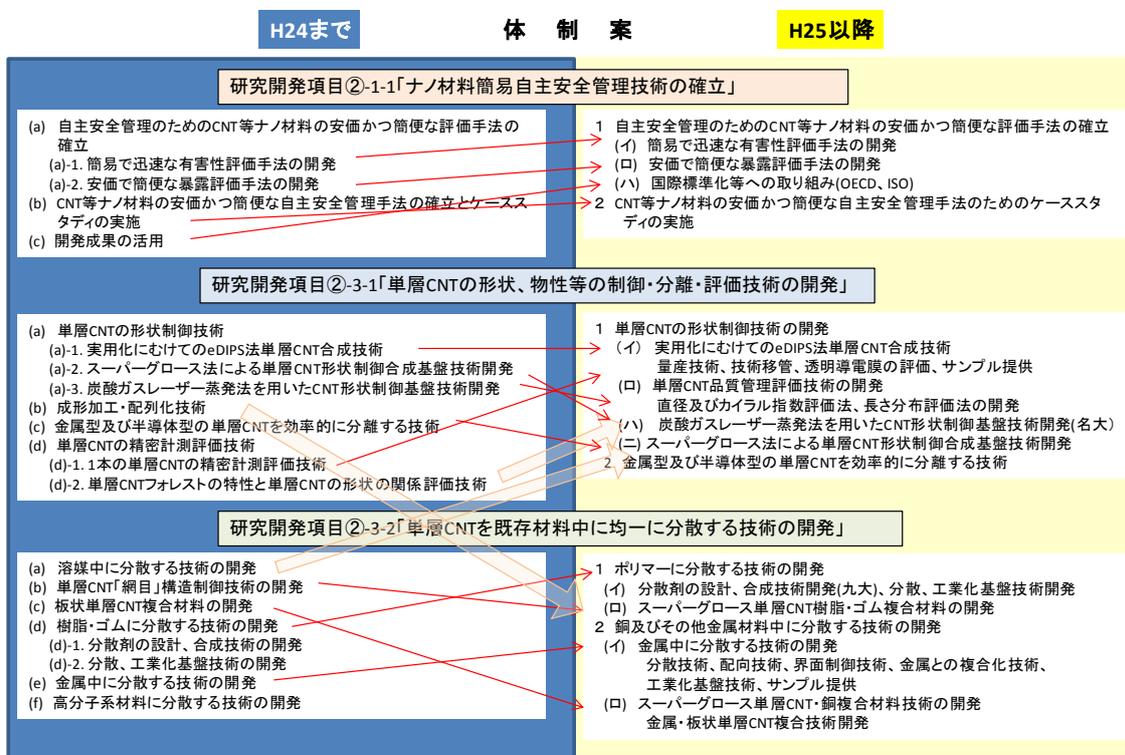


図 II-13 研究体制

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 150Ω/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 150Ω/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 L S I の熱問題解決の一助とするため、従来の層間熱接続材料（T I M: Thermal interface material）とは異なる新しい概念に基づく T I M 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 T I M としての基本特性（熱抵抗、耐久性、など）を評価し、既存の T I M 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、3μm 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 2000W/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℃）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 100nm~3μm の範囲、面積 2×2cm²、面方向の熱伝導度 2000W/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 TIM 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。

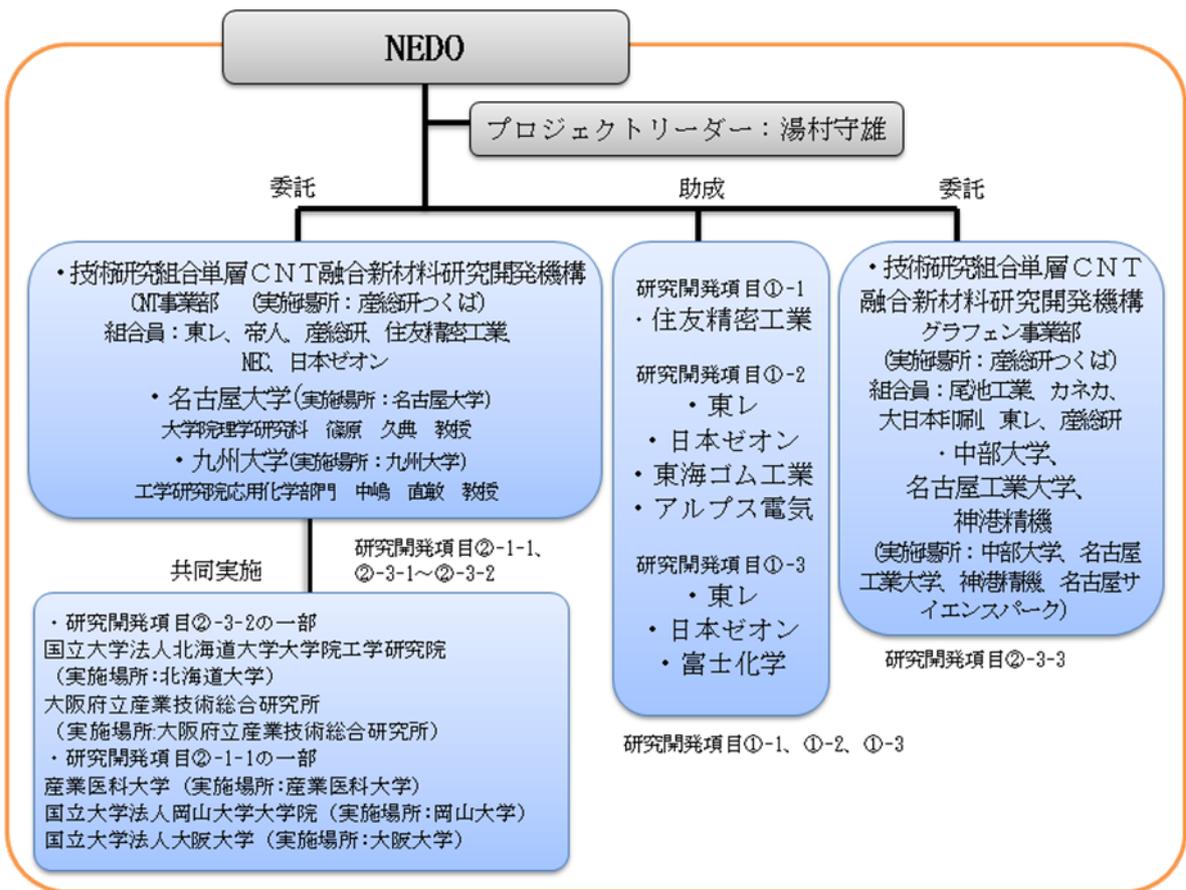


図 II-14 「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト(前半)」実施体制

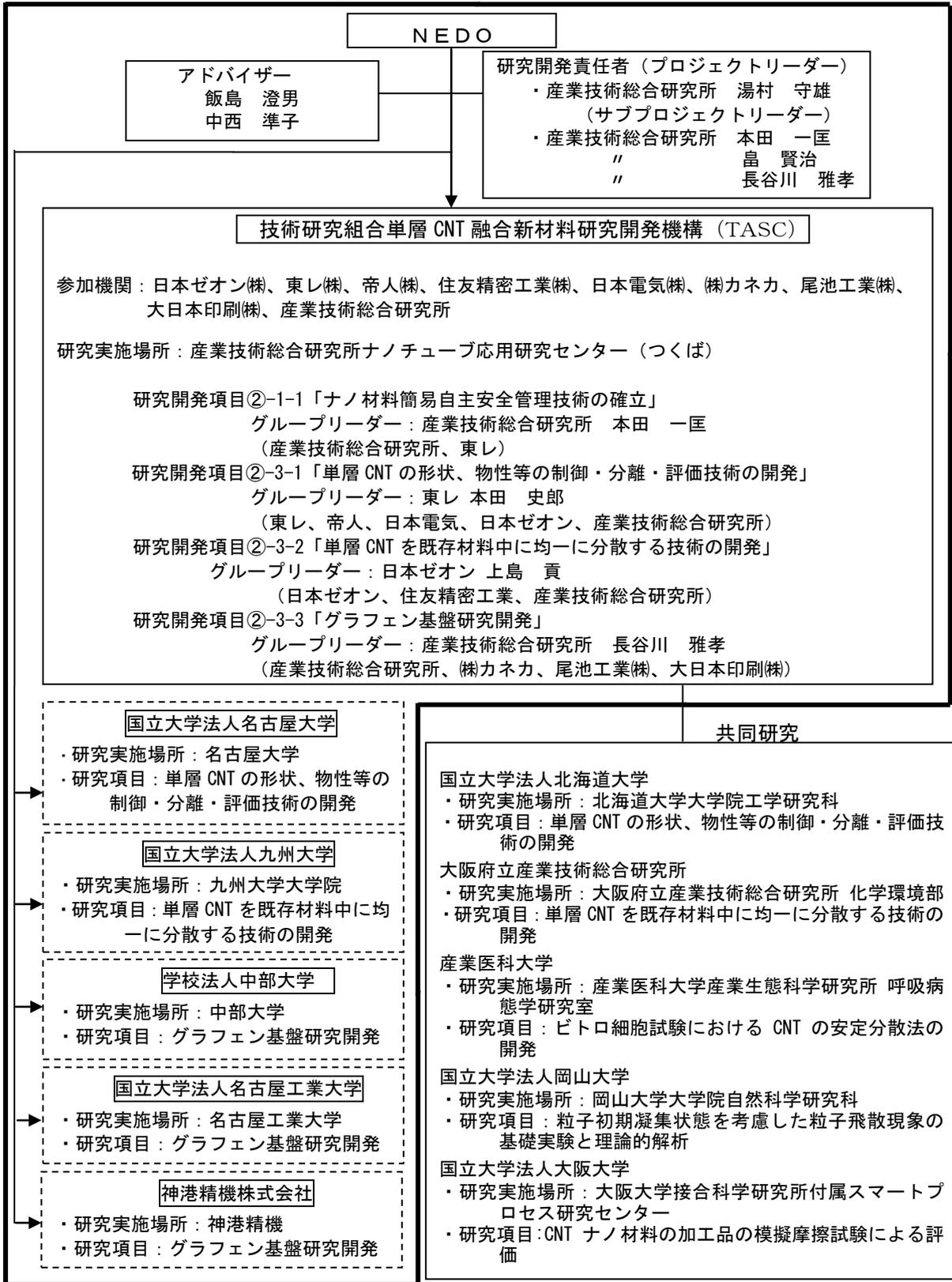


図 II-15 研究開発項目②実施体制

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	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。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㈱にて透明導電膜の測定を実施した。

・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。

・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解明した。

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途を得た。

・スーパーグロース単層CNT・銅複合材料技術の開発 (2.3.2.2)

スーパーグロース法単層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温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。

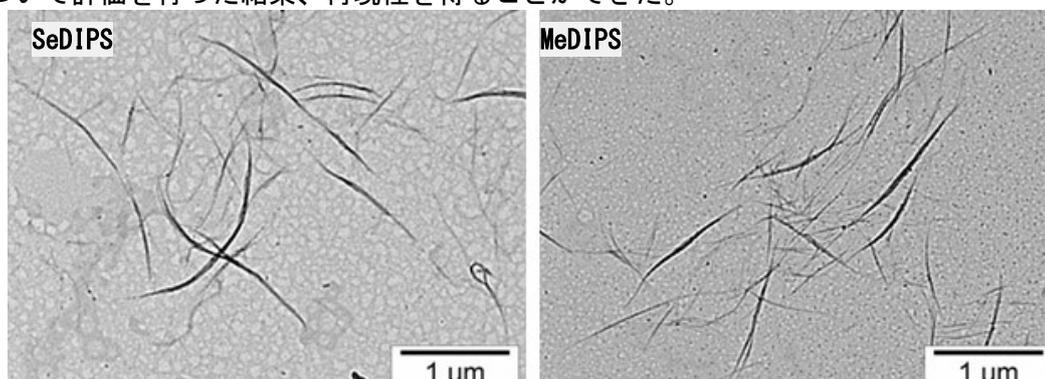


図 2.1.1-3 安定に分散した調製液中の半導体型単層CNTおよび金属型単層CNT

表 2.1.1-1 分散調製液中のCNTのキャラクタリゼーション

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0.4mL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生例数が増加した。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)。

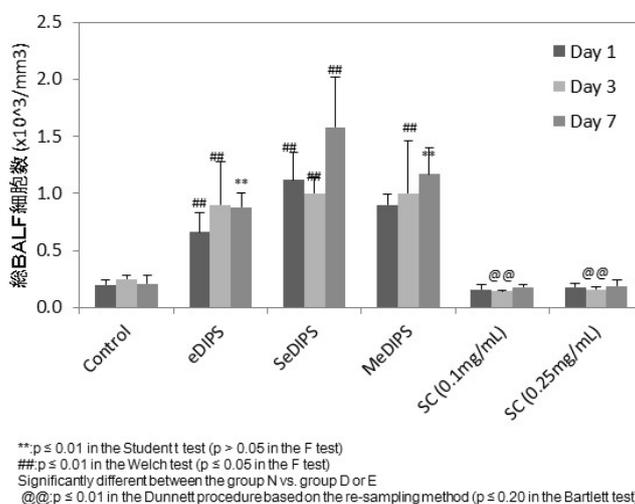


図 2.1.1-4 BALF中の総細胞数

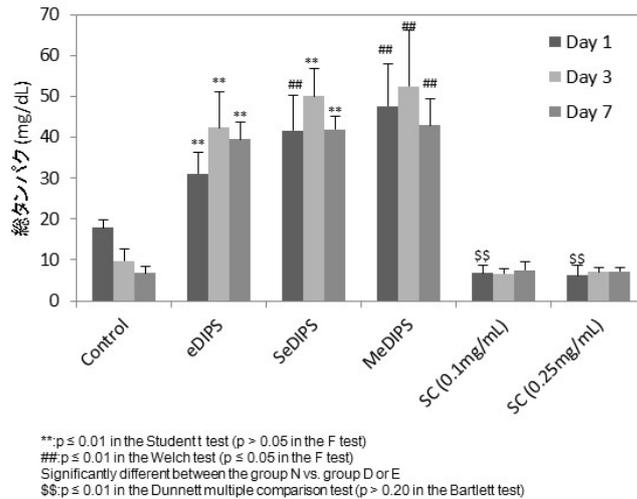


図 2.1.1-5 BALF中の総タンパク

・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-1b、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）。

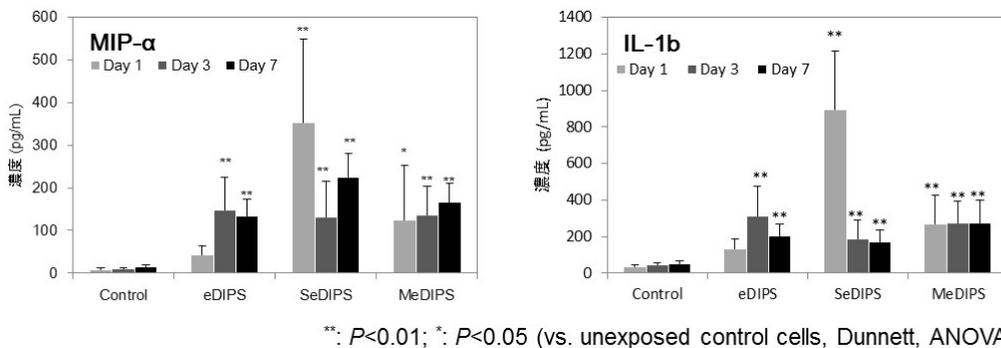


図 2.1.1-6 BALF中の炎症性サイトカイン

・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 \doteq eDIPS単層CNT、Day3において、半導体型単層CNT \doteq 金属型単層CNT \doteq eDIPS単層CNT、Day7において、半導体型単層CNT \doteq 金属型単層CNT \doteq eDIPS単層CNTであった（図 2.1.1.4-7）。

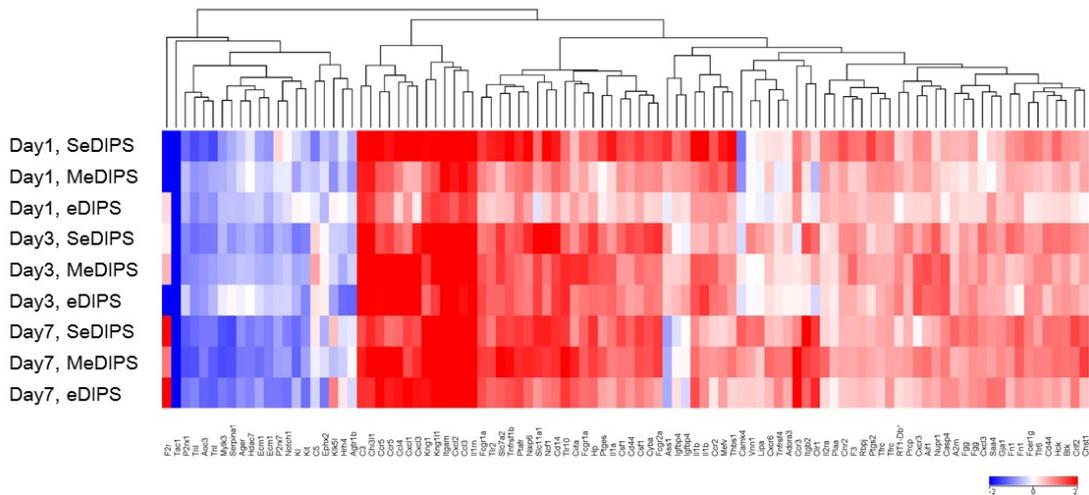


図 2.1.1-7 炎症反応に関する遺伝子の発現

・ 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調製液中のものと同様と考えられた。

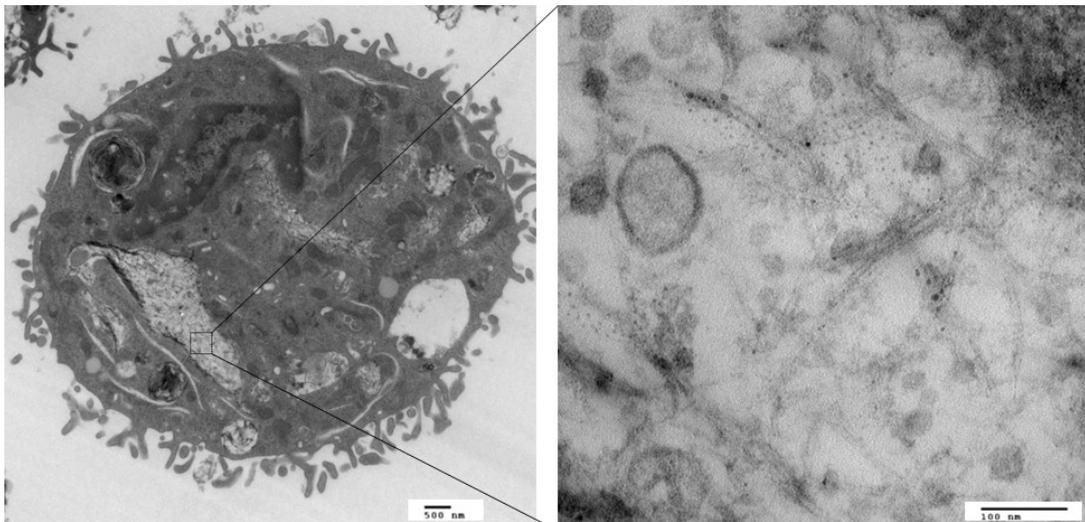


図 2.1.1-8 半導体型単層CNT投与後7日目のBALF中のマクロファージ

・ 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。

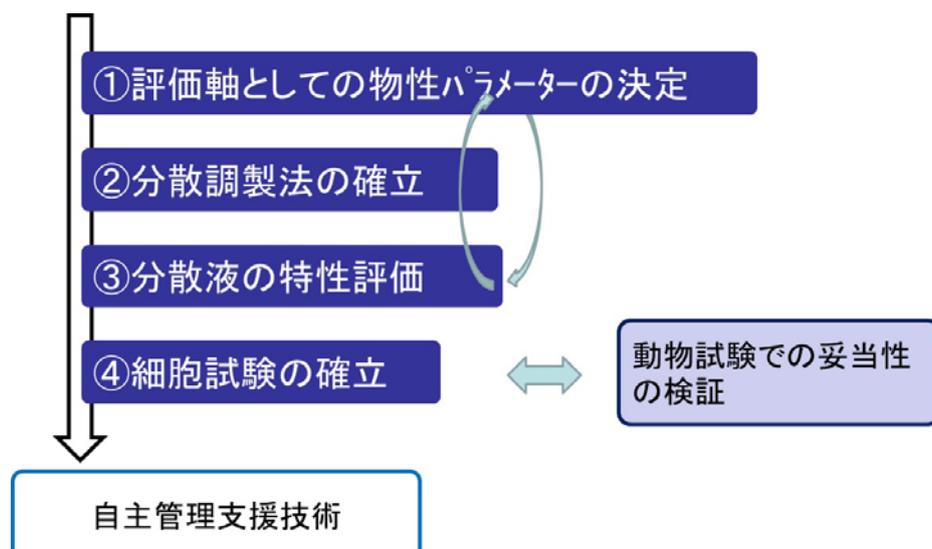


図 2.1.1.1-1 簡易で迅速なナノ材料の有害性評価手法の開発のための研究戦略

(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）。

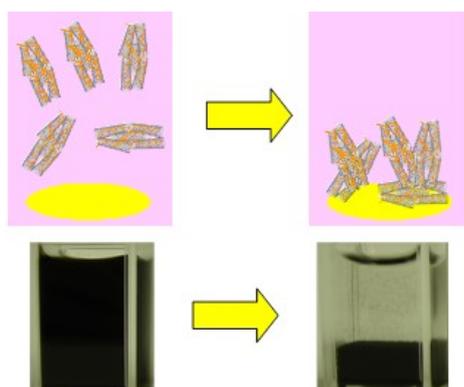
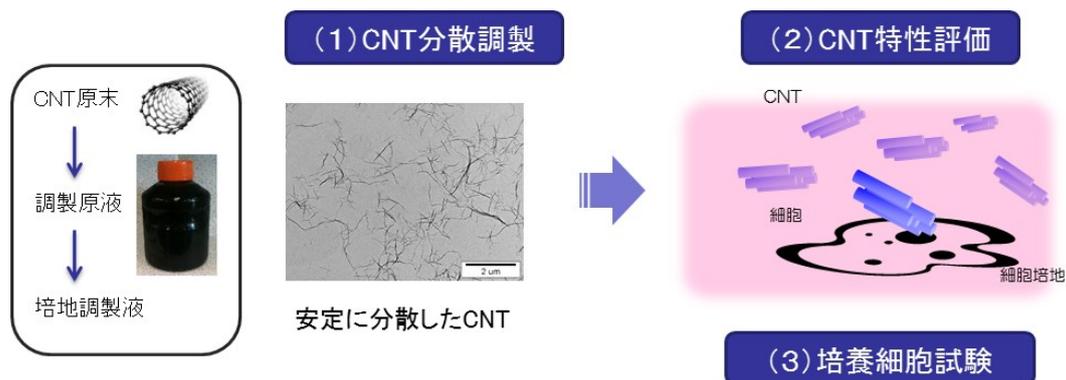


図 2.1.1.1-2 CNTは不安定で沈降しやすい



(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、「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場合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。

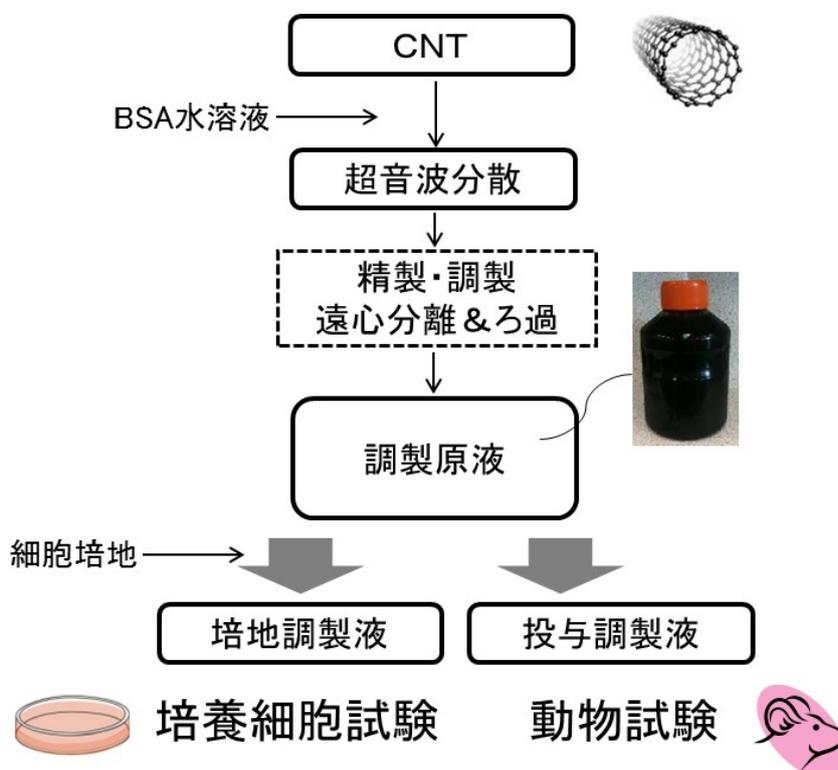


図 2.1.1.1-4 培養細胞および動物試験のためのCNT試料の調製手順

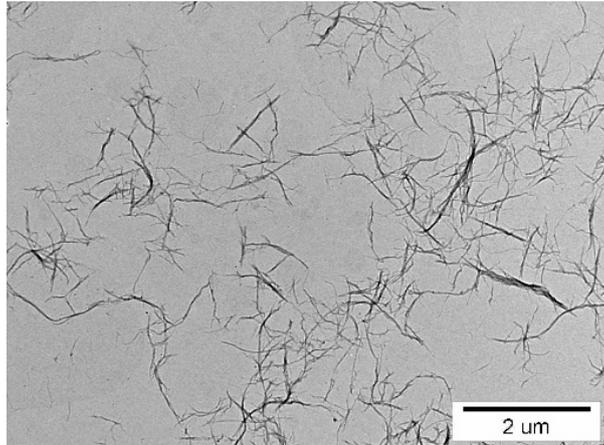


図 2.1.1.1-5 培養細胞試験のための安定に分散した単層CNT

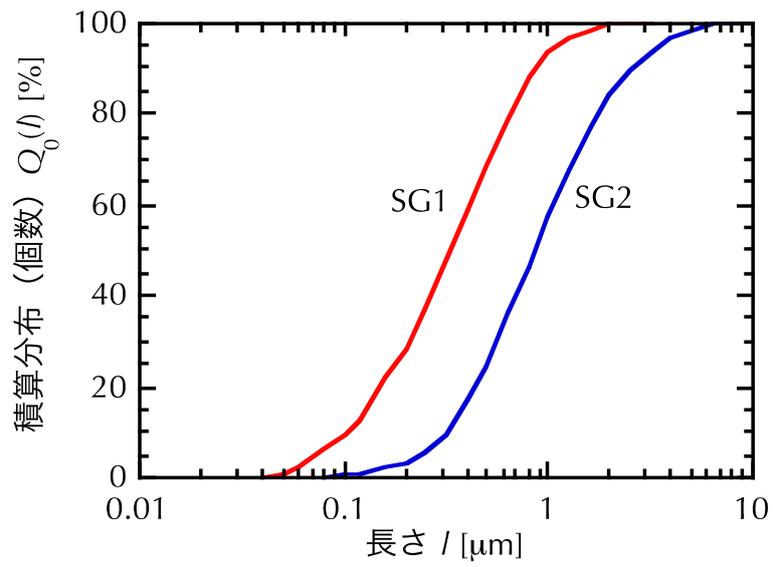


図 2.1.1.1-6 長さの異なるSG単層CNT懸濁液の調製例（長さ分布）

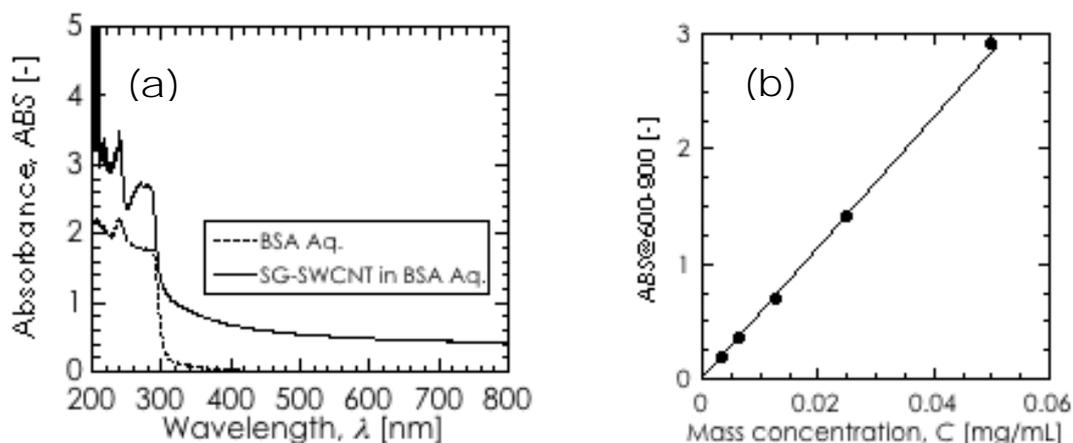


図 2.1.1.1-7 SG単層CNT懸濁液、及び、BSA水溶液のUV-Visスペクトル (a) ; CNT懸濁液の600~800nmにおける平均吸光度とCNT質量濃度との関係 (b)

(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）。

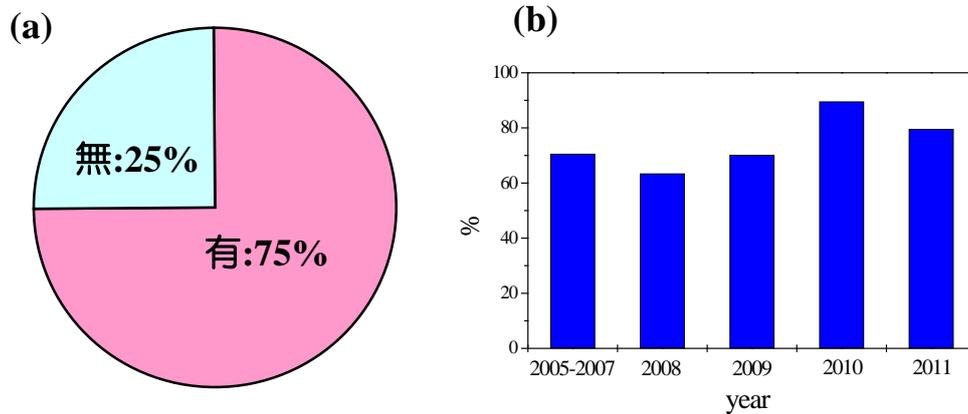


図 2.1.1.1-8 (a) 評価対象論文におけるCNT直径評価の有無の相対評価、
(b) 各年度における相対的なCNT直径評価割合

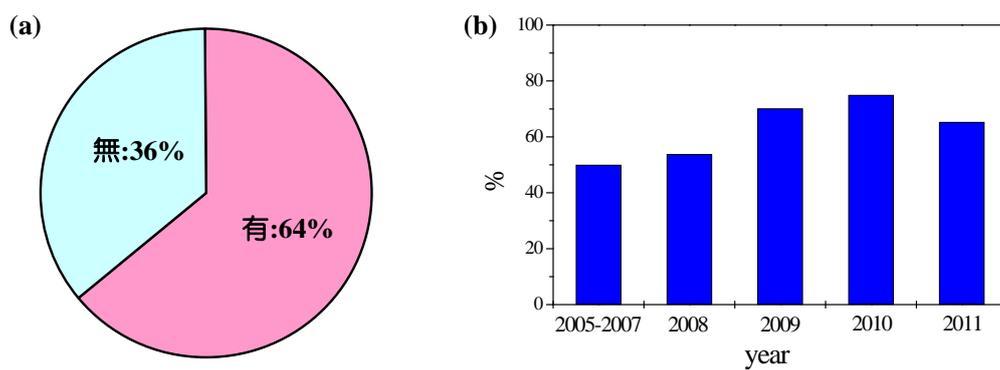


図 2.1.1.1-9 (a) 評価対象論文におけるCNT長さ評価の有無の相対評価、
(b) 各年度における相対的なCNT長さ評価割合

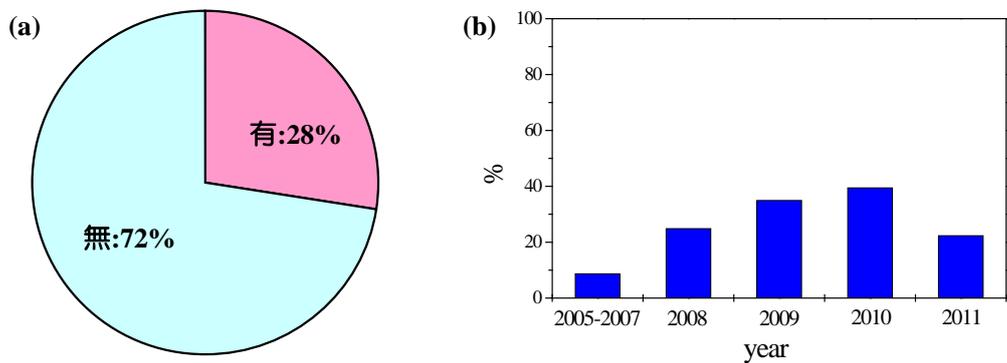


図 2.1.1.1-10 (a) 評価対象論文における CNT 比表面積評価の有無の相対評価、
(b) 各年度における相対的な CNT 比表面積評価割合

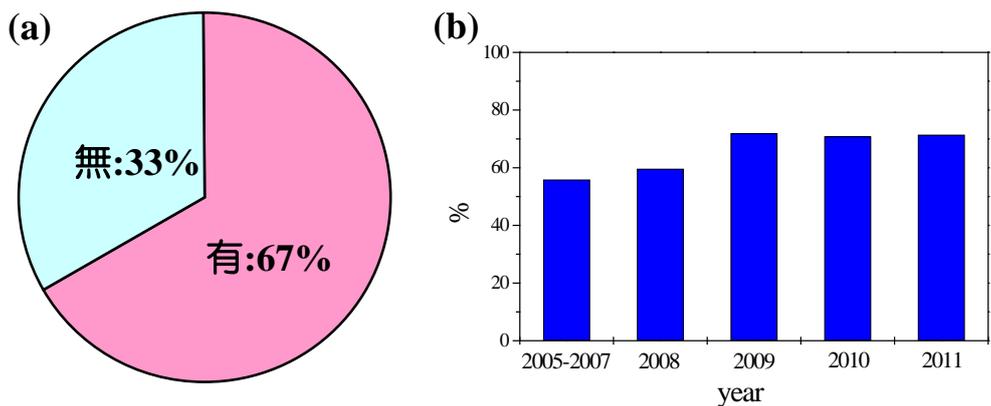


図 2.1.1.1-11 (a) 評価対象論文における CNT 不純物評価の有無の相対評価。
評価されている不純物は約 70%が残触媒、30%が二層 CNT 混入 (単層 CNT 対象) や
アモルファスカーボン、(b) 各年度における相対的な CNT 不純物評価割合

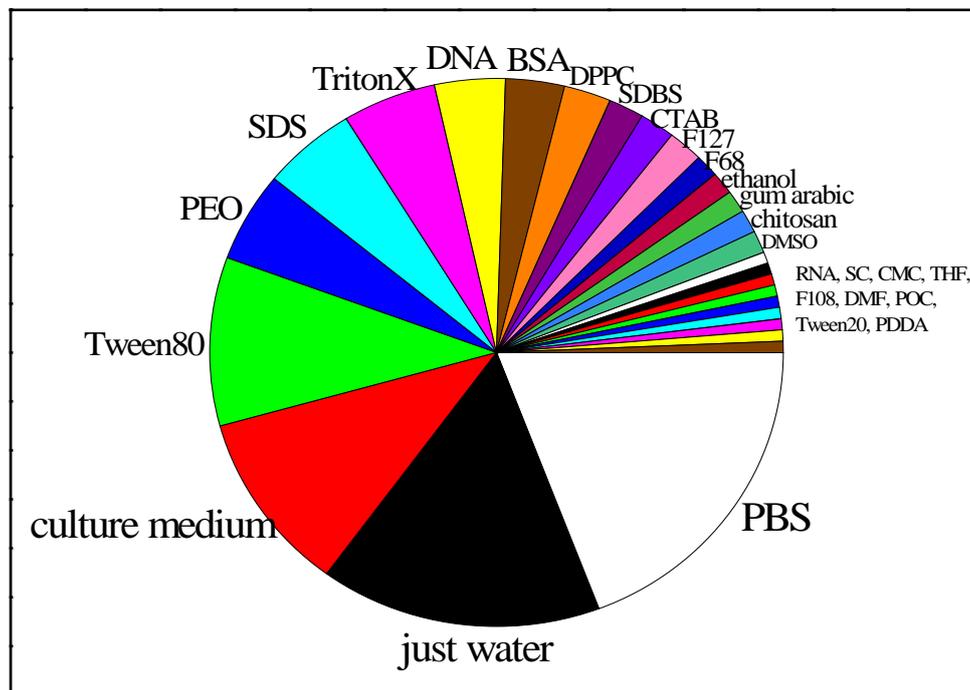


図 2. 1. 1. 1-12 CNTの分散に使用されている分散剤

・ 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

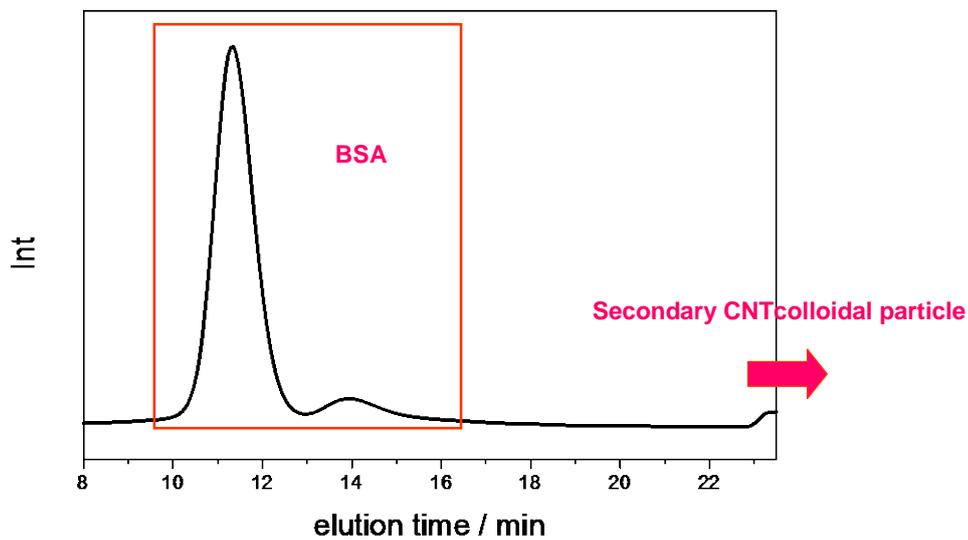


図 2.1.1.1-13 SG単層CNT試料培地分散試料におけるフリーBSA量のFFFによる定量結果例。検出はUV検出器 ($\lambda=210\text{nm}$) により測定した。16分前にフリーBSAのピーク、20分以降に束縛BSAのピークが現れ、その強度比より定量した。

・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

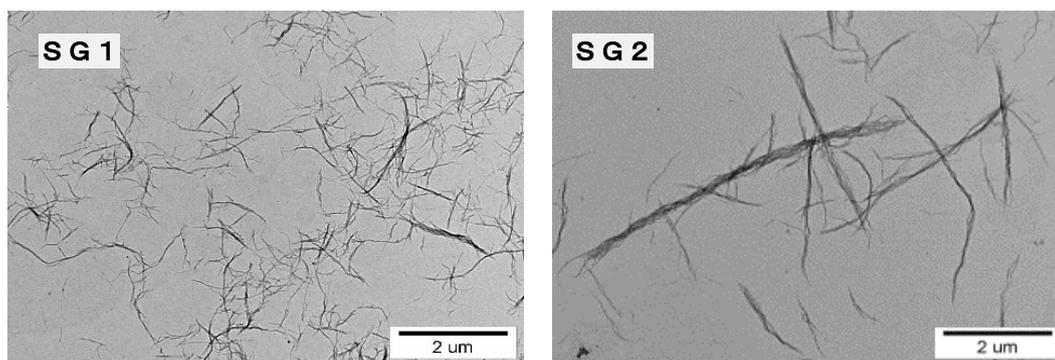


図 2.1.1.1-14 細胞培地中に安定に分散したSG単層CNT

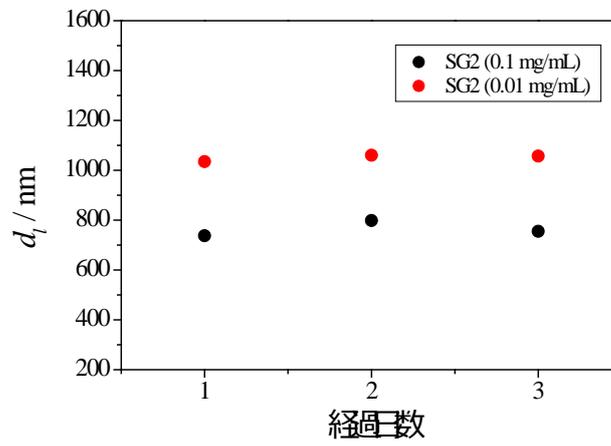
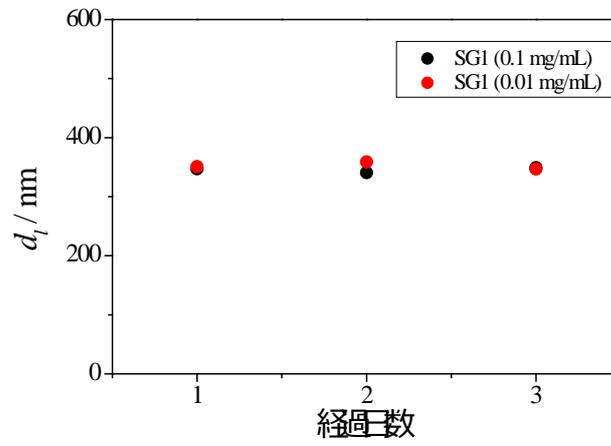


図 2.1.1.1-15 動的光散乱法により評価された細胞培地中でのSG単層CNT試料の粒径安定性。3日間で粒径値はほぼ変動していない。

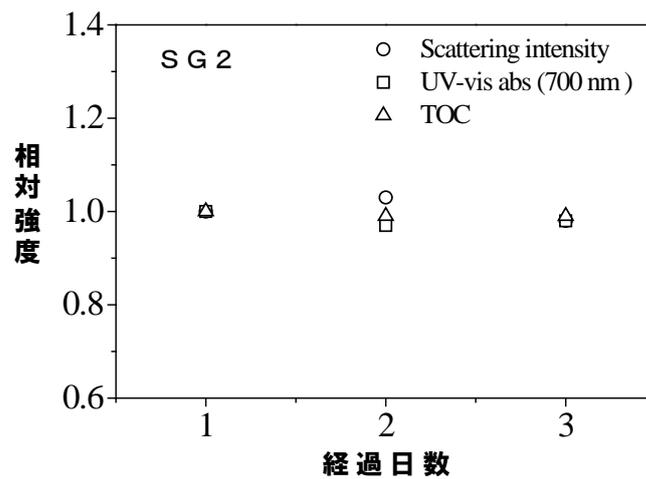
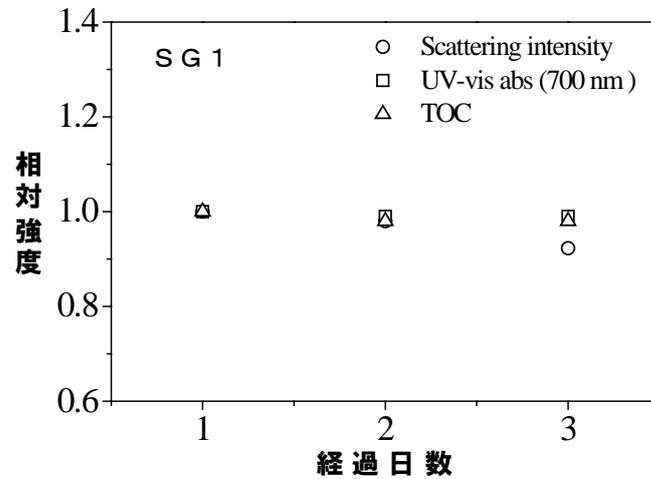


図 2.1.1.1-16 光吸収・散乱特性・全炭素濃度変化評価による細胞培地中での SG 単層 CNT 試料の分散安定性

・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。

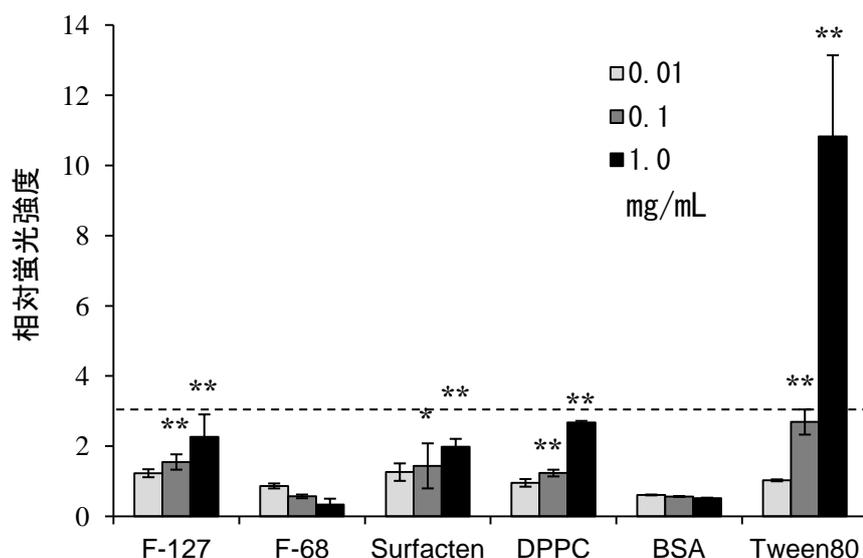


図 2.1.1.1-17 肺胞上皮細胞における各種分散剤で調製した単層CNTの酸化ストレスの誘導 (24時間、無処理区を1とする) * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

・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 $\mu\text{g/mL}$ 程度の鉄の存在が確認された。

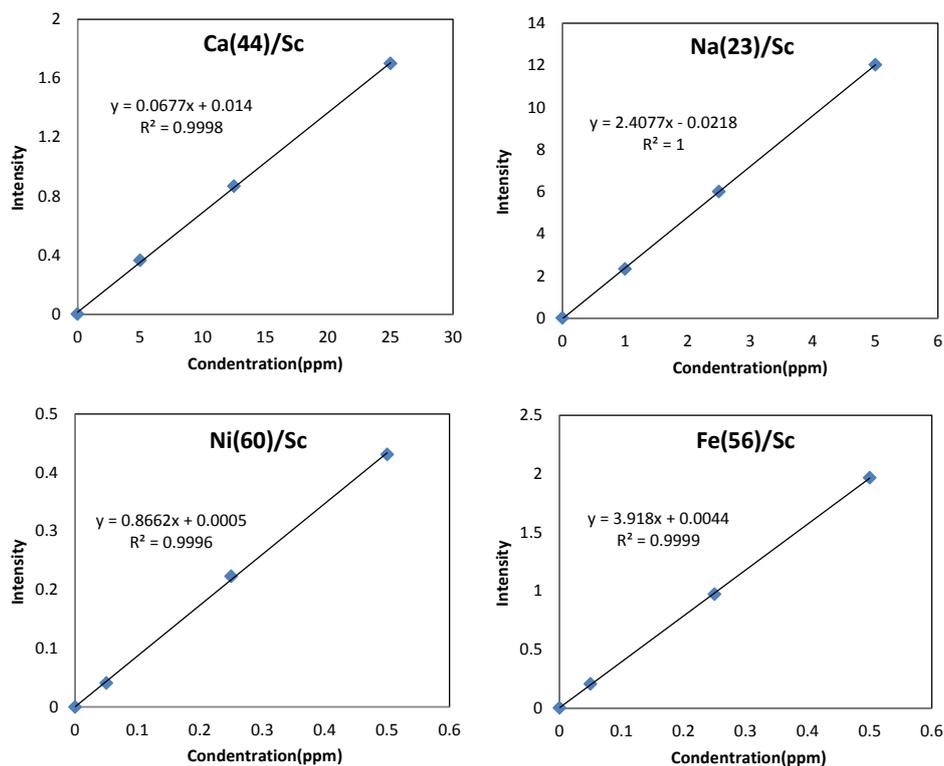


図 2.1.1.1-18 検量線の一例

・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、分子分画量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-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)。

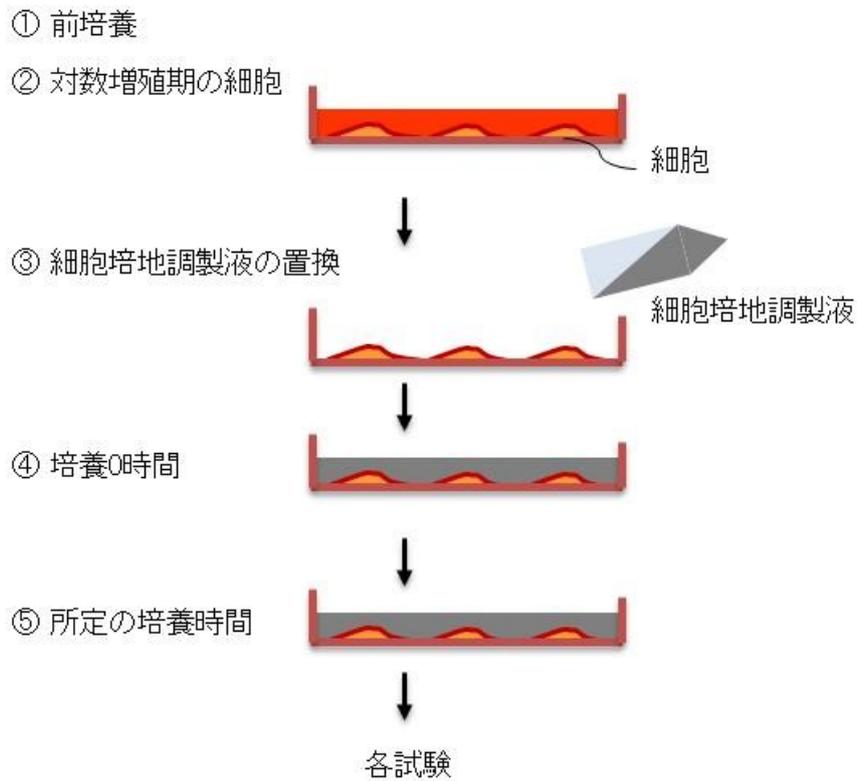


図 2. 1. 1. 1-19 培養細胞を用いたインビトロ試験方法

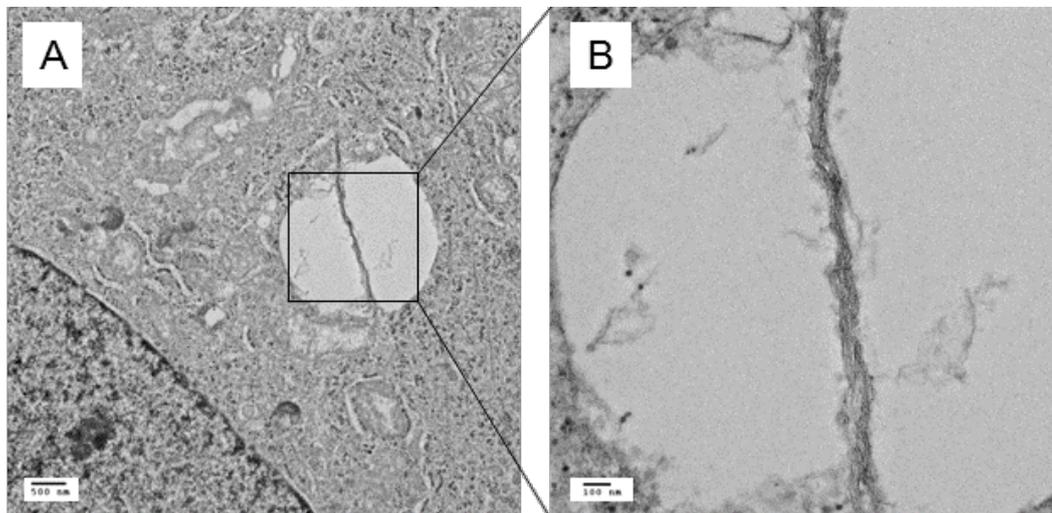


図 2. 1. 1. 1-20 ヒト肺胞上皮細胞内に取り込まれたSG単層CNT

・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)。

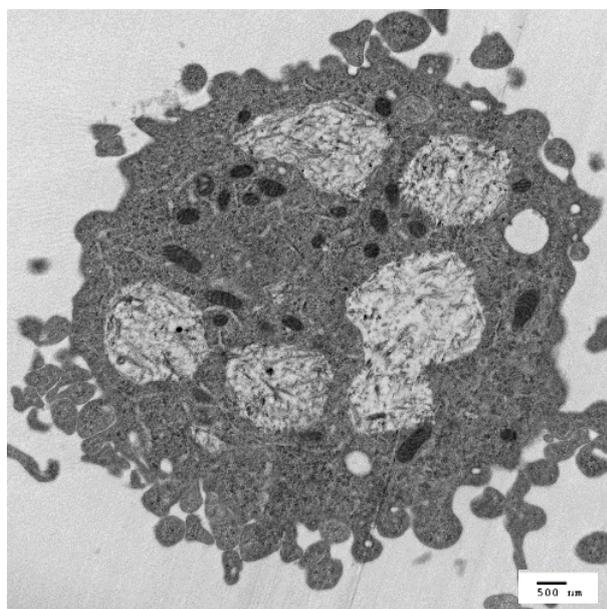


図 2.1.1.1-21 ラットマクロファージ細胞に取り込まれたSG単層CNT

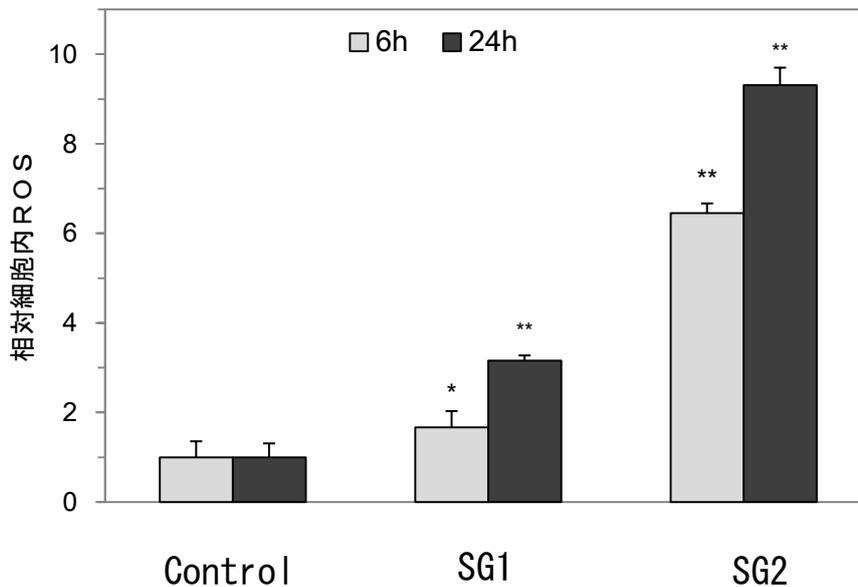


図 2.1.1.1-22 SG単層CNTによるラットマクロファージ細胞の酸化ストレス応答
(Control を 1 とする)

・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、A549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A549 (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、A549、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、A549およびマウスマクロファージで投与濃度100μ

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」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)。

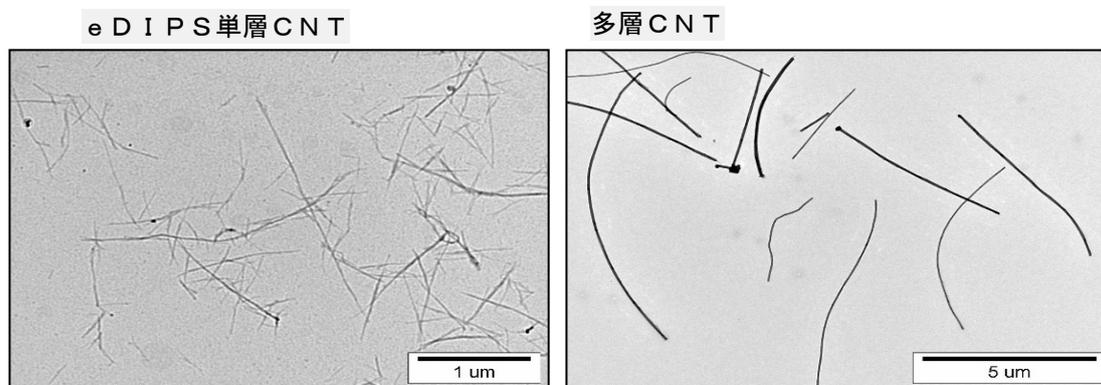


図 2.1.1.1-23 ラット気管内投与したeDIPS単層CNTおよび多層CNT

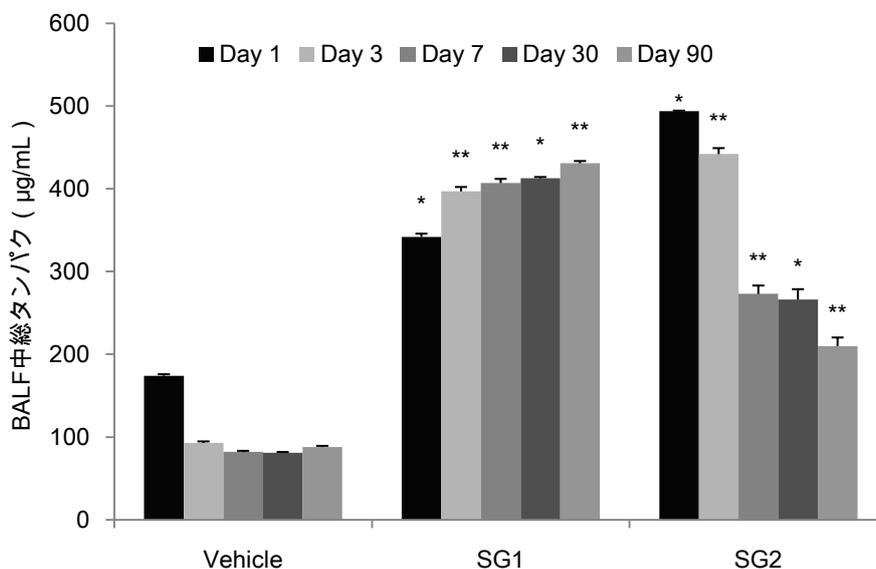


図 2. 1. 1. 1-24 物性の異なる SG 単層 CNT ラット気管内投与後の BALF 中総タンパク

(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)。

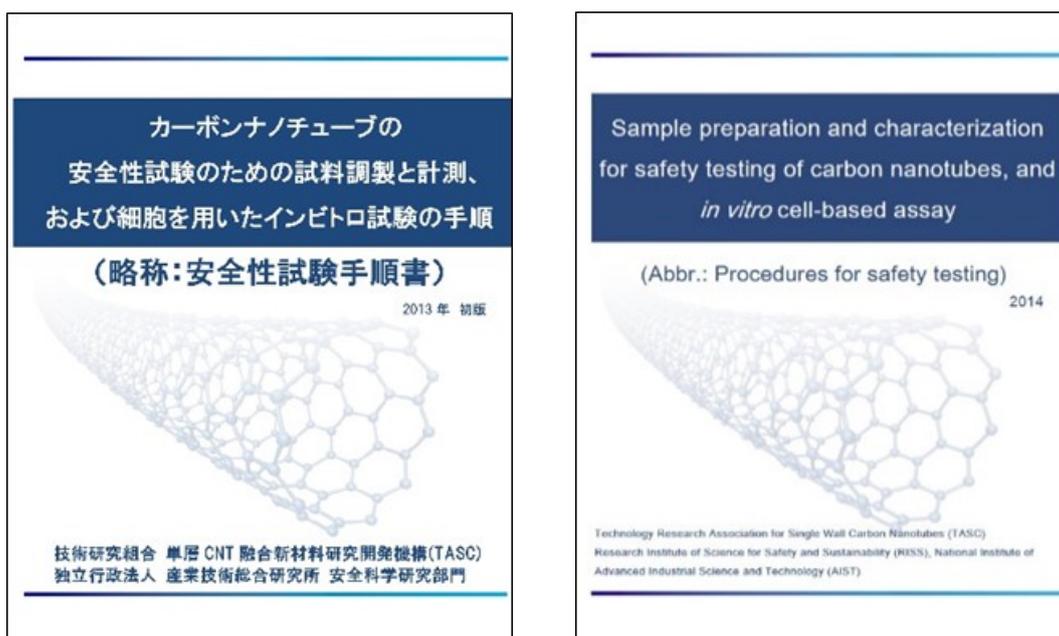


図 2. 1. 1. 1-25 カーボンナノチューブの安全性試験手順書(日本語版および英語版)

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。

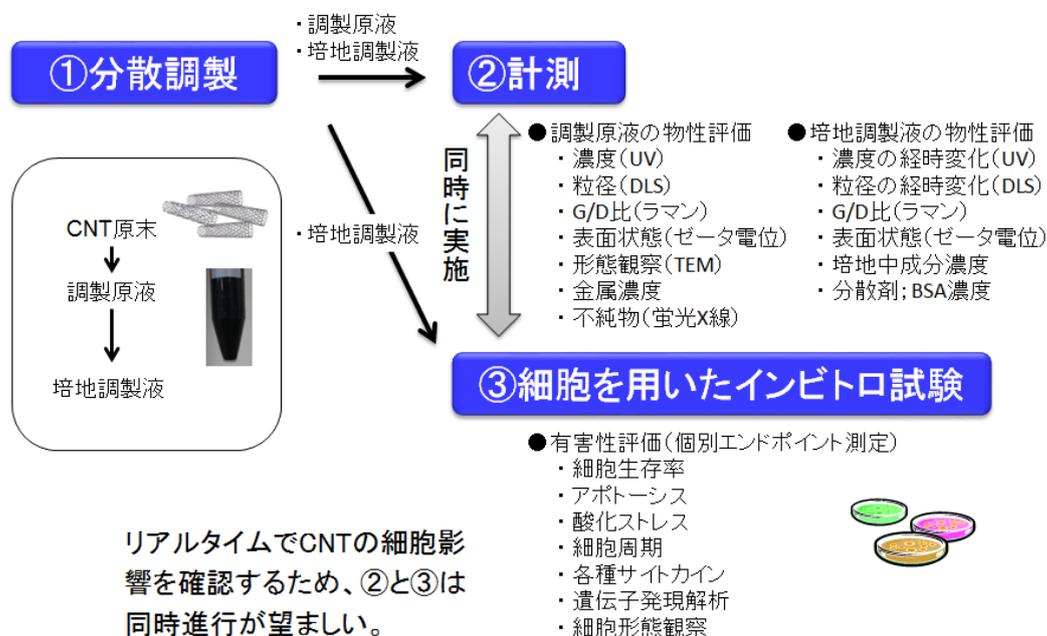


図 2.1.1.1-26 安全性試験手順書の概要

・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。

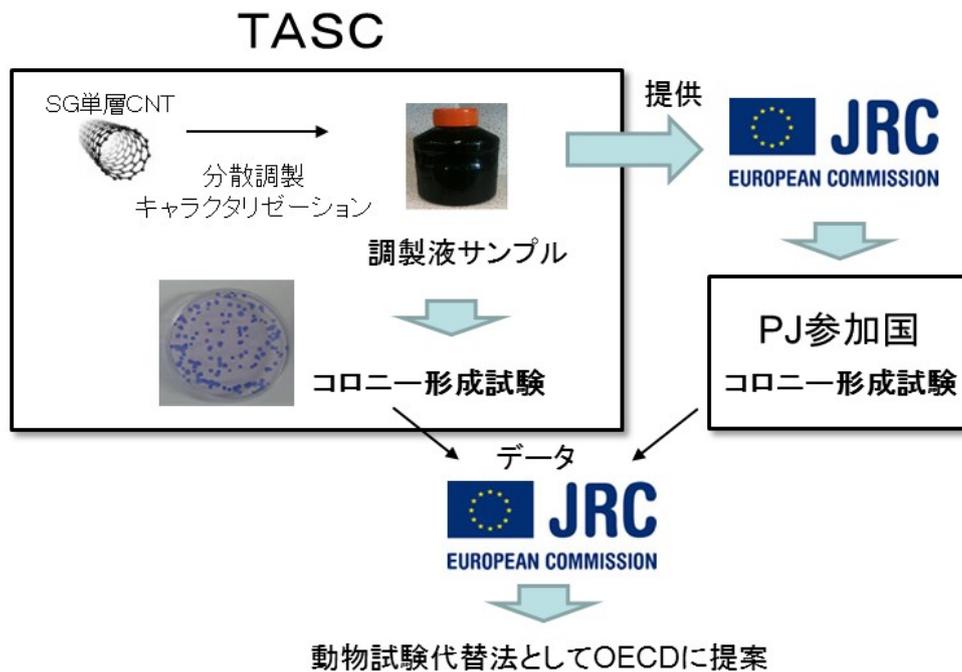


図 2.1.1.1-27 コロニー形成試験による試験所間比較

・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。

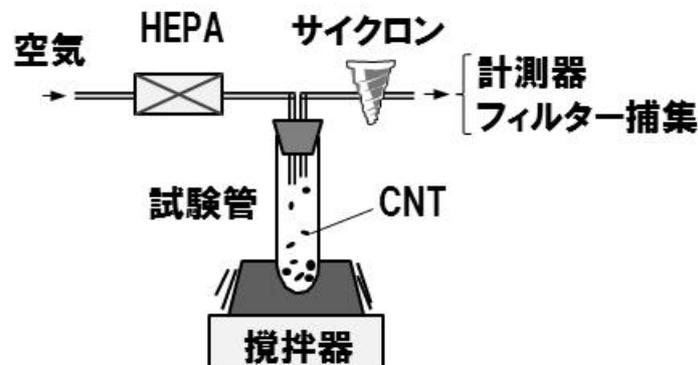


図 2.1.1.2-1 計測法の簡便な評価試験系の開発

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

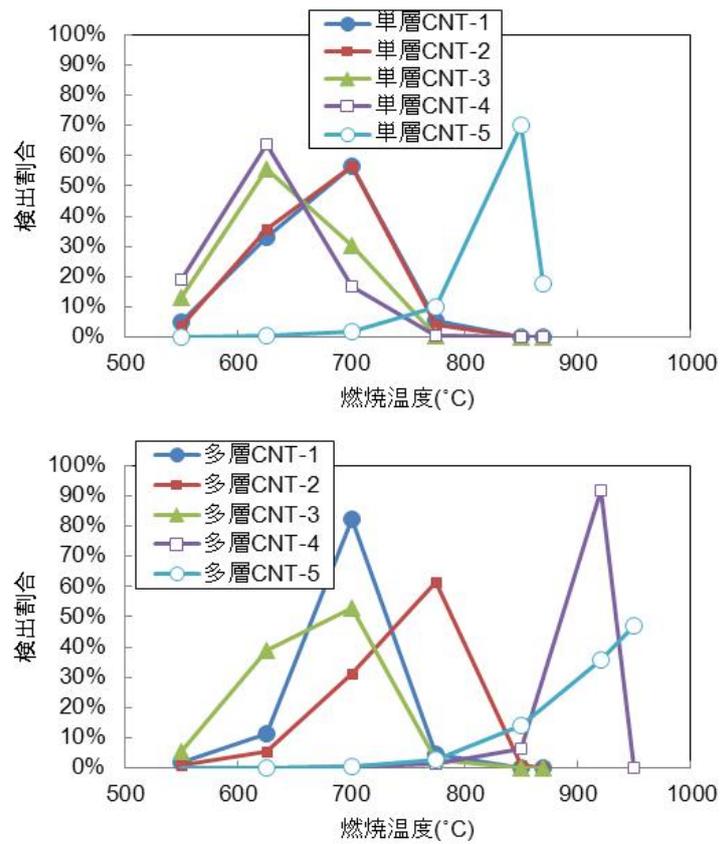


図 2.1.1.2-2 元素状炭素(CNT)の燃焼温度別の検出割合
CNTの詳細については、表 2.1.1.2-2 を参照

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。

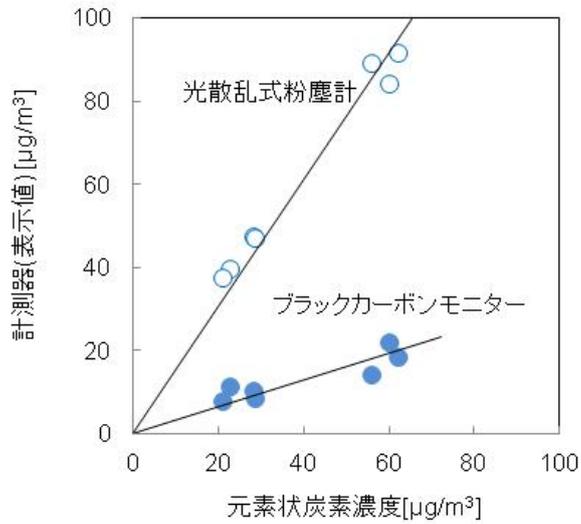


図2.1.1.2-3 小型・簡便な計測装置の飛散CNTに対する応答（SG単層CNT）
 (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)

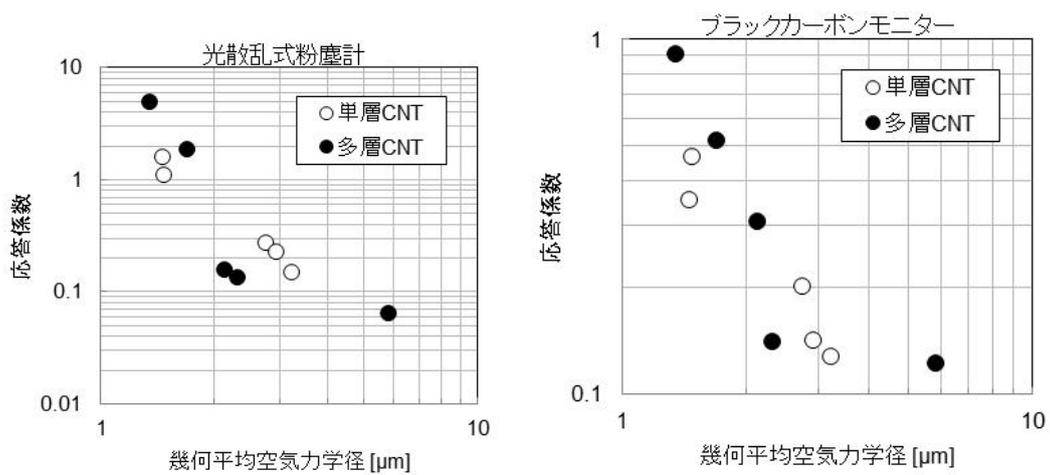


図2.1.1.2-4 飛散CNTの凝集サイズと応答係数の関係
 (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)

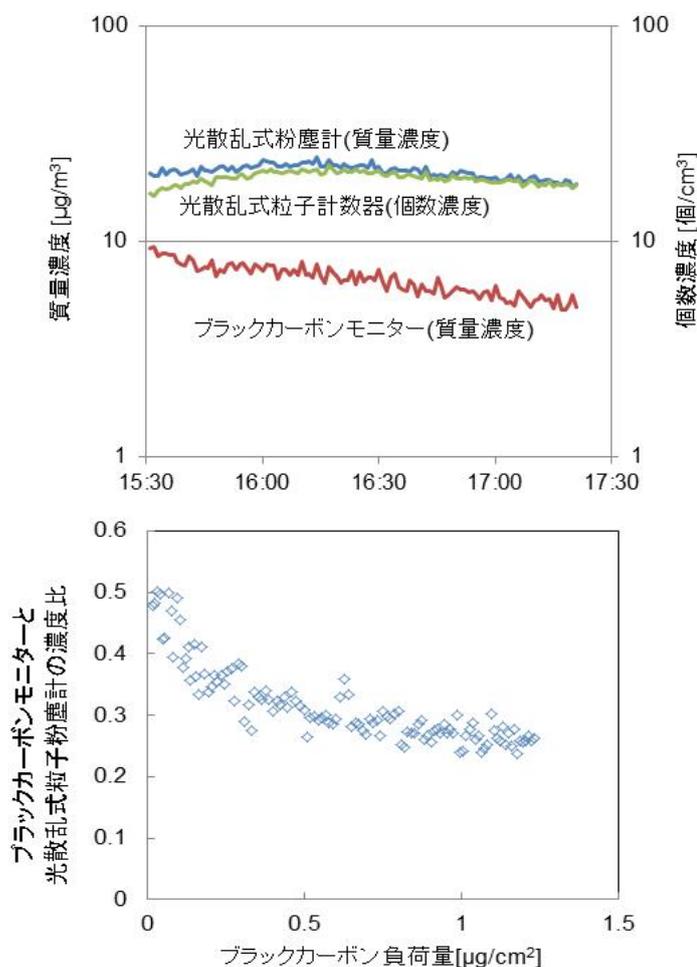


図2.1.1.2-5 飛散CNTの計測値の時間変化の例 (HiPco単層CNT)
 (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Resesearch 15, 2033, 2013)
 ブラックカーボンモニターの応答は、時間(粒子負荷量)とともに低下。

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 \pm 標準偏差 ($n=4-7$)。A T N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A T N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。

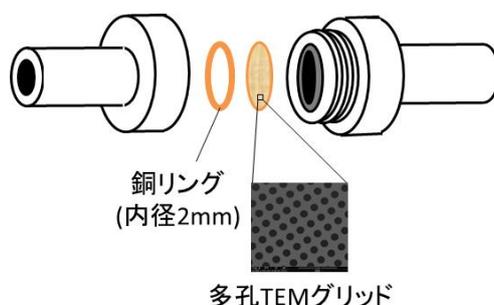


図 2.1.1.2-6 多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッドによるエアロゾル粒子捕集

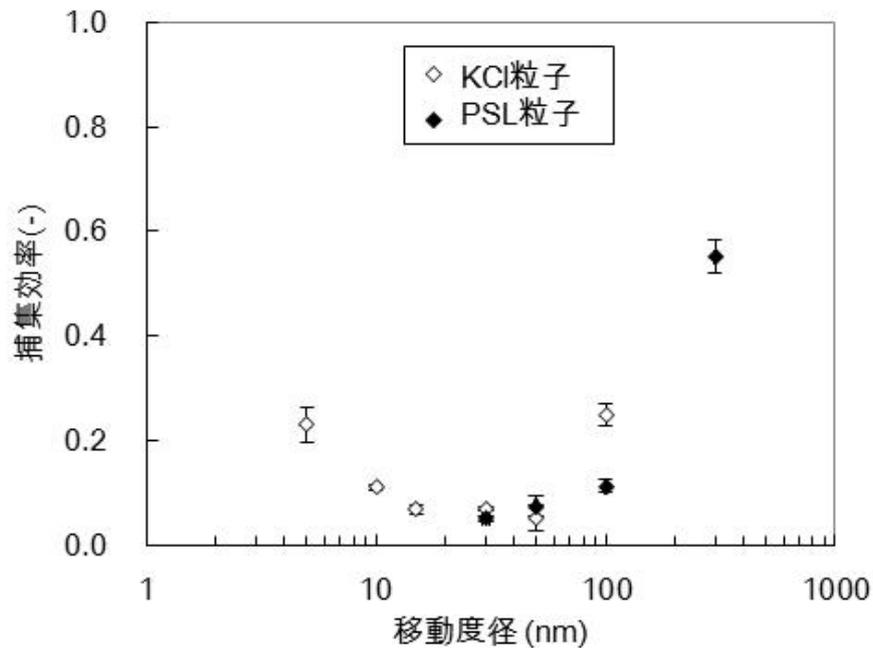


図2.1.1.2-7 多孔カーボン支持膜付きのTEMグリッド（孔径 $1.7\mu\text{m}$ ）の粒子捕集効率 (Ogura et al., *Aerosol Science and Technology* 48, 758–767, 2014)

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）。

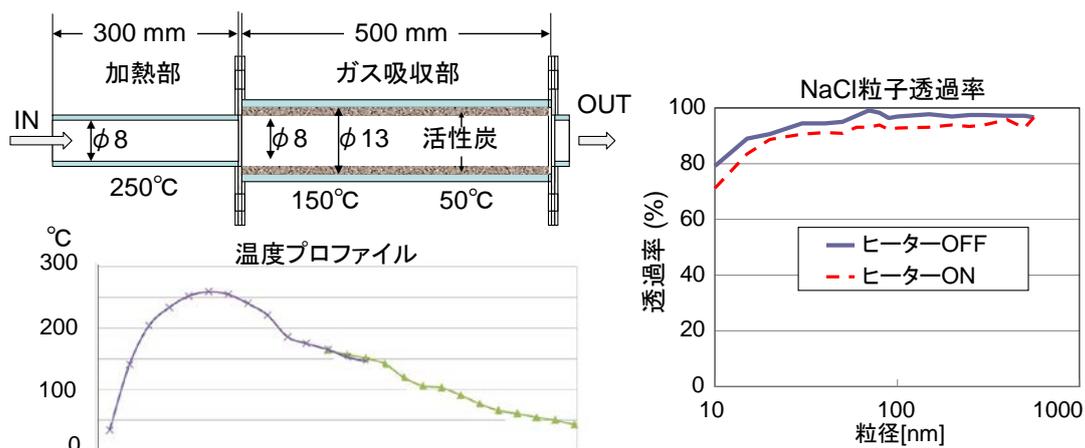


図 2.1.1.2-8 小型サーモデニューダーの作製及び基礎性能評価
(Ogura et al., SENN2012-International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies, 2012)

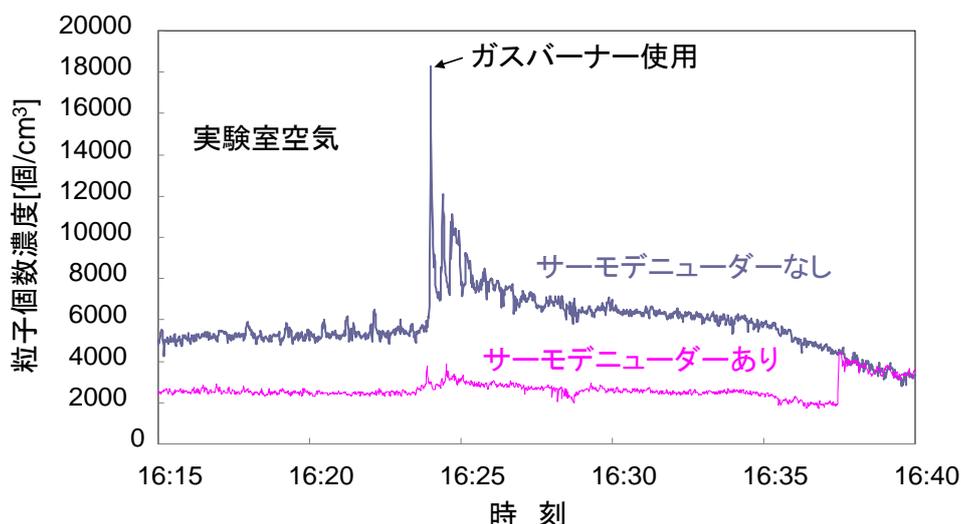


図 2.1.1.2-9 サーモデニューダーによる揮発性バックグラウンド粒子の削減：
サーモデニューダーのある/なしによる凝縮粒子計数器による測定値
(約 10~1000nm の粒子の個数濃度)

(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)

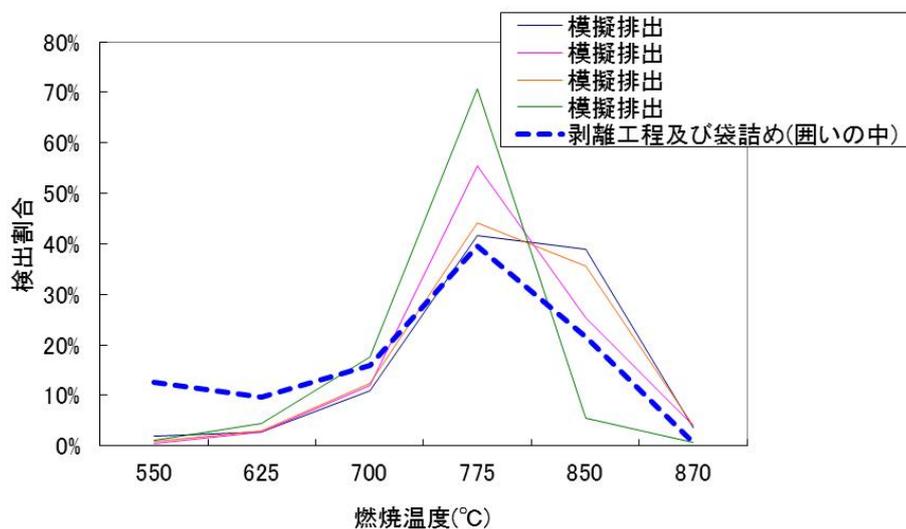


図 2.1.1.2-10 元素状炭素の燃焼温度別の検出割合：

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(困いの中)」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(困いの中)」については、ブランクを差し引いた値。

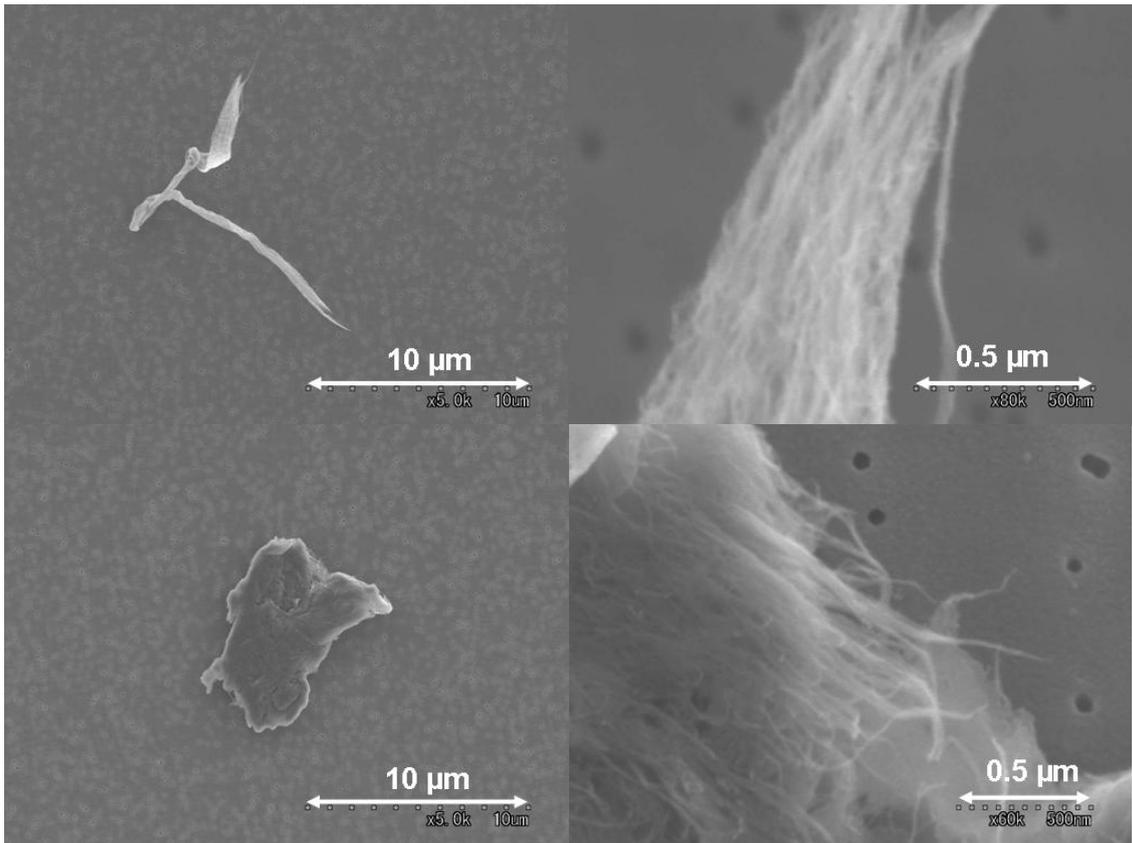


図 2.1.1.2-11 SG単層CNT量産実証プラントにおける剥離工程及び袋詰めの際に囲いの中で捕集した飛散粒子（CNT）のSEM観察写真

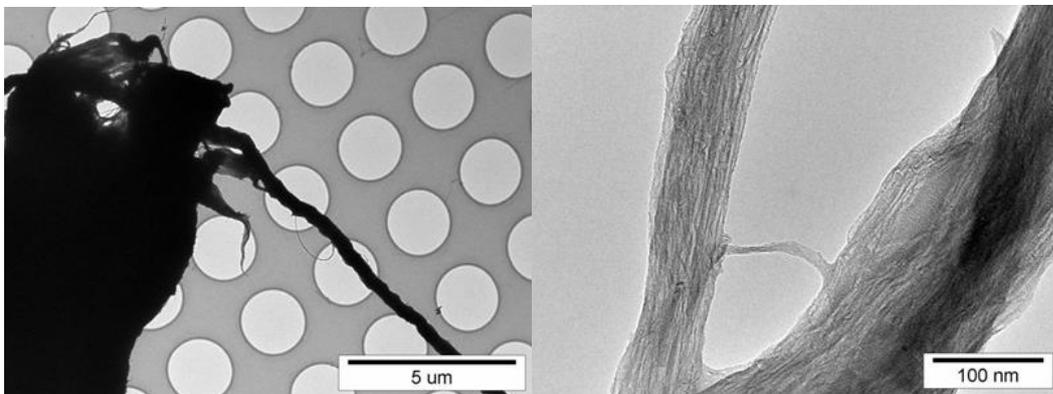


図 2.1.1.2-12 SG単層CNT取扱い施設におけるCNTの小分けの際にヒュームフードの中で捕集した飛散粒子（CNT）のTEM観察写真

（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 Research 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。

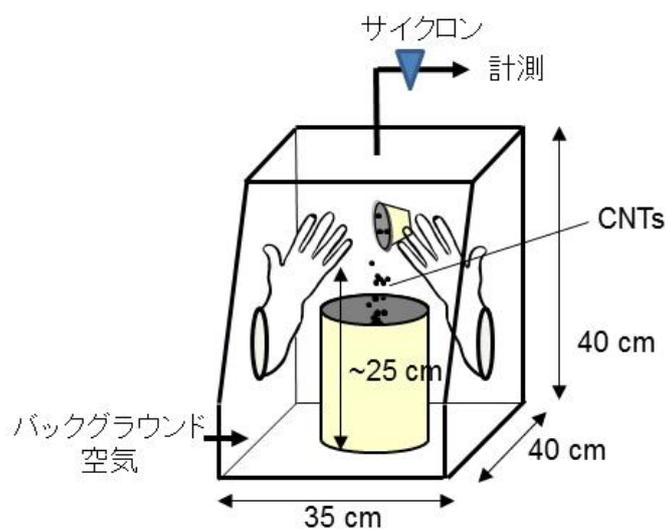


図 2.1.1.2-13 移し変えプロセスの模擬

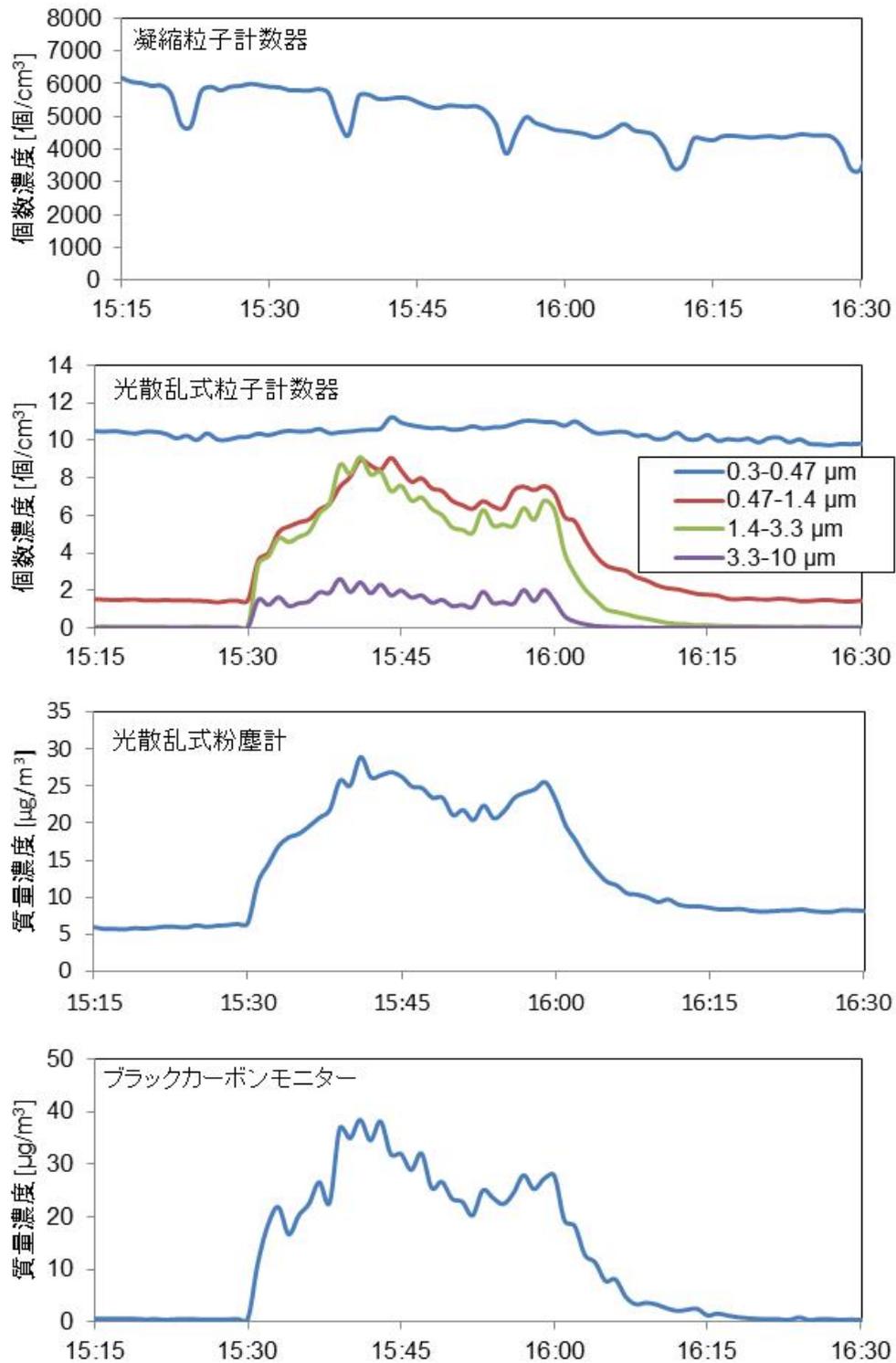


図 2.1.1.2-14 移し変えプロセスの模擬：各装置による計測濃度の時間変化
 (多層CNT-1の例：CNTの詳細については表 2.1.1.2-2 参照)

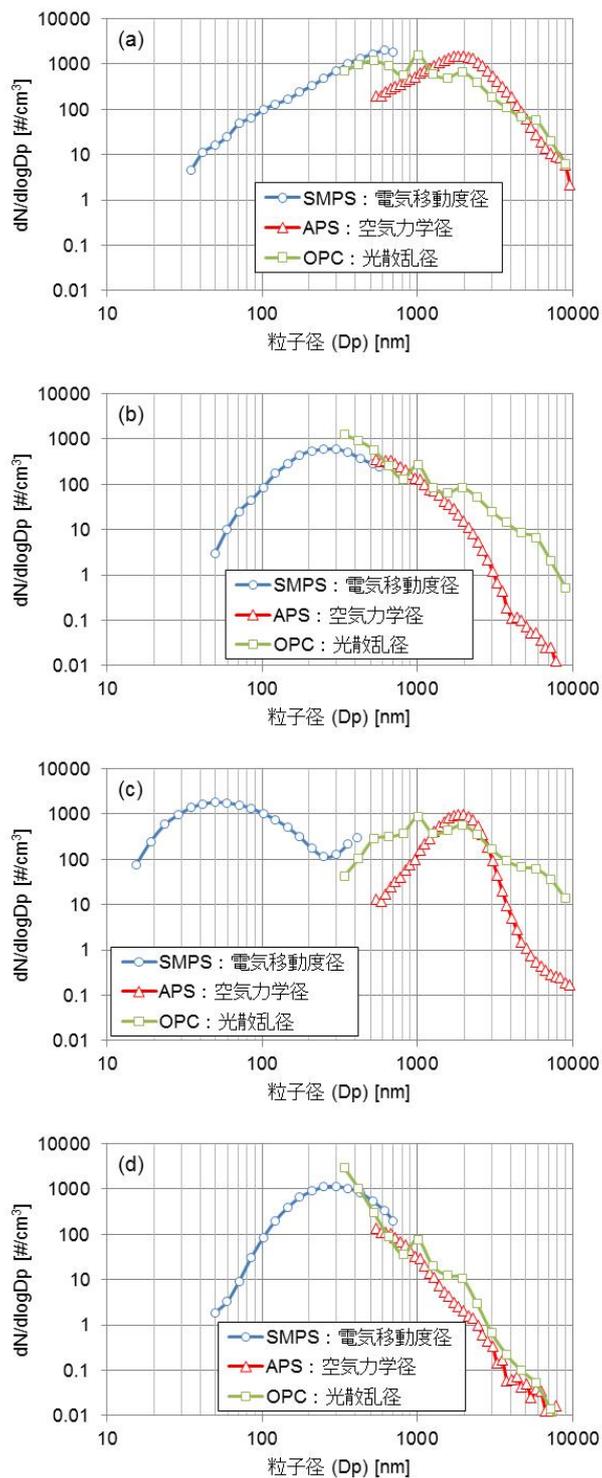


図 2.1.1.2-15 攪拌による飛散性試験：飛散粒子の個数濃度粒径分布 (Hashimoto et al., Journal of Nanoparticle Research 15, 2033, 2013)
 粒子サイズは、それぞれの計測器の測定原理に基づく球形相当の粒径である。
 (a) 単層CNT-2； (b) 単層CNT-3； (c) 多層CNT-3；
 (d) 多層CNT-4 (CNTの詳細については、表 2.1.1.2-2 を参照)。

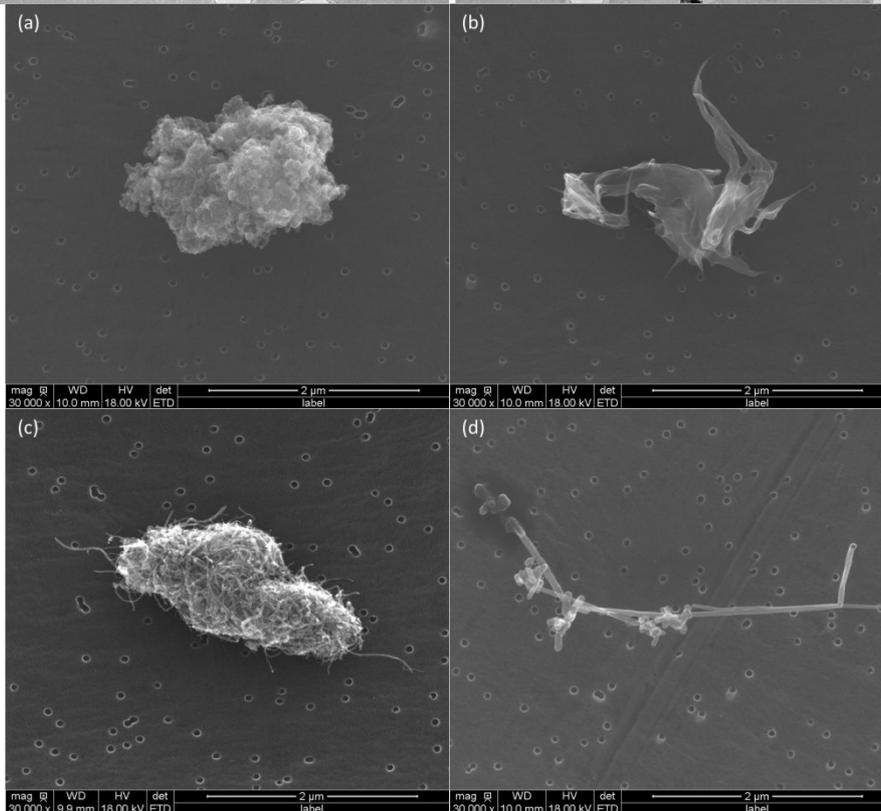
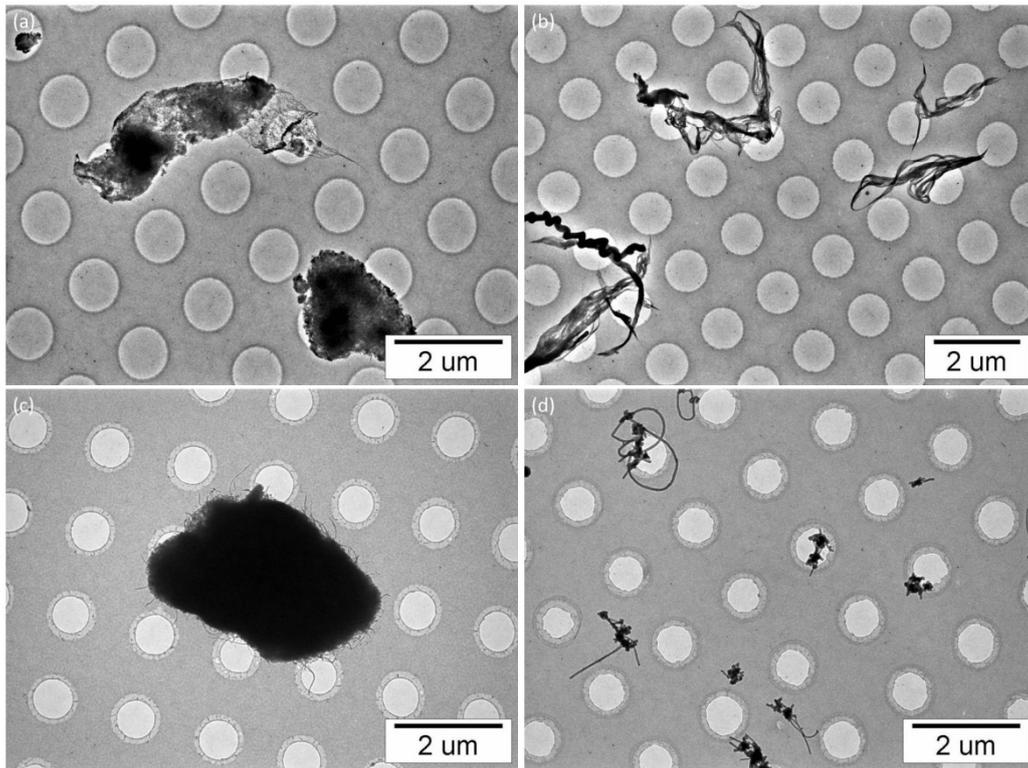


図 2.1.1.2-16 攪拌による飛散性試験：飛散粒子の形態
 (a) 単層CNT-2；(b) 単層CNT-3；(c) 多層CNT-3；
 (d) 多層CNT-4 (CNTの詳細については、表 2.1.1.2-2 を参照)。

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 年度秋期研究発表会, 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」）。

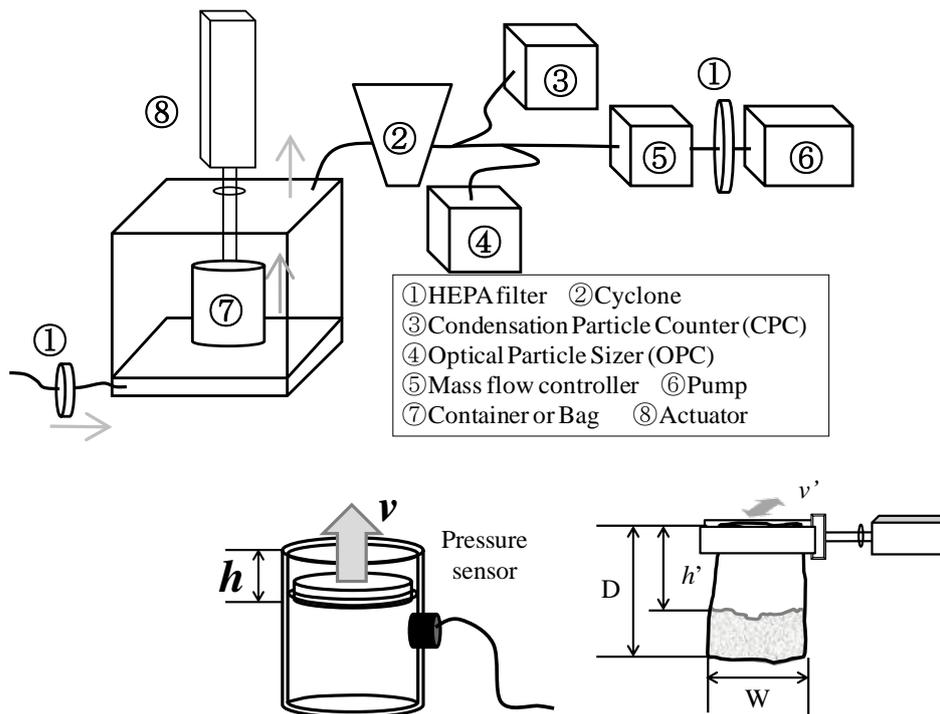


図 2.1.1.2-17 容器及び袋開封に伴う粒子飛散試験の概要
 (Gotoh et al., The 6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH), 2013)

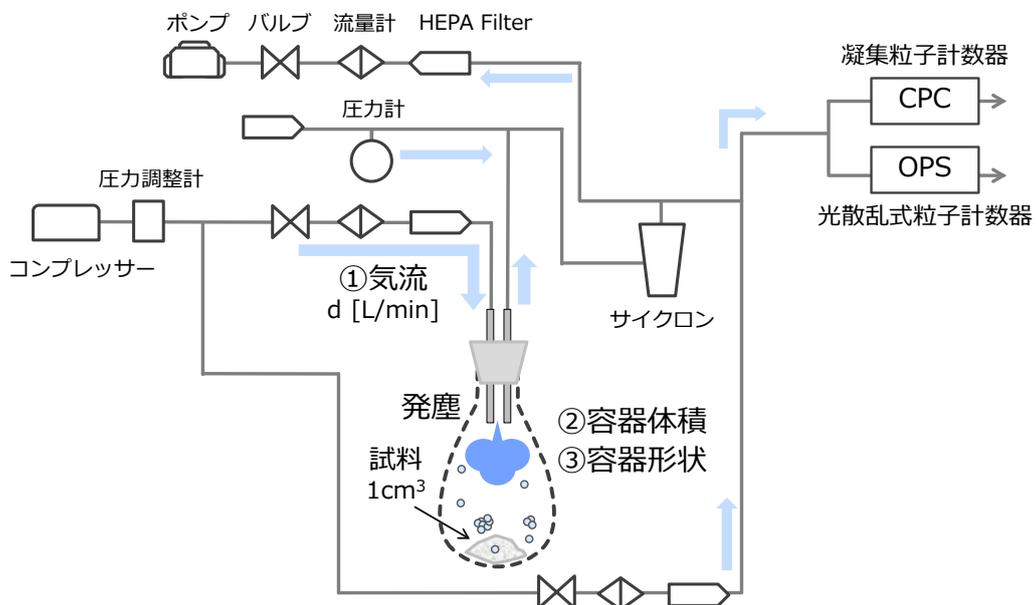


図 2.1.1.2-18 気流吹き付けに伴う粒子飛散試験の概要
 (岡野ら, 粉体工学会 2014 年度秋期研究発表会, 2014)

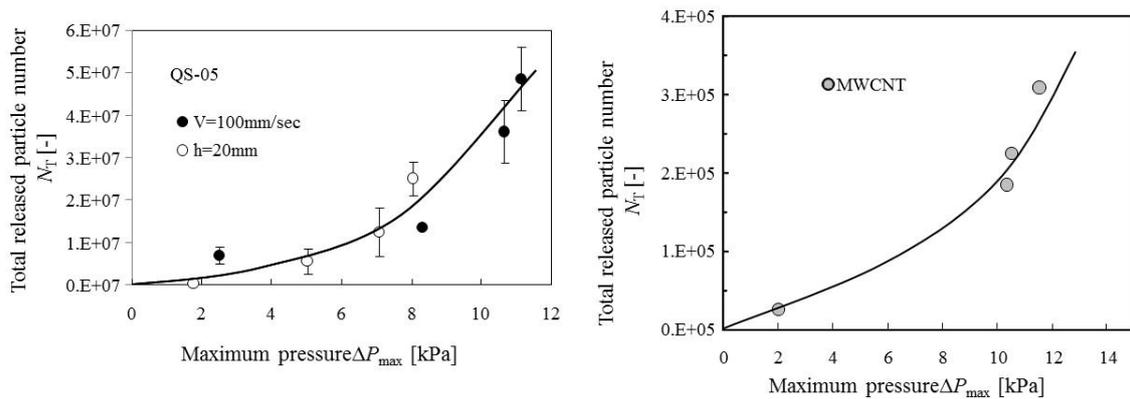


図 2.1.1.2-19 容器開封に伴う最大負圧と粒子飛散量の関係
(左：ナノシリカ、右：多層CNT)

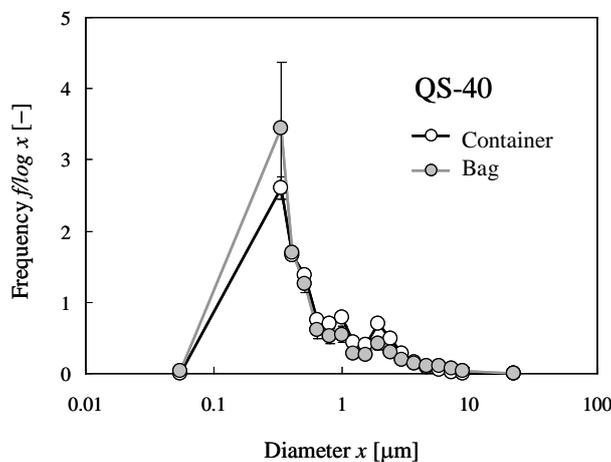


図 2.1.1.2-20 飛散ナノシリカ粒子の粒径分布：円筒容器開封と袋開封の比較

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)。

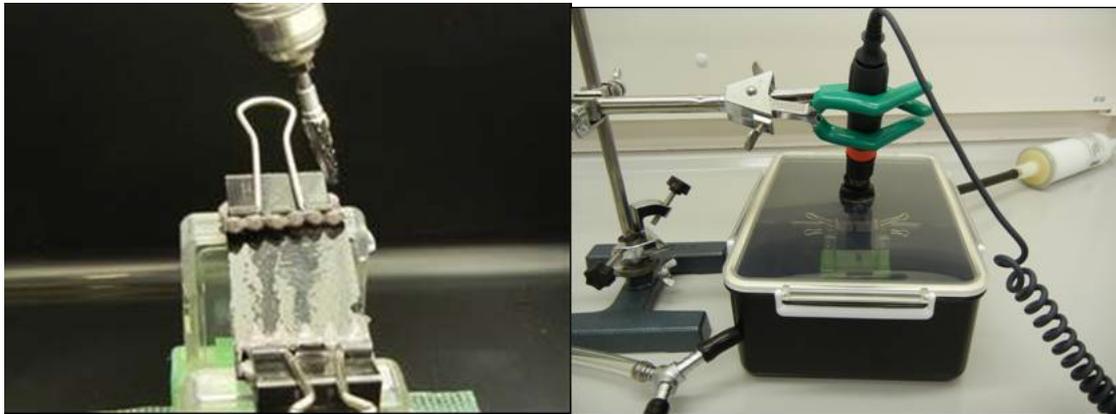


図2. 1. 1. 2-21 CNT 複合材料の切削試験

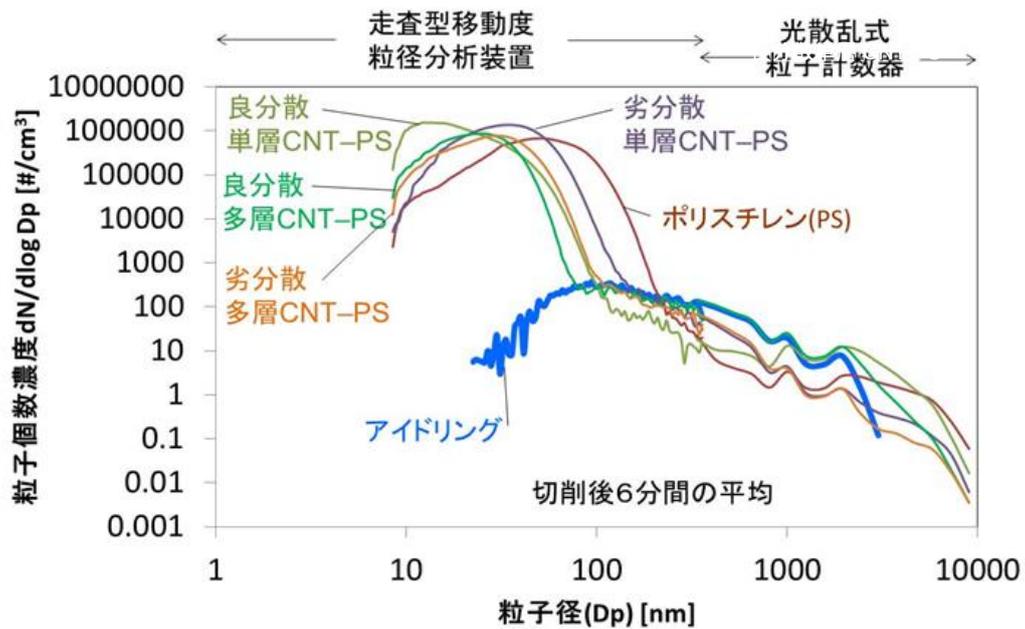


図 2. 1. 1. 2-22 CNT 複合材料の切削時の飛散粒子の粒子径分布
(Ogura et al., Journal of Physics: Conference Series 617, 012028, 2015)

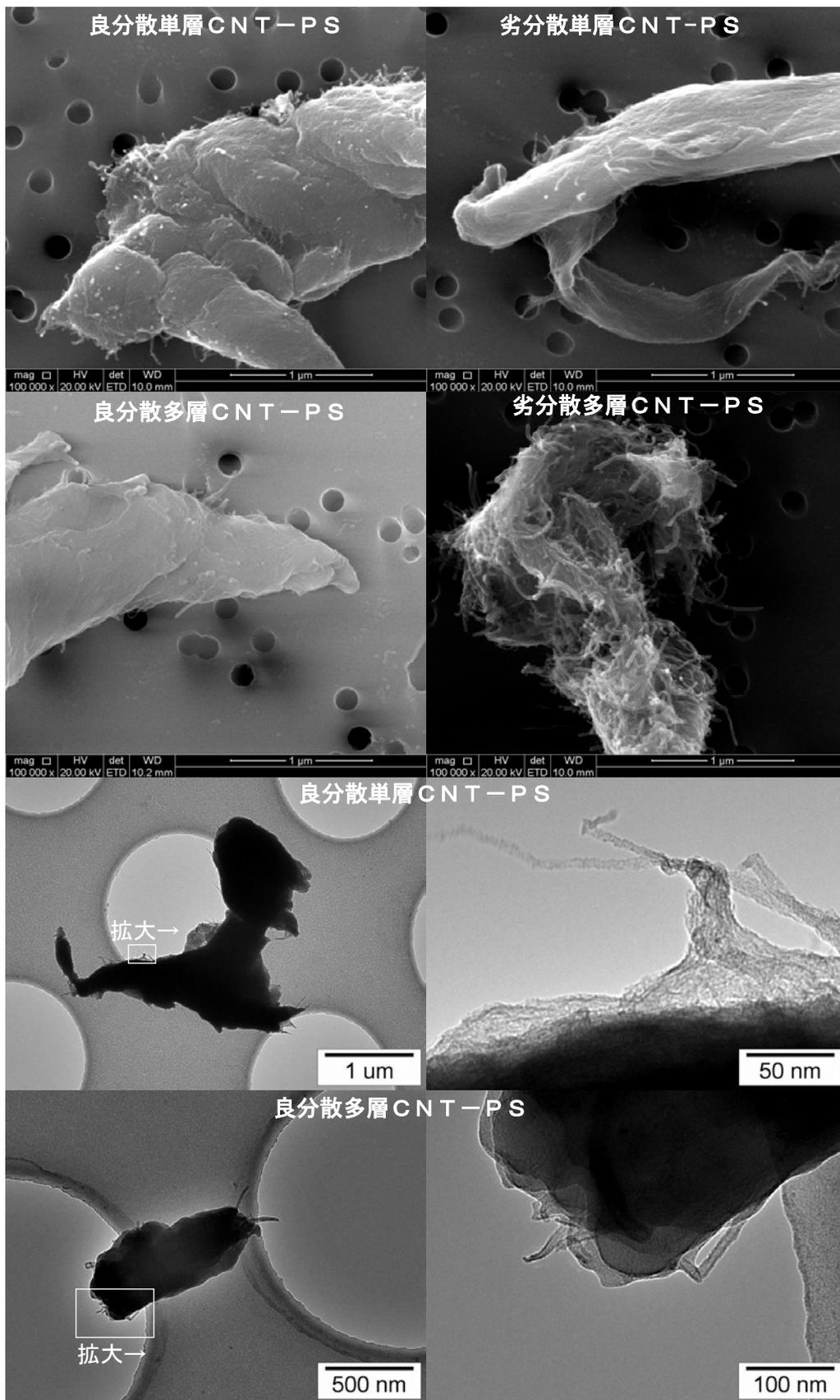


図 2.1.1.2-23 CNT-PS 複合材料の切削時の飛散粒子の形態

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に示すような摩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）。

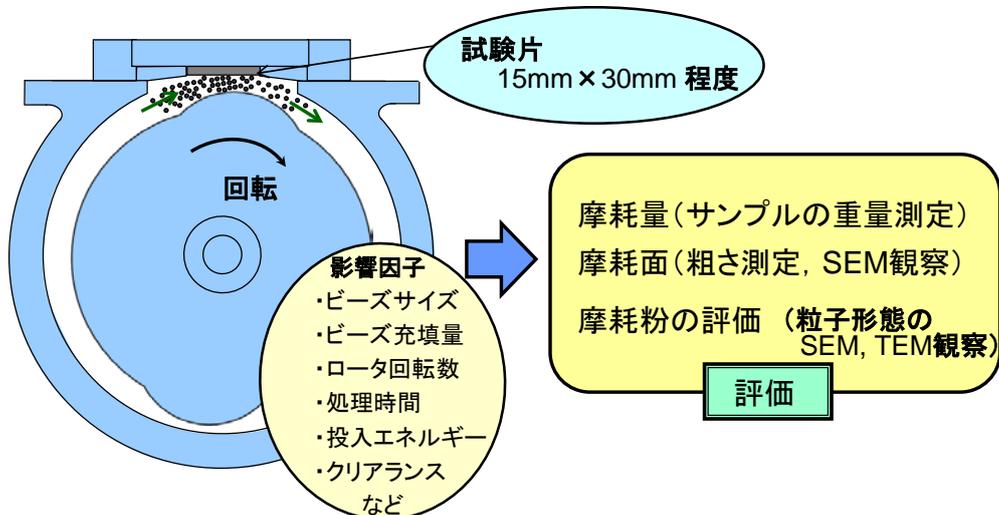


図2.1.1.2-24 CNT複合材料の磨耗試験装置

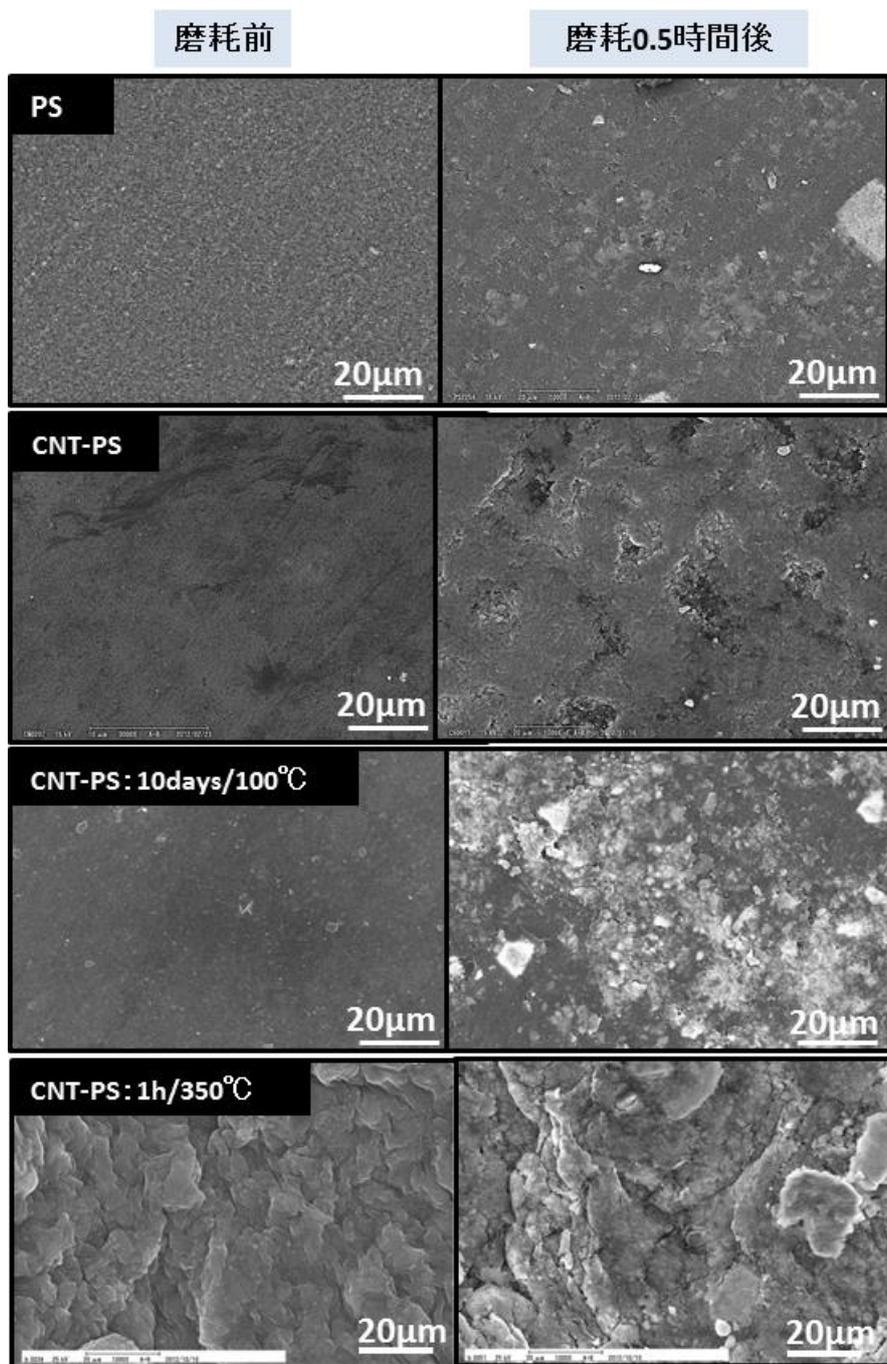


図 2. 1. 1. 2-25 CNT 複合材料の摩耗面の電子顕微鏡写真

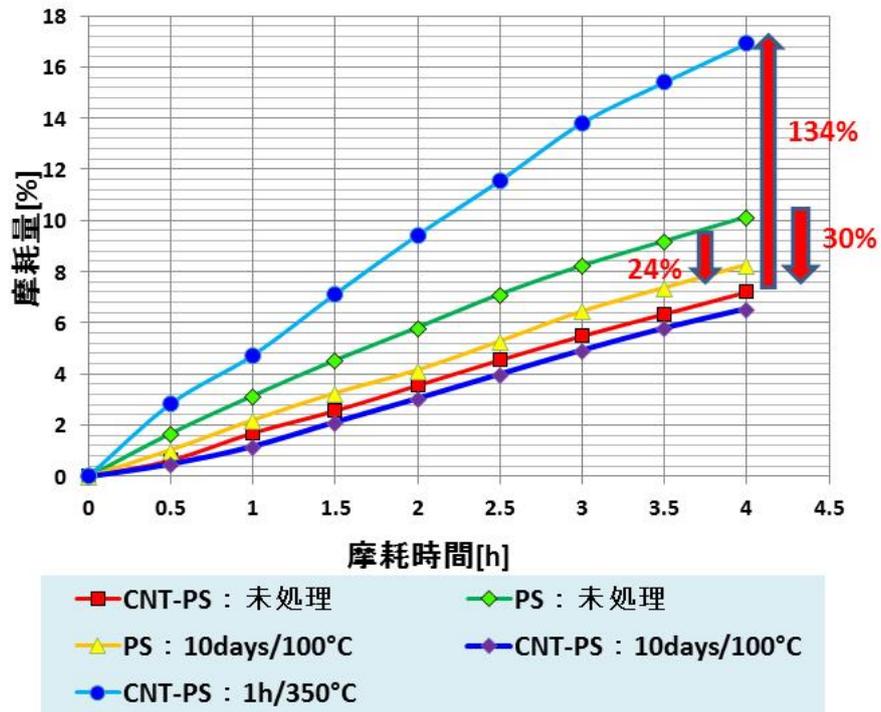


図 2.1.1.2-26 CNT 複合材料の摩耗時間と摩耗量の関係
(Jiang et al., Journal of Occupational & Environmental Hygiene 11, 658-664, 2014)

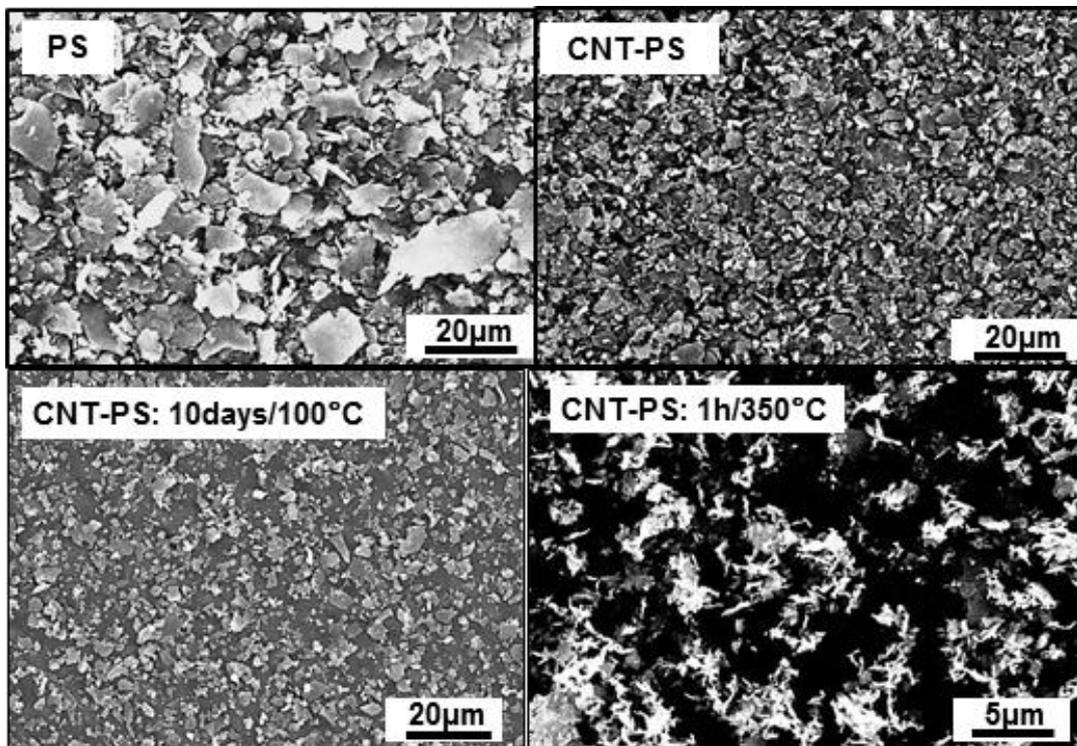


図 2.1.1.2-27 CNT 複合材料の摩耗粉のSEM観察写真

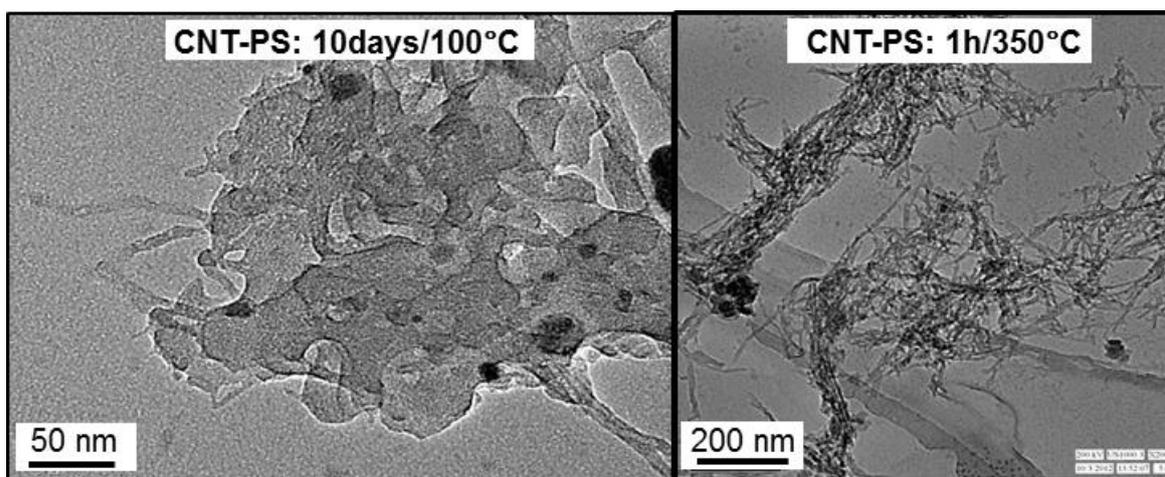


図2.1.1.2-28 CNT複合材料の摩耗粉のTEM観察写真

(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)。

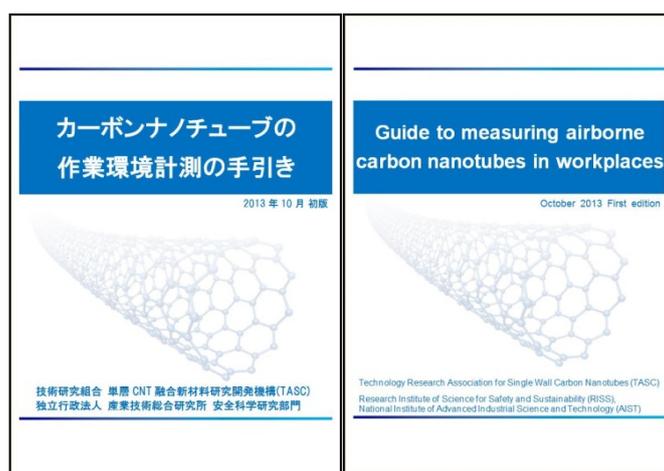


図2.1.1.2-29 カーボンナノチューブの作業環境計測の手引き(日本語版及び英語版)

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

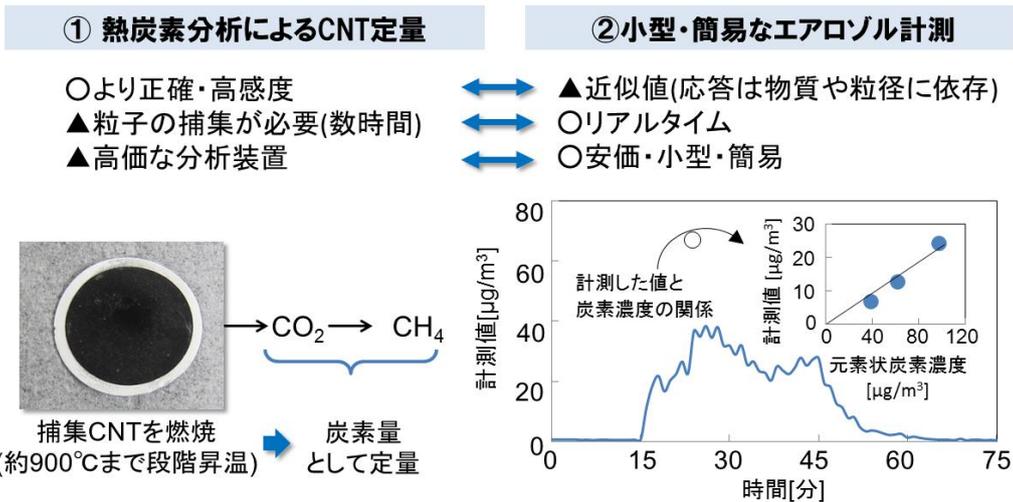


図 2.1.1.2-31 作業環境におけるCNT濃度の現実的な管理方法例

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

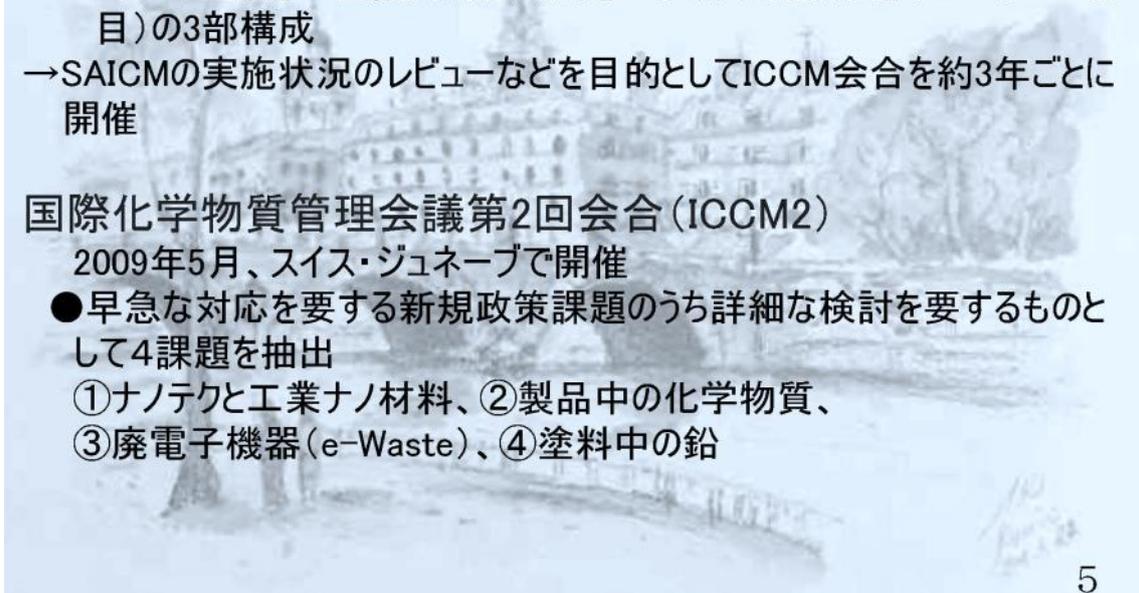
国際化学物質管理会議第2回会合(ICCM2)

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切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・規制的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奨すること、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/40thanniversaryoftheoecdchemicalsprogramme.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
- WTN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(CoCAM)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	2008/10/15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

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判 | 216頁 | ISBN 978-4-542-30119-0



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す。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、国際競争力上の強動力です。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発展することは、最先端科学が産業に活用できることを意味し、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】		
1 社会を支えるナノテクノロジー —ナノ材料の現状と未来、産業の現状	3 ナノテクノロジーの概念と用語	6 ナノの材料規格
1.1 ナノテクノロジーとは	3.1 ナノテクノロジーの概念をめぐって議論	6.1 材料規格作成の概略
1.2 ナノテクノロジーの歴史	3.2 用語標準化はなぜ必要とされたか	6.2 規格化の目的
1.3 ナノテクノロジー産業の現状	3.3 国際標準は規制とどう関わるのか	6.3 ナノ材料の材料規格
1.4 ナノテクノロジーをめぐって国内の動向	4 計測とキャラクタリゼーション	6.4 製造規格
1.5 ナノテクノロジー産業発展のための 課題と展望	4.1 計測技術とナノテクノロジー	6.5 今後の展望
2 国際標準化の動向	4.2 ナノ計測の標準化の動向	7 ナノの表示(ナノラベリング)
2.1 標準化の必要性	4.3 日本における標準化活動と国際標準化	7.1 ナノラベリングの概略
2.2 標準化の概略	4.4 今後の展望	7.2 標準化の動向
2.3 国際標準化の意義	5 環境・健康・安全	7.3 標準化の現状(2012年12月現在)
2.4 国際標準化の将来とビジネスへの活用	5.1 ナノ材料の安全性と標準化	7.4 今後の展望
	5.2 ISOにおける国際標準化	8 安全性に関する規制の動向
	5.3 標準化の動向	8.1 ナノテクノロジーへの規制と動向
		8.2 ナノ材料に関する規制の概略
		8.3 世界的な化学物質管理の枠組みの中で

一般社団法人

日本規格協会

 出版事業部 TEL 03(3583)8002 FAX 03(3583)0462
 JSA web store (<http://www.webstore.jisa.or.jp>) では24時間ご注文を受け付けております。

★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

(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。

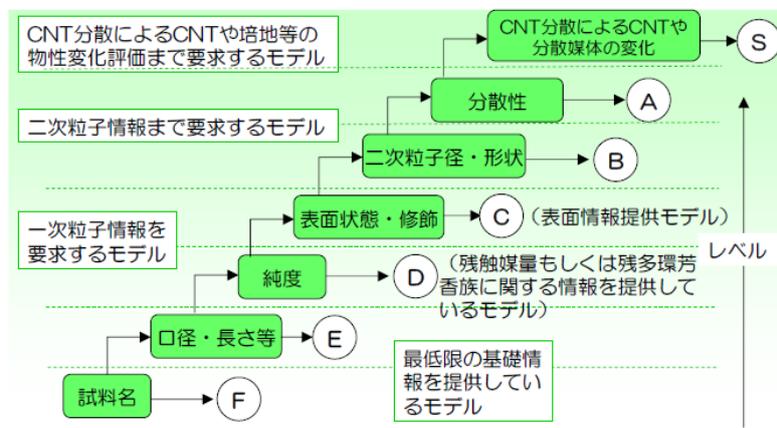


図 2.1.2-1 物性情報に基づく炭素系ナノ物質関連文献のランク分け基準

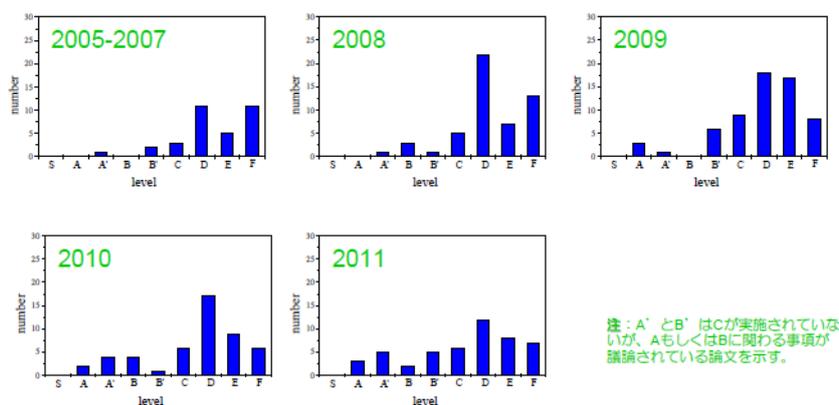


図 2.1.2-2 ランク分けされた文献数の発表年ごとの比較

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。

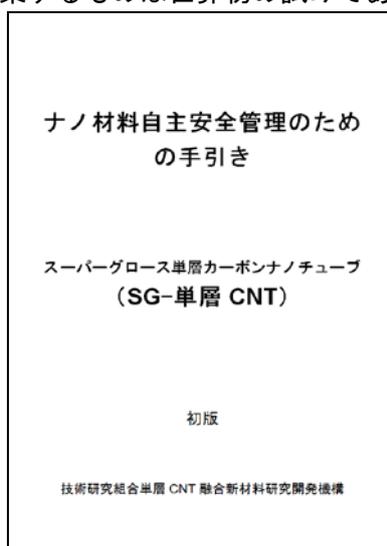


図2.1.2-4 ケーススタディ報告書

「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。

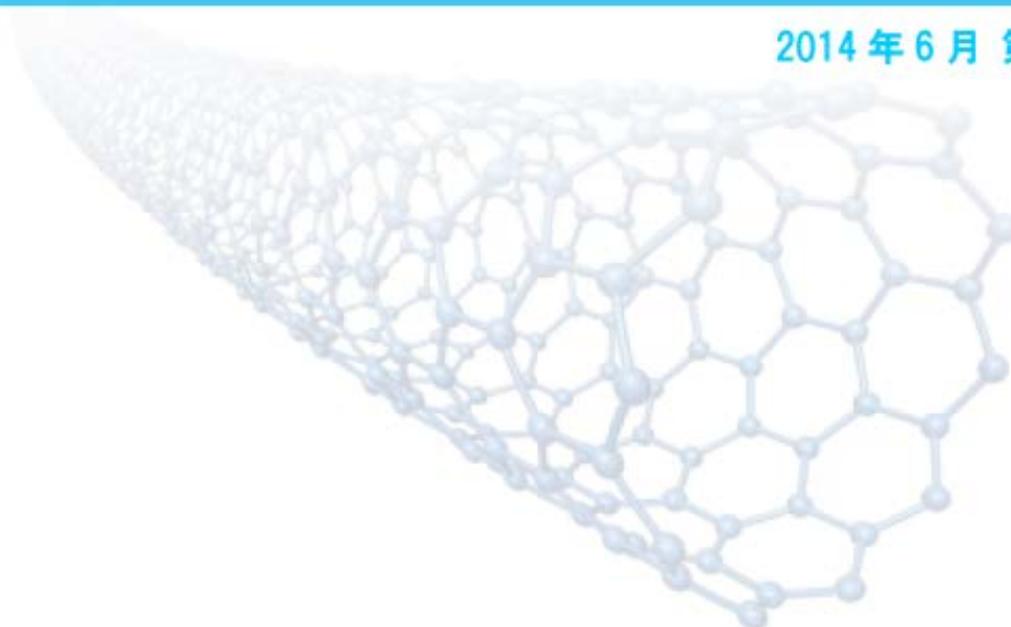
同書は本事業における重要な成果物と位置付けられるので、以降に第二版を転載する：

配布 No. S2ー

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（焼却温度 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 10mg/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（ 10mg/L 、72時間暴露）、ミジンコで36.6%の繁殖阻害（ 1mg/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。

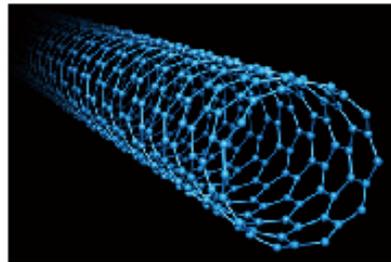


図1 本材料の分子構造モデル図

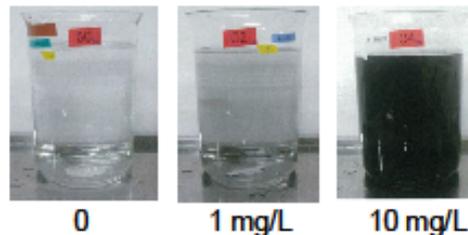


図2 生態毒性試験に用いた試験調製液の一例（分散剤として 100 mg/L Tween80 を使用）

(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^{6,7)}。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⁸⁾。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。

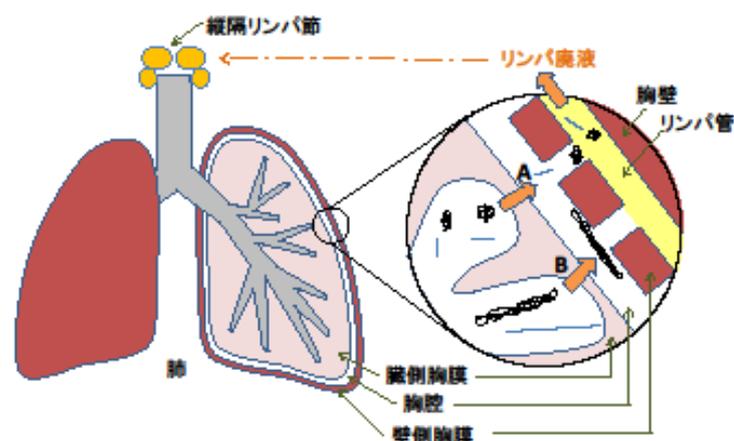


図3 胸腔に移行した繊維状物質の推定排出経路⁵⁾

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、それぞれの場面に適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。

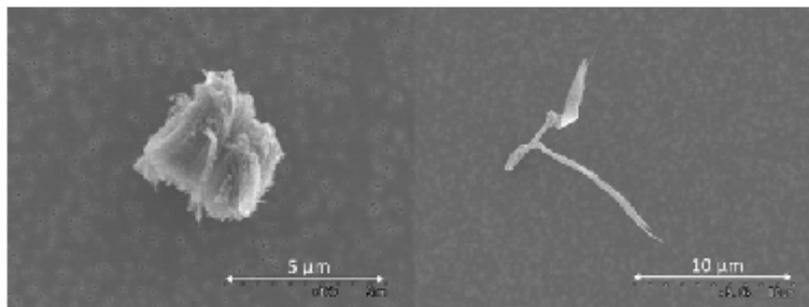


図4 空気中に飛散した本材料の形態

(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 _{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	投与方法	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；肺胞および間質マクロファージ集積、炎症細胞浸潤 (3 ヶ月まで、0.2, 2.0 mg/kg 投与群)、肺胞マクロファージ泡沫化、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；肺胞マクロファージ集積、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)、肺胞マクロファージ泡沫化、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；肺胞マクロファージ集積、肺胞上皮・細気管支上皮肥厚 (0.04 mg/kg 投与群)、肺胞マクロファージ集積、泡沫化マクロファージ出現、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；マクロ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⁹⁾。また、彼らが同材料を SD 系雌雄ラットに 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 vitro* 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(A_{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。

$$\begin{aligned} \text{OEL}_H &= \text{NOAEL}_R \times \frac{1}{\text{AF}_{\text{retained dose}}} \\ \text{AF}_{\text{retained dose}} &= \text{AF}_{\text{deposited dose}} \times \frac{\text{AF}_{\text{kinetics}}}{\text{AF}_{\text{AM-volume}}} \\ &= \left(\frac{Q_H}{Q_R} \times \frac{\text{DF}_H}{\text{DF}_R} \right) \times \frac{\text{AF}_{\text{kinetics}}}{\frac{\text{AM}_{\text{vol,H}}}{\text{AM}_{\text{vol,R}}}} \\ &= \left(\frac{0.14 \text{ m}^3/\text{day/kg}}{0.29 \text{ m}^3/\text{day/kg}} \times \frac{0.118}{0.057} \right) \times \frac{10}{\frac{5 \times 10^{11}}{8.7 \times 10^{10}}} \\ &\cong 1 \times \frac{10}{5.7} \cong 2 \end{aligned}$$

$$\text{OEL}_H = 0.1 \times \frac{1}{2} = 0.05 \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

- 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,R}=8.7×10¹⁰、AM_{vol,H}=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⁾。

肺の内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、一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年程度の重 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気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程度のアερο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

前項で紹介したアεροゾル計測器を用いた気中濃度計測は、アερο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、アερο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、フィルタ等でアερο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。アερο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⁴⁹。

（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・酸化させる。加熱により蒸発・酸化した炭素成分は、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 880 nm 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⁾。

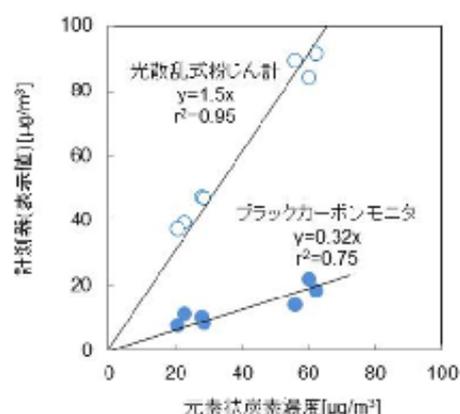


図5 エアロゾル計測装置の飛散した本材料に対する応答⁴⁷⁾

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 100 cm³ (約 1.3 g) を、ステンレス製容器(小)に入れ、約 30 cm 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。

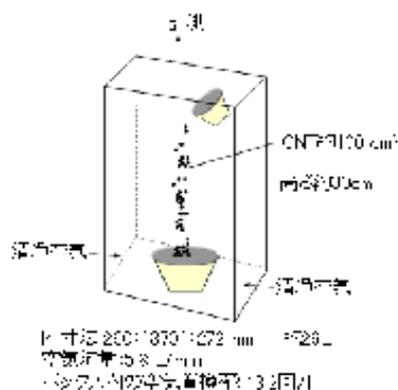


図 6 移し替えの模擬操作による飛散試験の概要⁴⁹⁾

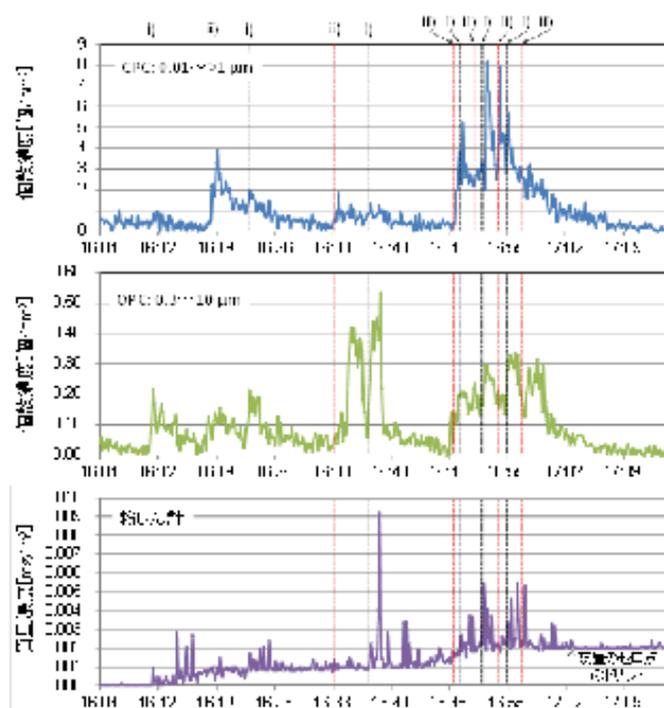


図 7 本材料の移し替えの模擬操作時の飛散粒子濃度変化（10 秒平均値）⁴⁹⁾
CPC や OPC の粒子サイズは、厳密なものではなく、およその球形相当のサイズである

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)。

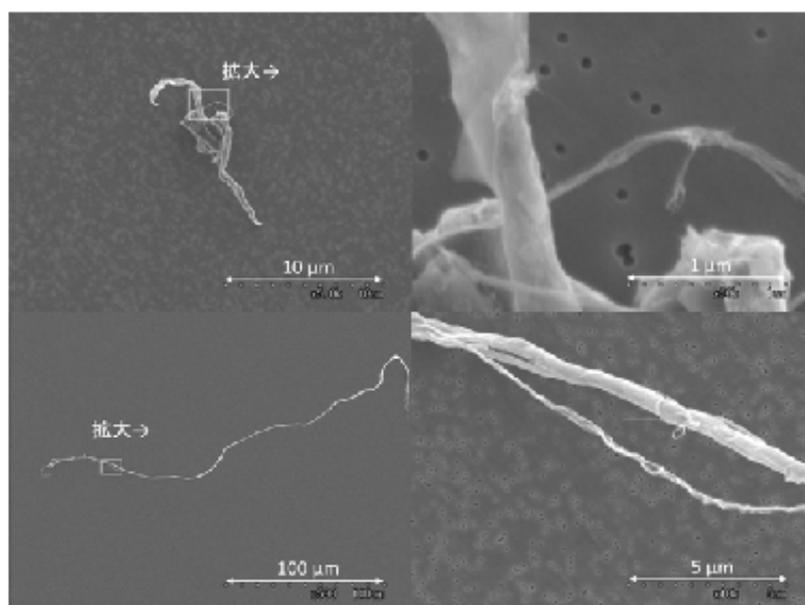


図8 移し替えの模擬操作時に飛散した本材料の形態 (SEM像)

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。

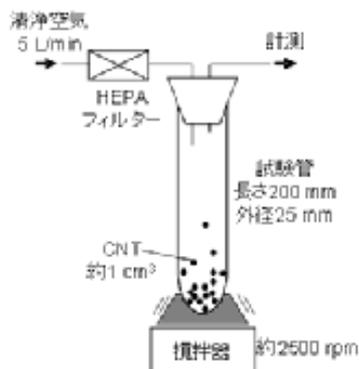


図9 攪拌・吹き込みによる飛散試験の概要⁴⁸⁾

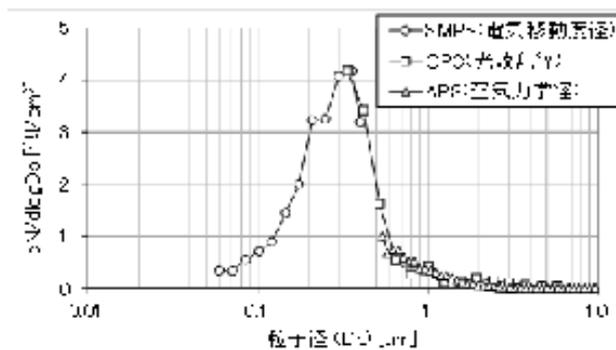


図10 本材料の攪拌・吹き込みにより飛散した粒子の個数濃度粒径分布⁴⁸⁾

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。

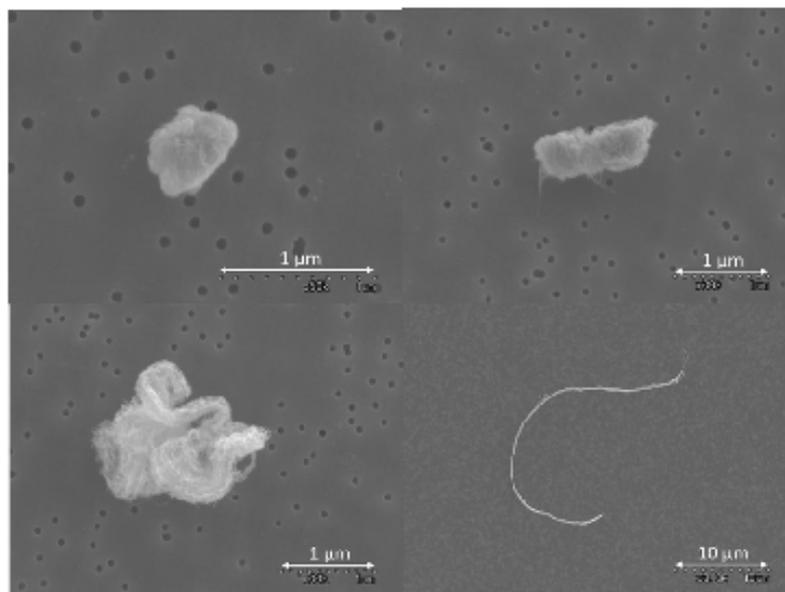


図11 攪拌・吹き込みにより飛散した本材料の形態

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。

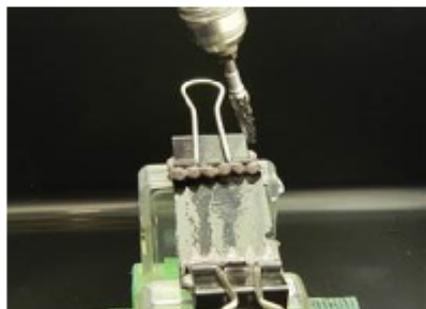


図12 CNT複合材料の切削試験⁴⁹⁾

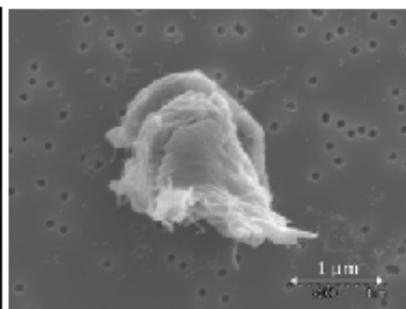


図13 CNT複合材料の切削試験で飛散した粒子(SEM像)

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御係数 (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 (半面形)		
	取替え式 (全面形)		
電動ファン付 呼吸用保護具	半面形	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	半面形	10
		全面形	50
	一定流量形デマンド形	半面形	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
		半面形	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	半面形	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御係数

^{b)} : ろ過式 (防じんマスクや電動ファン付き呼吸保護具) の防御係数は、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) に接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司に依頼する。 ・CNT を空気中に放出させない、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溼らせたもので拭き取る方法で行う (乾いた状態での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・化学的性質 (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・化学的性質が異なるならば、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」)⁵²⁾ 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使用される加熱・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、空気中に飛散する 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、現実的な気中 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。

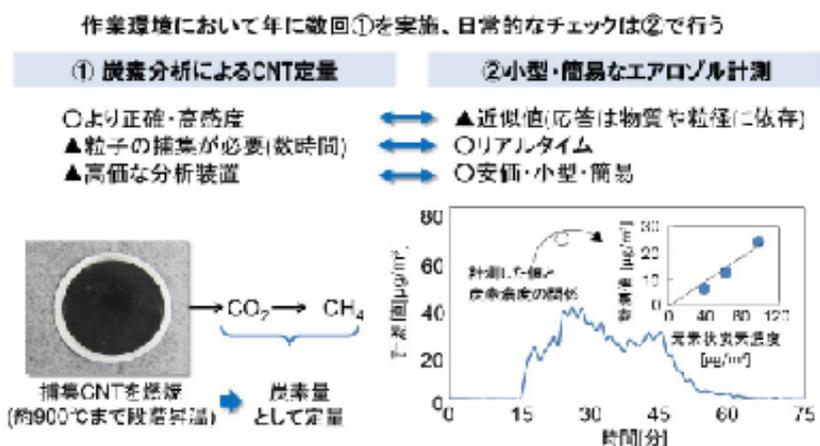


図 15 作業環境における CNT 濃度の現実的な管理方法
(作業環境計測手引き⁴⁶⁾より、図 2 を抜粋)

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細管上皮細胞由来 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.Fibres.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, Senizawa 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) Pietrousti 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, Kimugasa 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, Luizi 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/enhres-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ー
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) 上清画分
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</p> <p>本書について1</p> <p>目次2</p> <p>I. 総論（概要）4</p> <p>1. 序論：ナノ材料の安全性に関する見解4</p> <p>2. 有害性4</p> <p>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</p> <p>1. 基本的情報9</p> <p>(1) 製造方法、特長および用途9</p> <p>(2) 一般情報9</p> <p>(3) 物理化学的性状10</p> <p>(4) 法規制、ガイドライン等10</p> <p>2. 有害性情報11</p> <p>(1) 環境中運命11</p> <p>A. 大気中での安定性11</p> <p>B. 水中での安定性11</p> <p>a) 非生物的分解性11</p> <p>b) 生分解性11</p> <p>c) 生物濃縮性11</p> <p>(2) 環境中の生物への影響12</p> <p>A. 水生生物に対する影響12</p> <p>a) 藻類に対する毒性12</p> <p>b) 無脊椎動物に対する毒性12</p> <p>c) 魚類に対する毒性12</p> <p>B. 土壌微生物に対する影響13</p> <p>C. 下水処理場活性汚泥に対する影響13</p> <p>(3) ヒト健康への影響14</p> <p>A. 体内運命（体内動態）14</p> <p>B. 疫学調査および事例14</p> <p>C. 実験動物に対する毒性14</p> <p>a) 呼吸器系に対する毒性14</p> <p>b) 経口投与後の毒性16</p> <p>c) 刺激性および腐食性16</p> <p>d) 感作性16</p> <p>a) 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</p> <p>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18</p> <p>(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</p> <p>(1) 計測法22</p> <p>A. エアロゾル計測器22</p> <p>B. 排出粒子の同定23</p> <p>C. 許容暴露濃度との比較24</p> <p>D. 対策効果の把握と日常管理25</p> <p>(2) 飛散性25</p> <p>A. 粉体取扱時の飛散性の推定25</p> <p>a) 移し替え25</p> <p>b) 攪拌・吹き込み26</p> <p>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</p> <p>1. 作業環境中許容暴露濃度の設定28</p> <p>2. リスク管理28</p> <p>(1) 作業環境におけるリスクの判定28</p> <p>(2) リスク対策と自主安全管理28</p> <p>3. 国際標準化への対応29</p> <p>(1) 経済協力開発機構（OECD）に対する取り組み30</p> <p>(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</p> <p>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糸の連続巻取り回収(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認し、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 $^{\circ}$ 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。

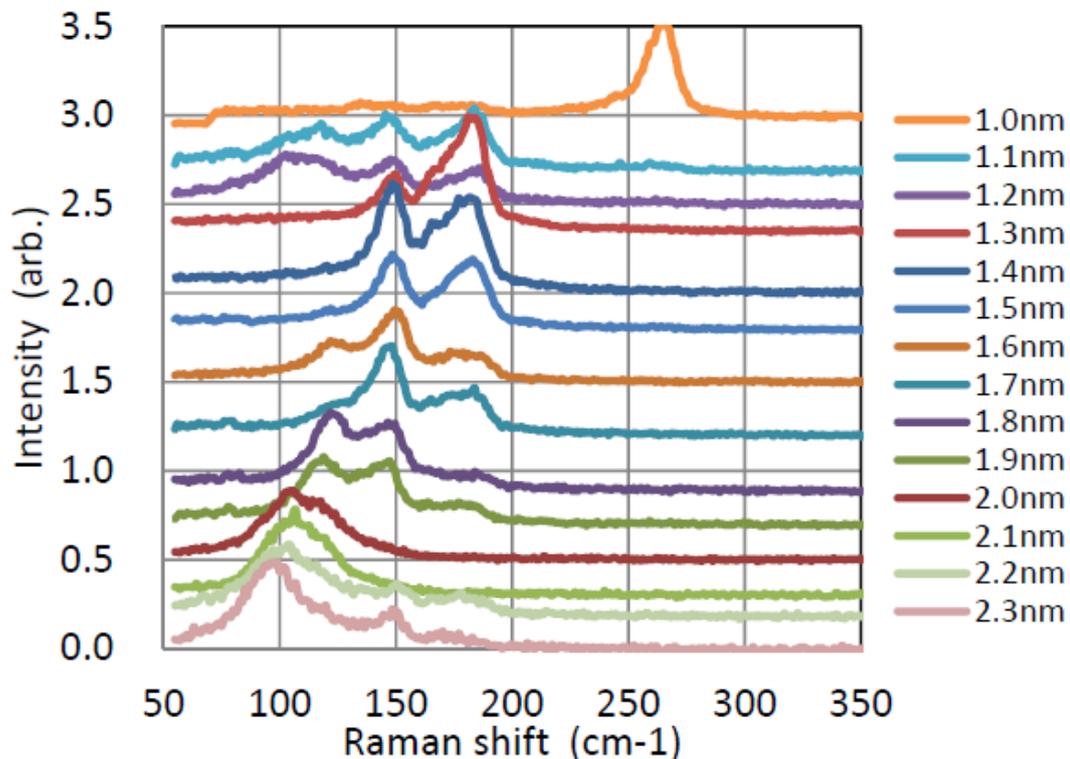


図 2.2.1.1-1 各種単層CNTのラマン分光スペクトルにおけるRBMピーク

e D I P S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。

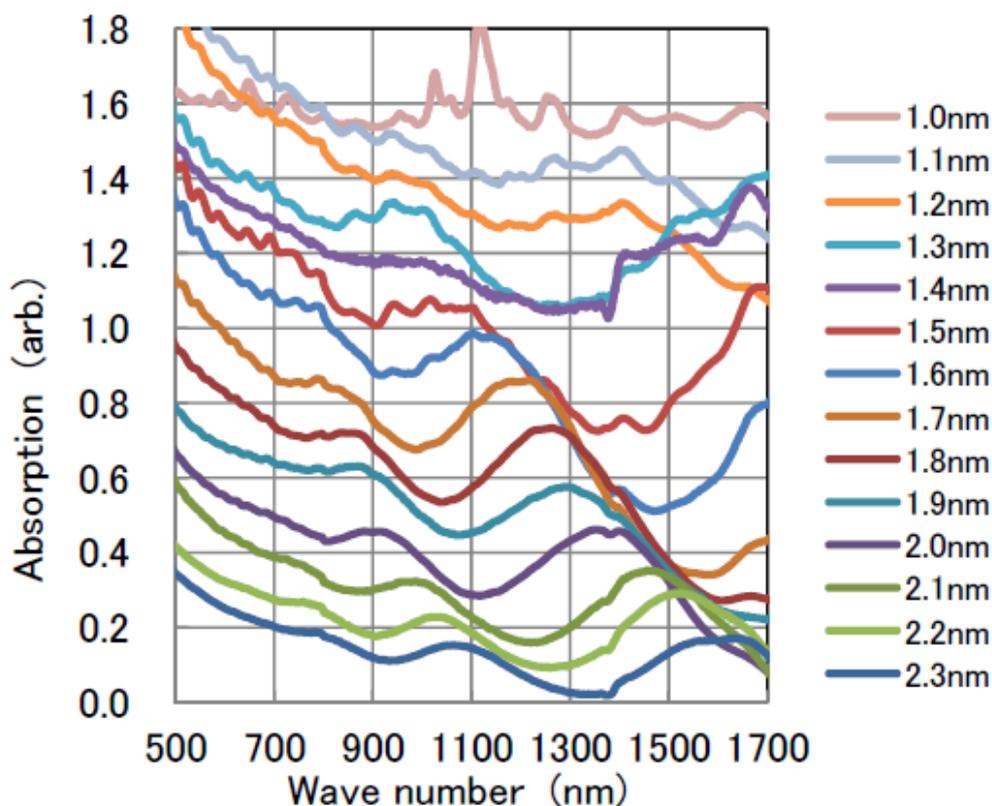


図 2. 2. 1. 1-2 異なる直径の単層CNTの光吸収スペクトル

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. 3 nm 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. 1 nm から 1. 5 nm に 0. 1 nm 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、より細い単層CNT (1. 3 ~ 1. 1 nm) を合成することができた。なお直径 1. 0 nm 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. 0 nm の単層CNTの光吸収スペクトルからおよそ 0. 2 ~ 0. 3 nm 程度であることが示唆された。

以上のように、e D I P S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. 0 nm にわたり 0. 1 nm 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。

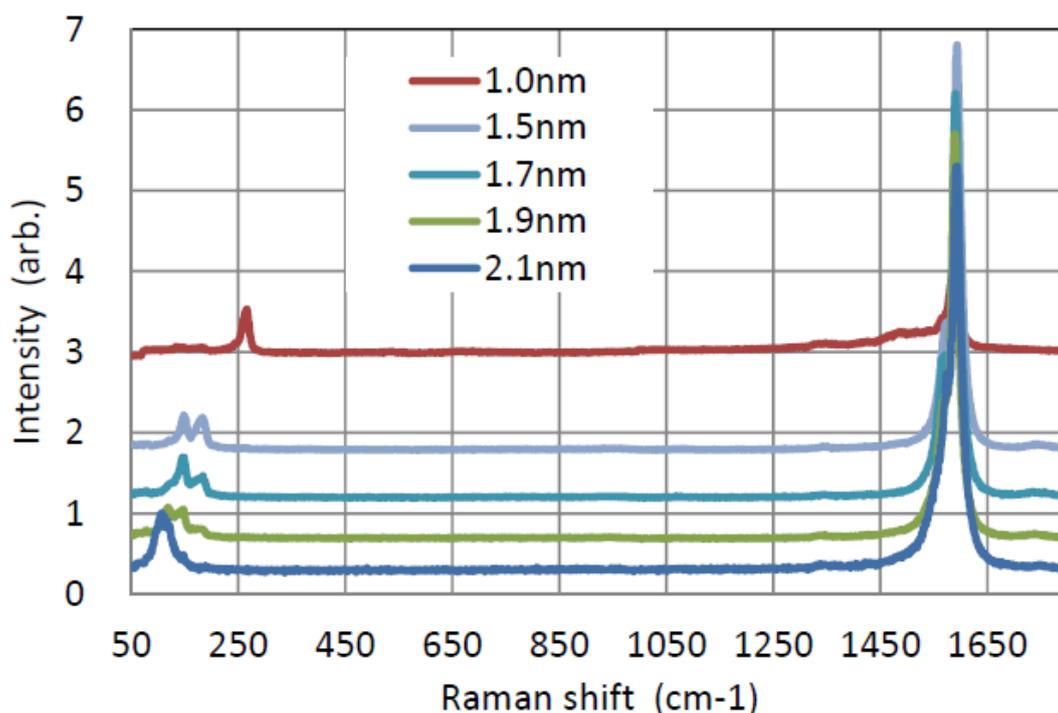


図 2.2.1.1-3 各種単層CNTのラマン分光スペクトル。1350cm⁻¹にあるD-band はほとんど観察されず高結晶であることがわかる。

(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。

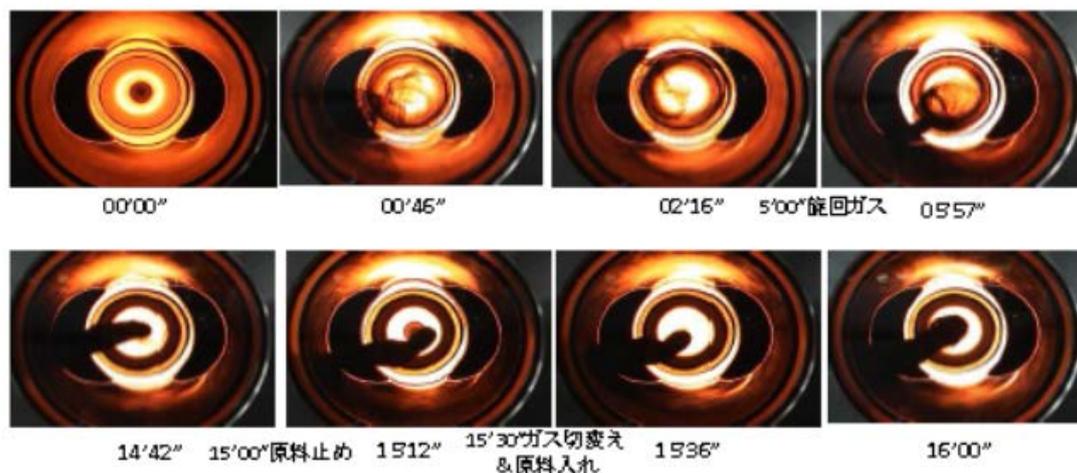


図 2.2.1.1-4 試作した装置による連続回収実験の様子

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系の連続巻き取り回収(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、巻き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系の巻き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 μm 、厚さおよそ6 μm 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、 $6 \times 10^{-6} [\Omega\text{m}]$ 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。

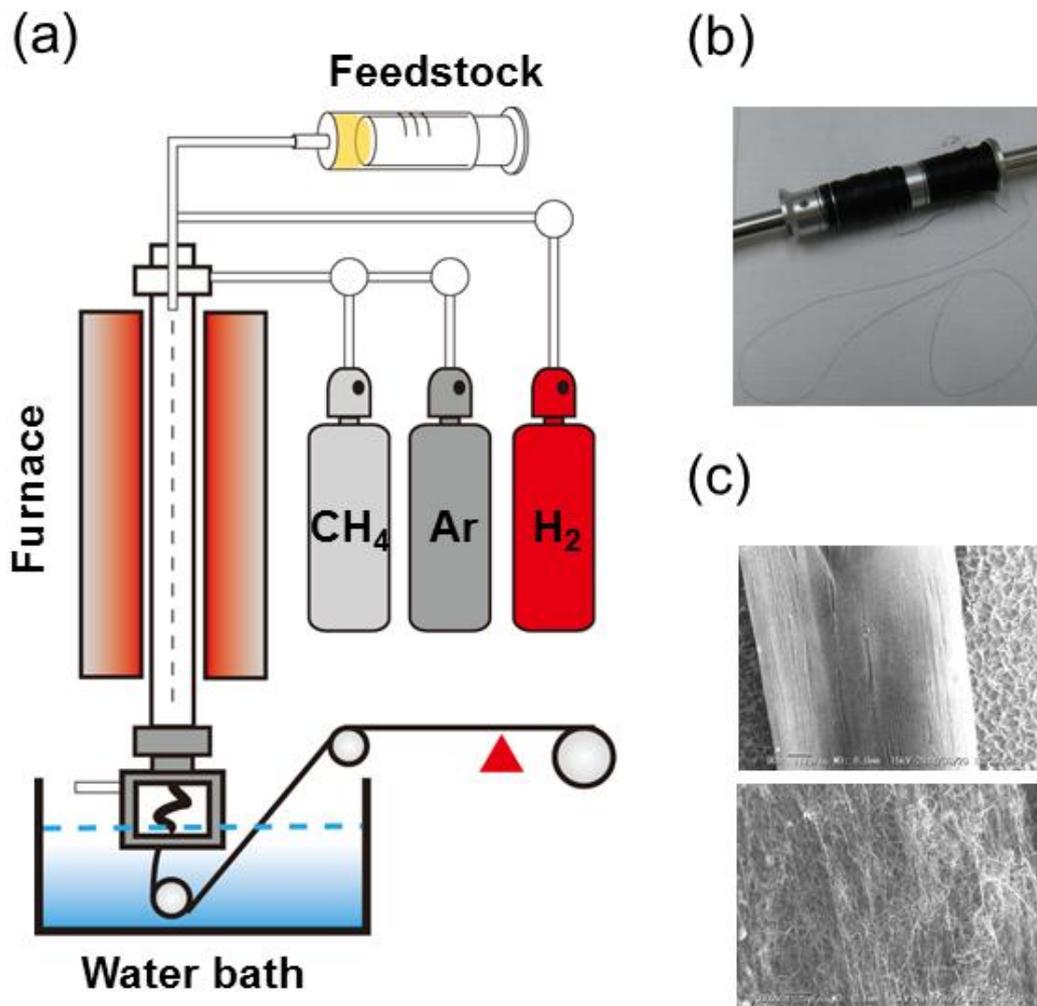


図 2.2.1.1-5 (a) CNT 直接紡糸装置。合成した CNT を直接水浴内で収縮させ、乾燥後巻き取り回収する湿式紡糸法を採用。(b) CNT 原糸。(c) CNT 原糸の SEM 像。部分的に配向した CNT が見られる。

(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】

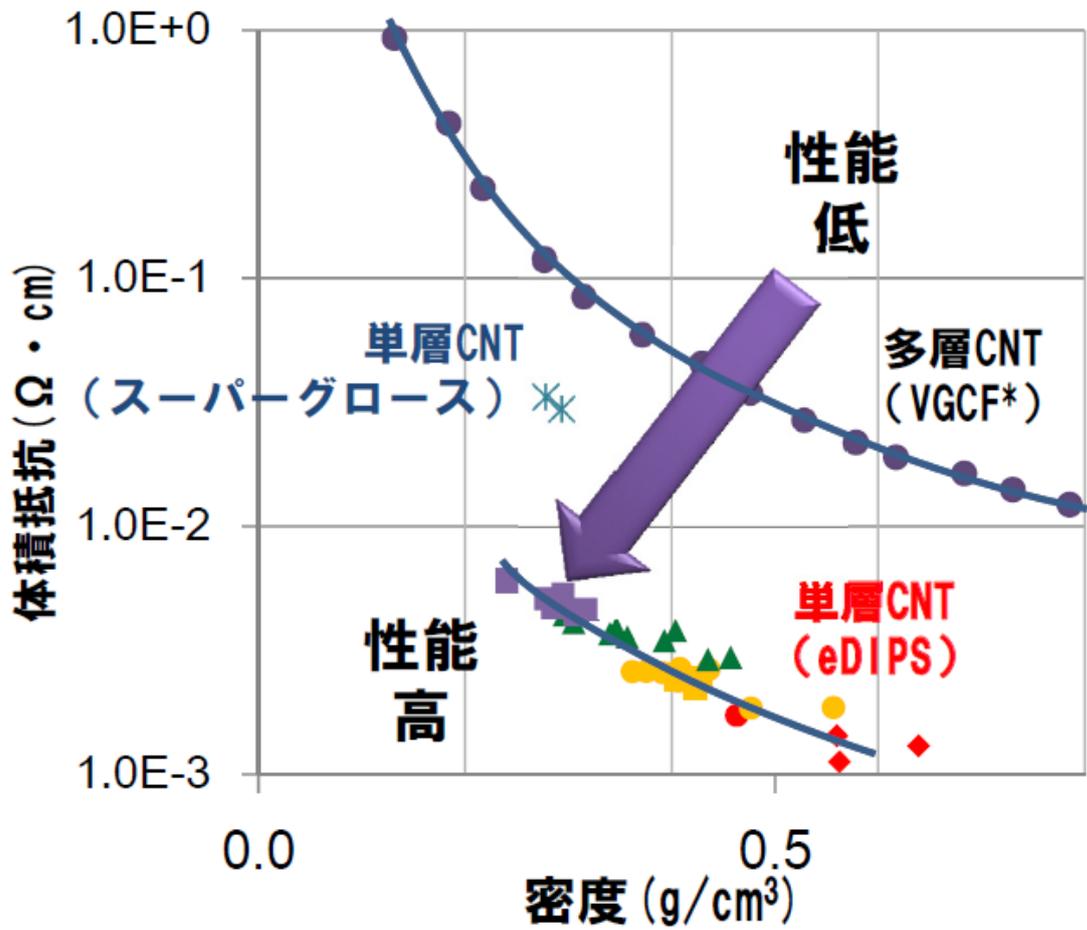
(6) 【直径 1.3nm までの eDIPS 法 CNT において直径が細くなるごとに導電性が向上する傾向を確認】

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

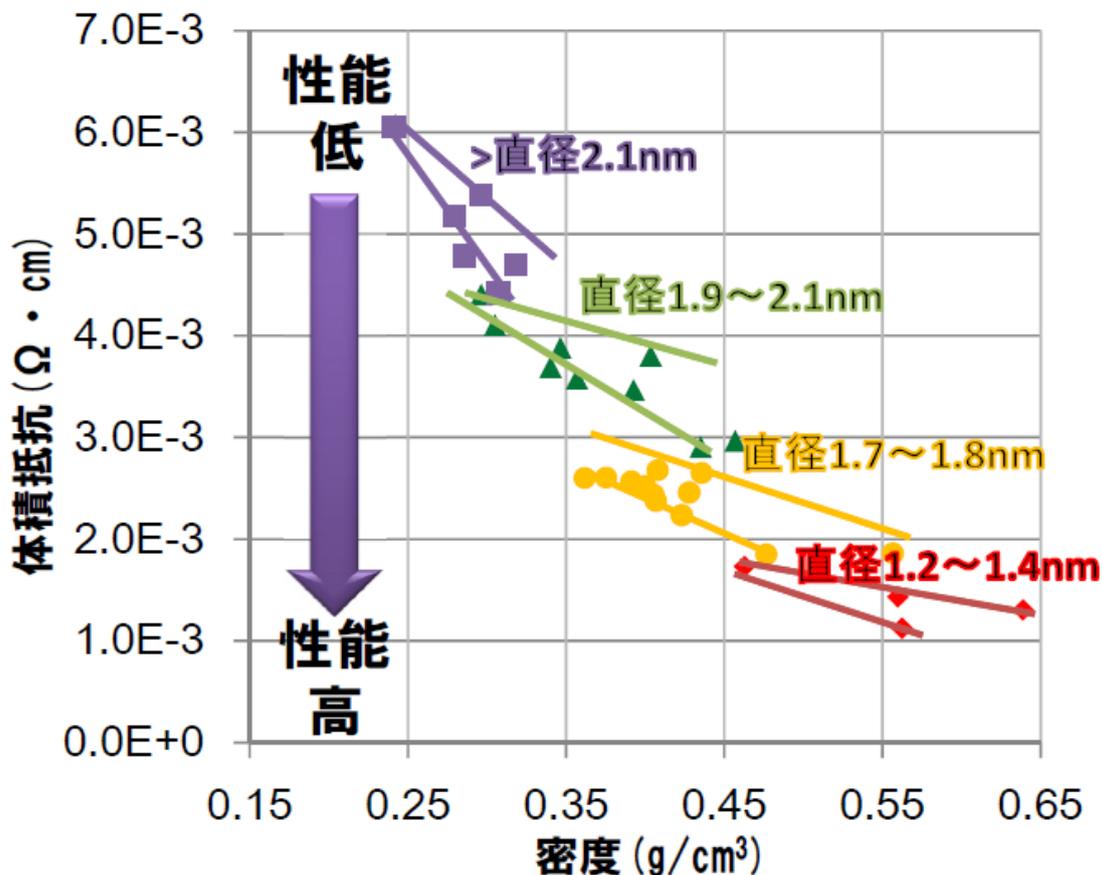


図 2.2.1.1-8 eDIPS-CNT 導電性能の直径依存性

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。

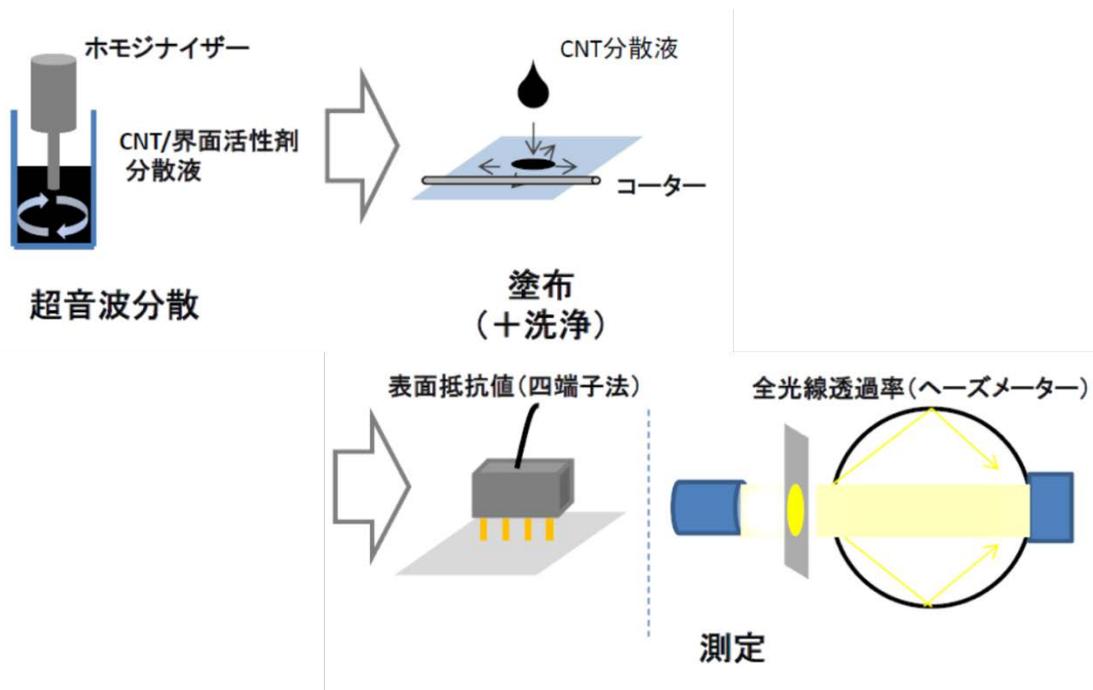


図 2. 2. 1. 1-9 透明導電性評価方法

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。

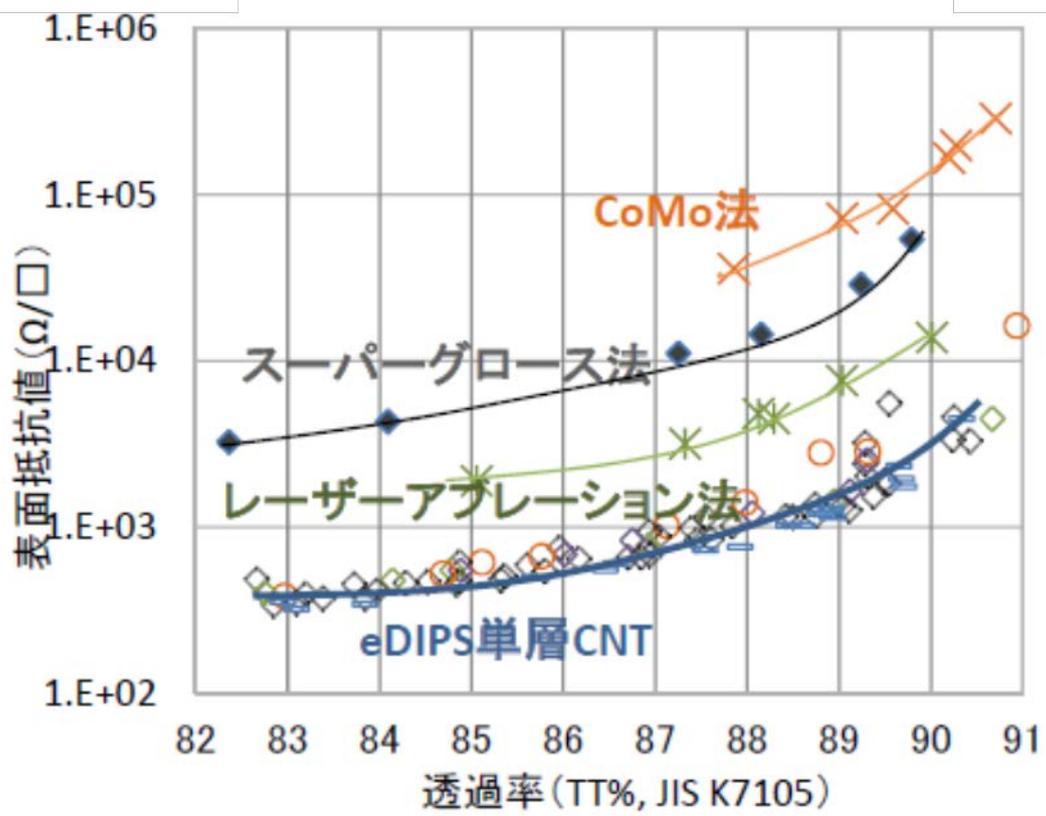


図 2.2.1.1-10 各種CNTの透明導電性比較

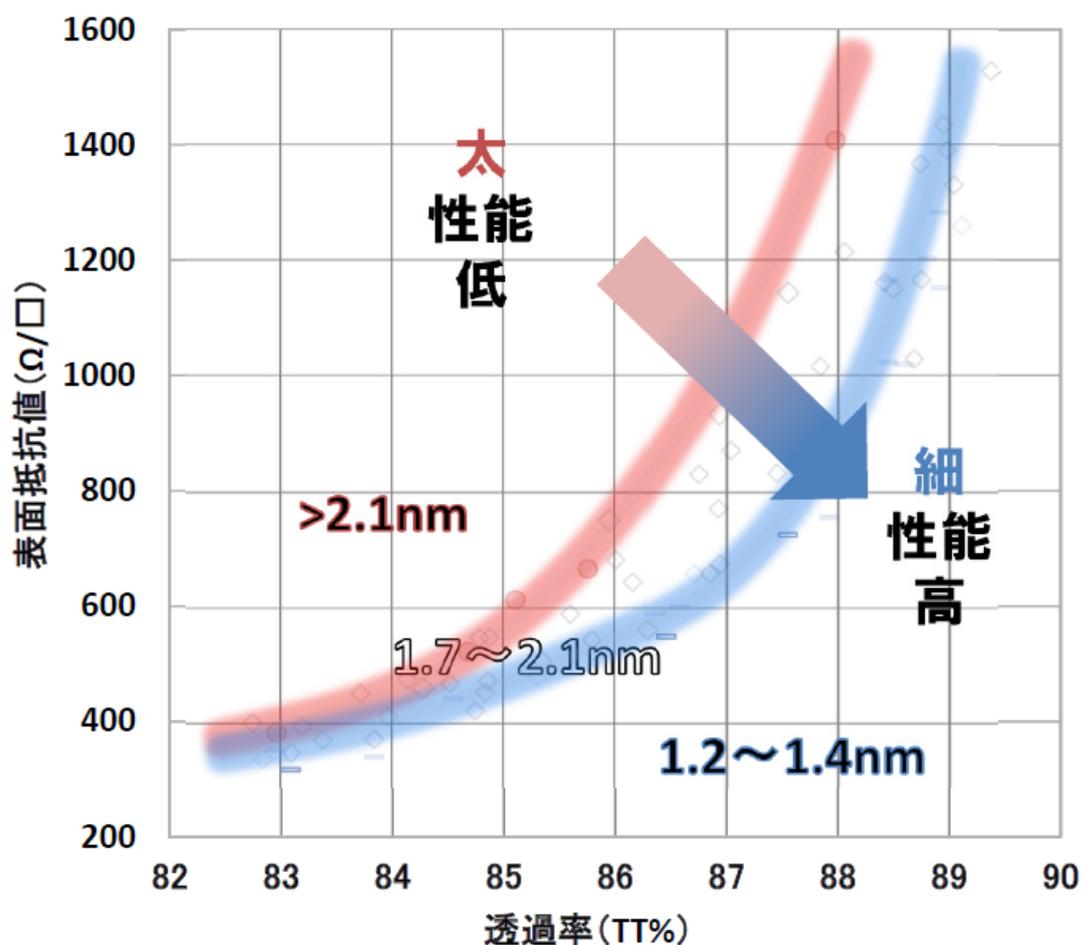


図 2.2.1.1-11 透明導電性能の直径依存性

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、スーパーグローブ法で合成した単層 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) 。

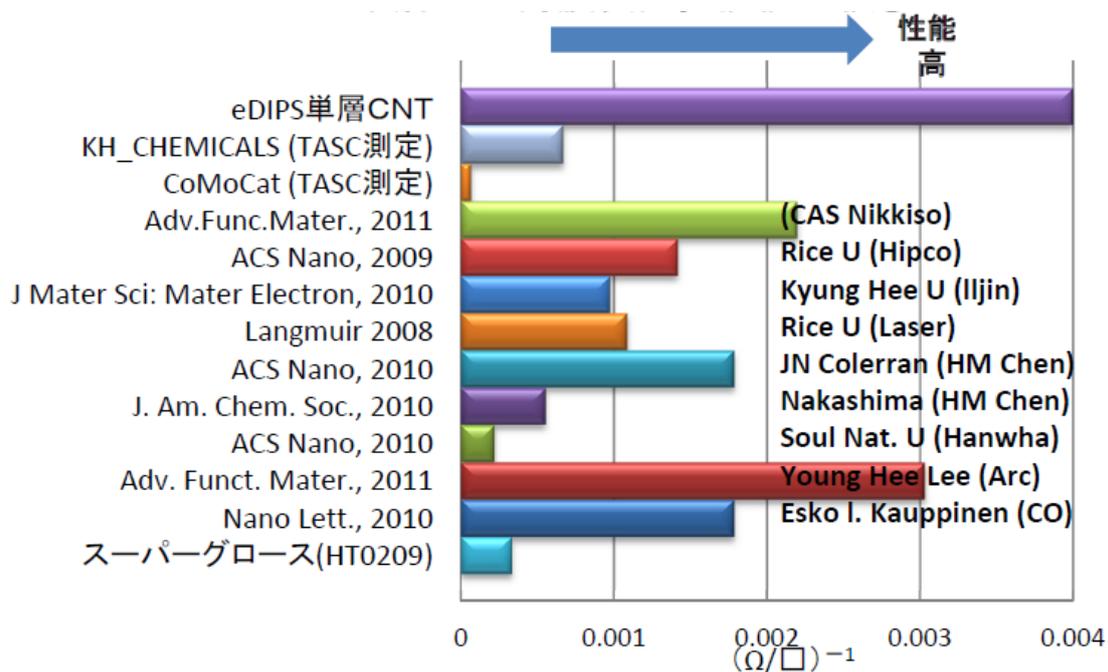


図 2. 2. 1. 1-12 単層 CNT 薄膜の性能指標 (Figure of Merit : FOM) 比較

更に、文献記載の透明導電膜と e D I P S 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、e D I P S 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 $1\mu\text{m}$ 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 e D I P S 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 $1.5\text{E}-03\sim 7.5\text{E}-04\text{wt}\%$ 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。

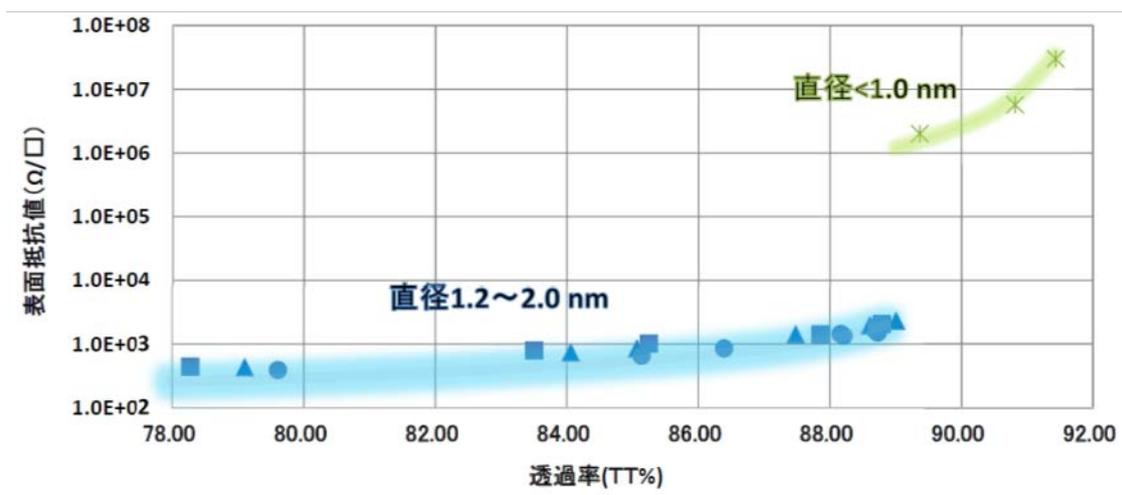
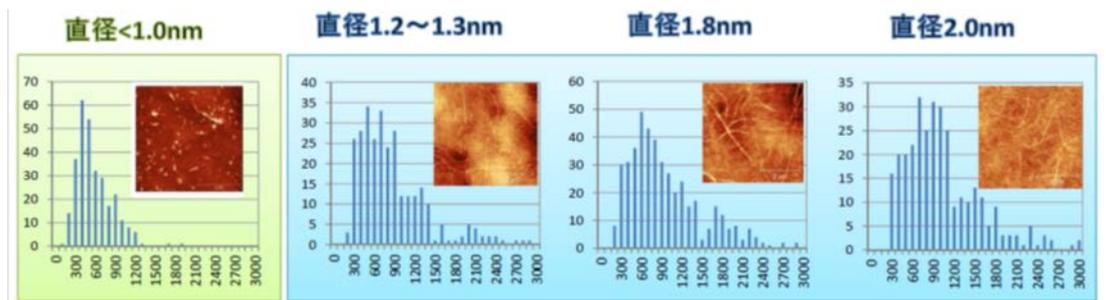


図 2. 2. 1. 1-13 単層CNTの長さ評価と透明導電性能との相関

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 μ 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。

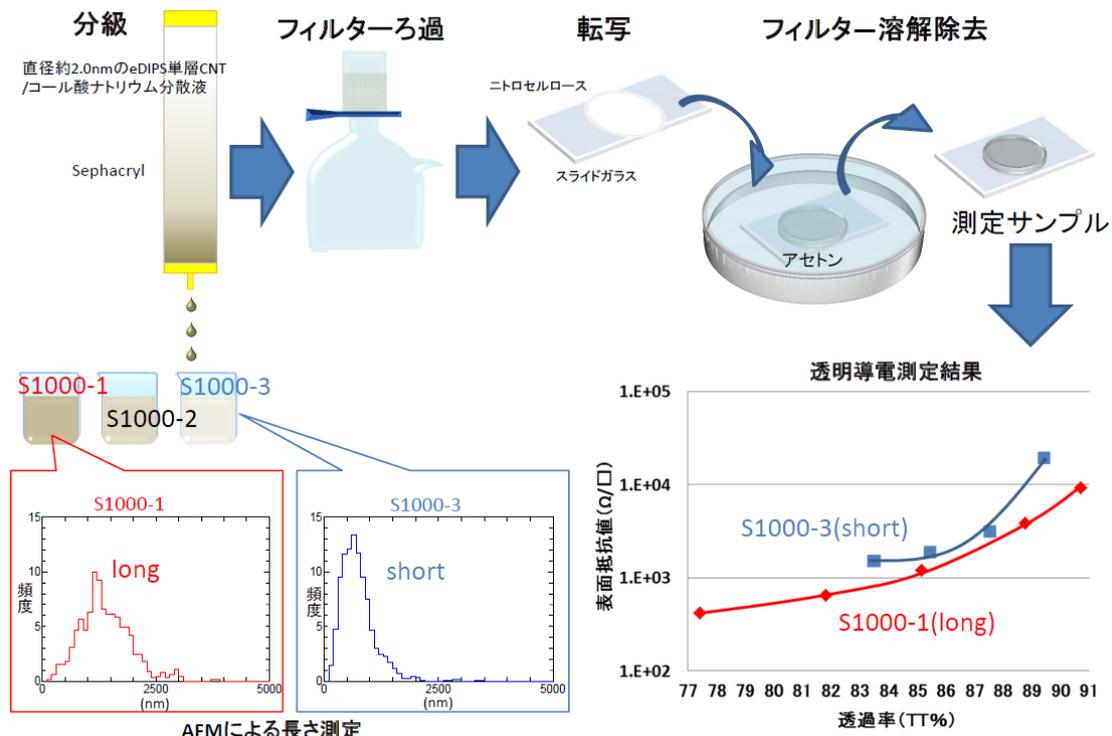


図 2. 2. 1. 1-14 単層CNTの長さ評価と透明導電性能との相関

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。

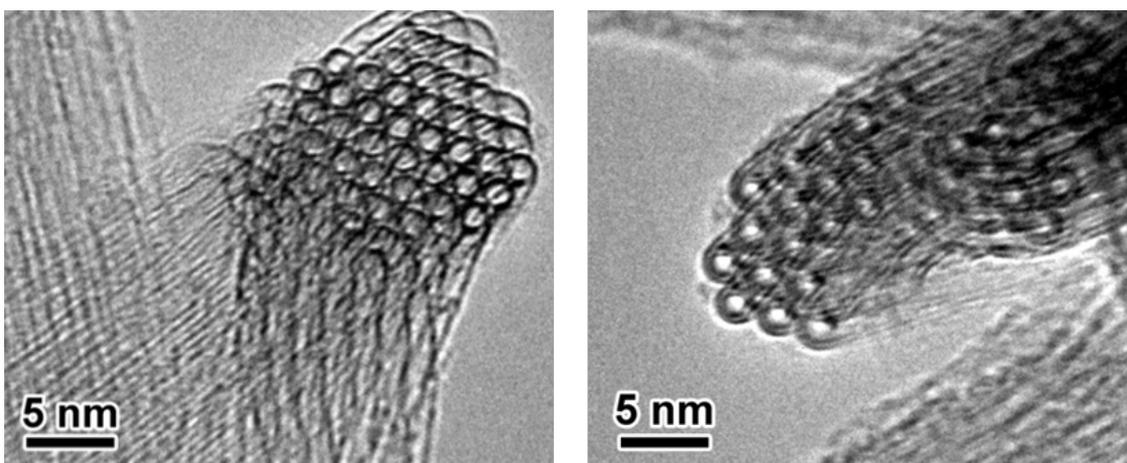


図 2.2.1.1-15 eDIPS法で選択的に合成した単層CNT（左）と2層CNTのTEM像

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。

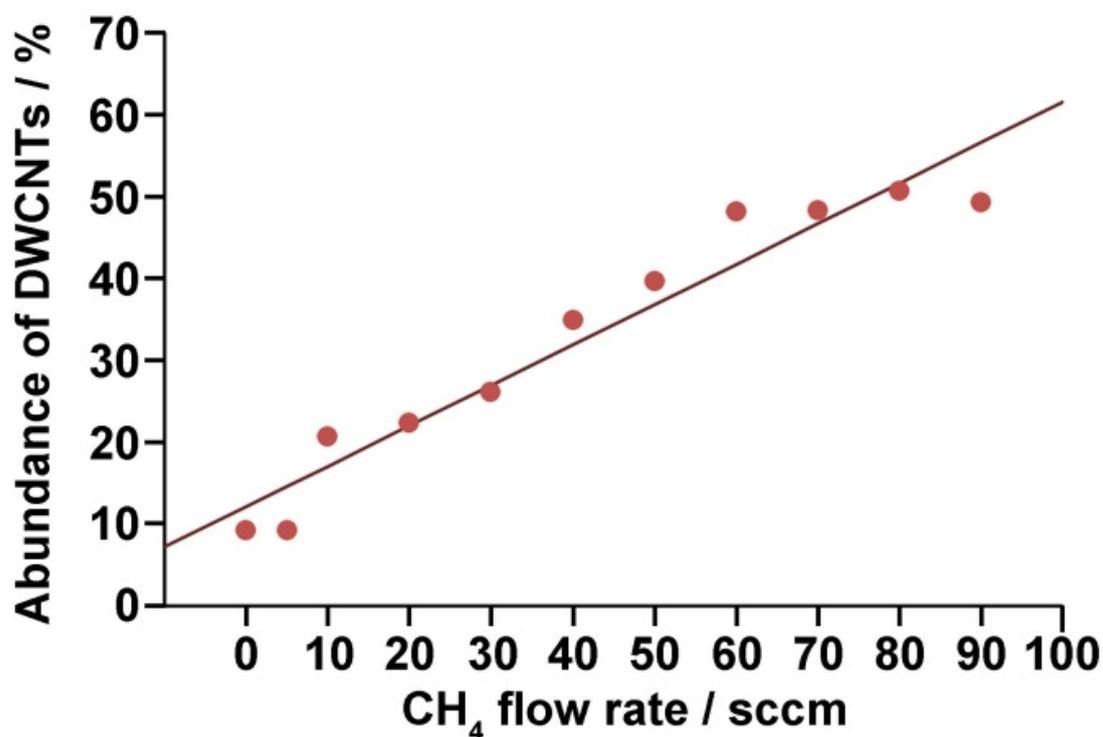


図 2.2.1.1-16 2層CNT割合におけるメタンガス流量に対する依存性

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、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。

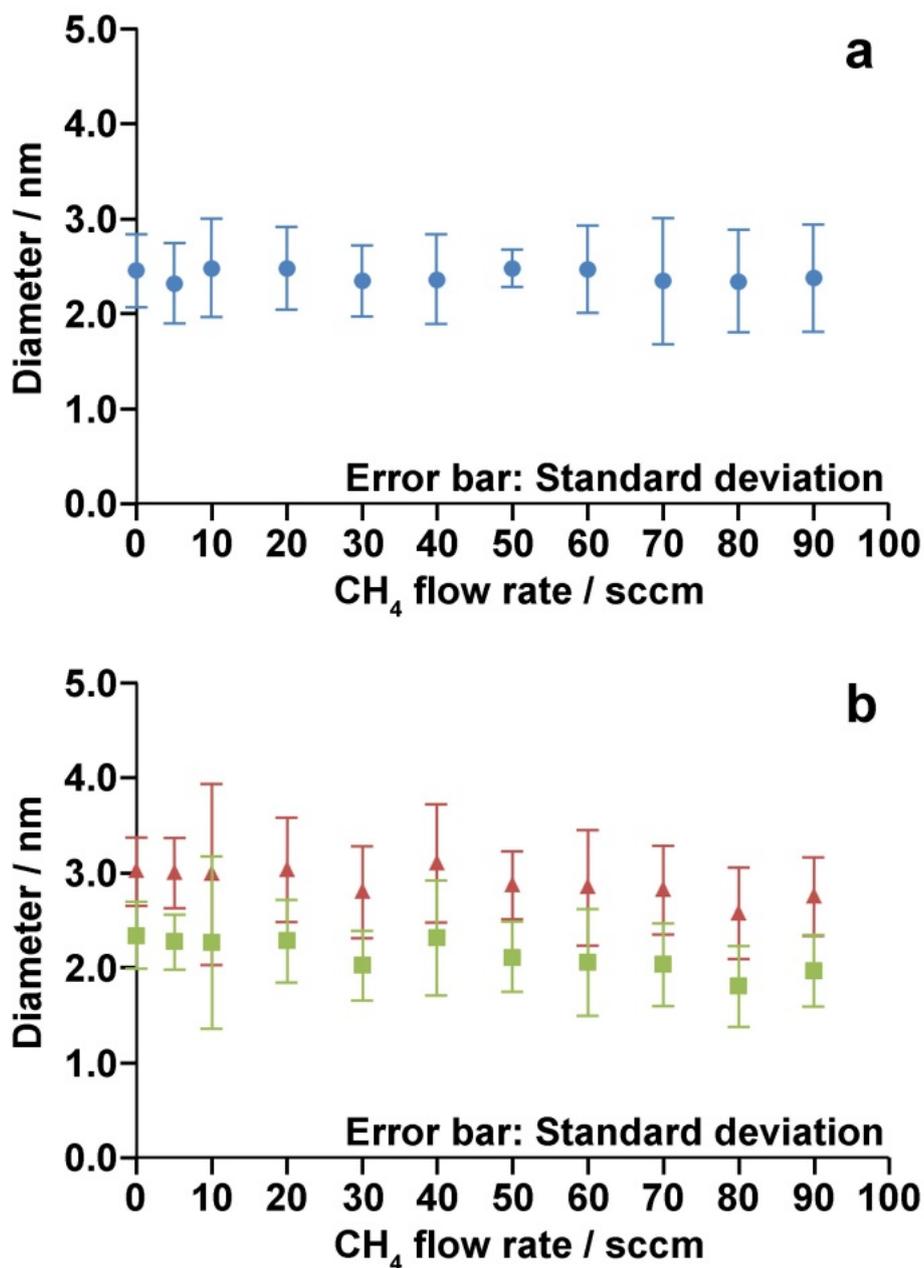


図 2. 2. 1. 1-17 単層 (a) および 2 層 CNT (b) の直径におけるメタンガス流量に対する依存性

(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。

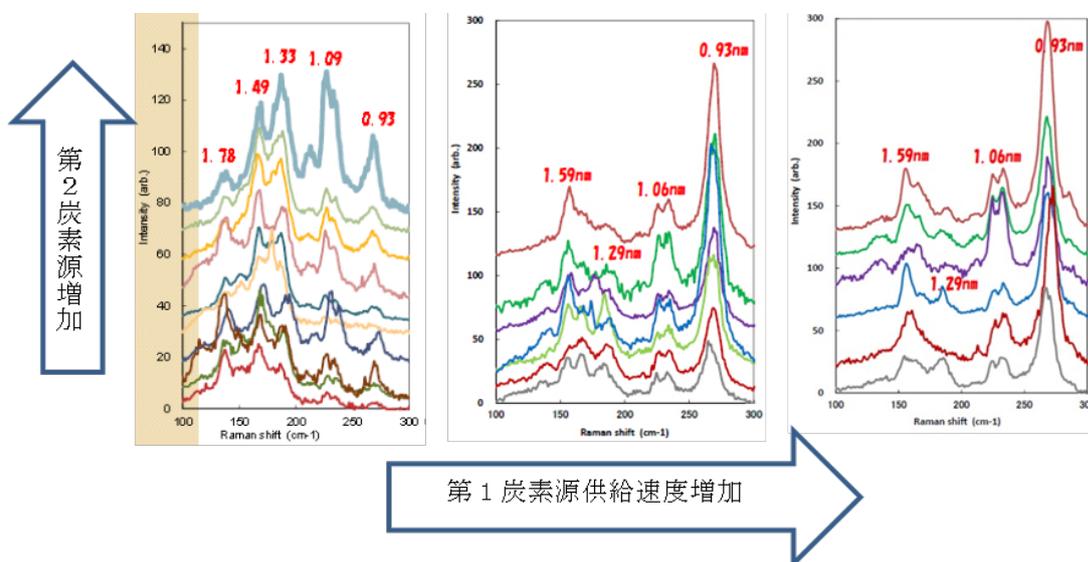


図2.2.1.1-18 各種条件で合成したCNTのラマンスペクトルにおけるRBMピーク

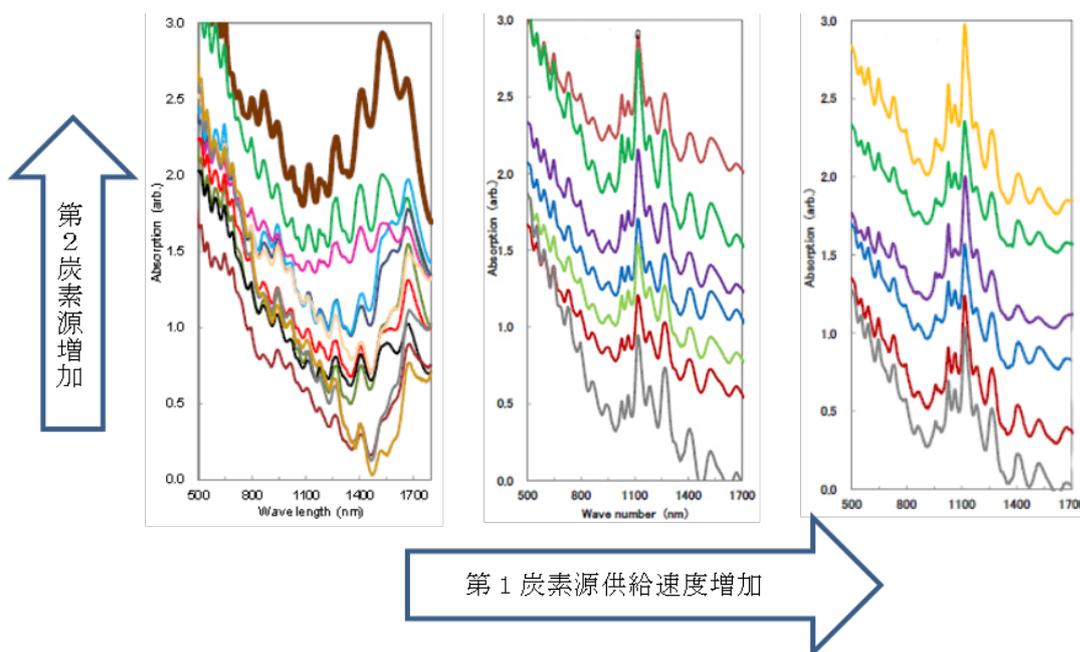


図 2. 2. 1. 1-19 各種条件で合成したCNTの吸収スペクトル

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 0.93nm 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。

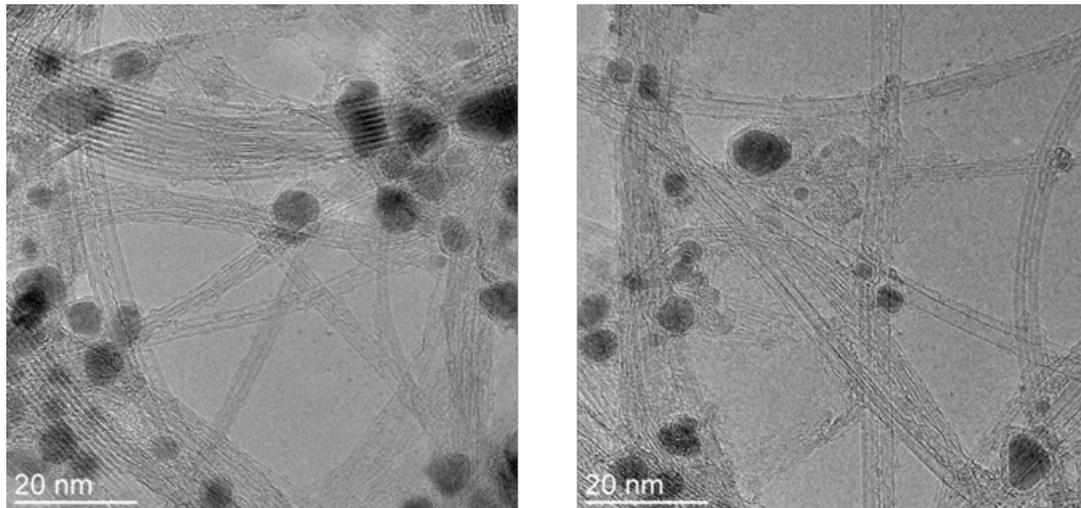


図 2.2.1.1-20 第1炭素源供給速度が速い条件で合成したCNTのTEM像
(左：第2炭素源無し；右：第2炭素源有り)

一方、第1炭素源の供給速度が低い場合に得られた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 ± 0.44 nmであるのに対し、第2炭素源添加の場合 1.46 ± 0.43 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1.3nm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128mg/h程度でC含有量は60wt%と低い。

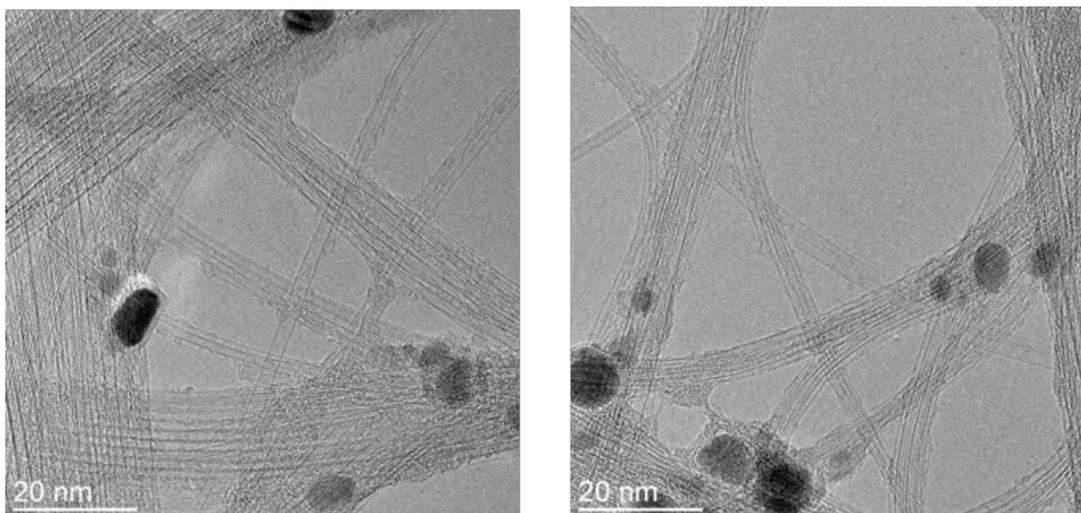


図 2.2.1.1-21 第1炭素源供給速度が遅い条件で合成したCNTのTEM像
(左：第2炭素源無し；右：第2炭素源有り)

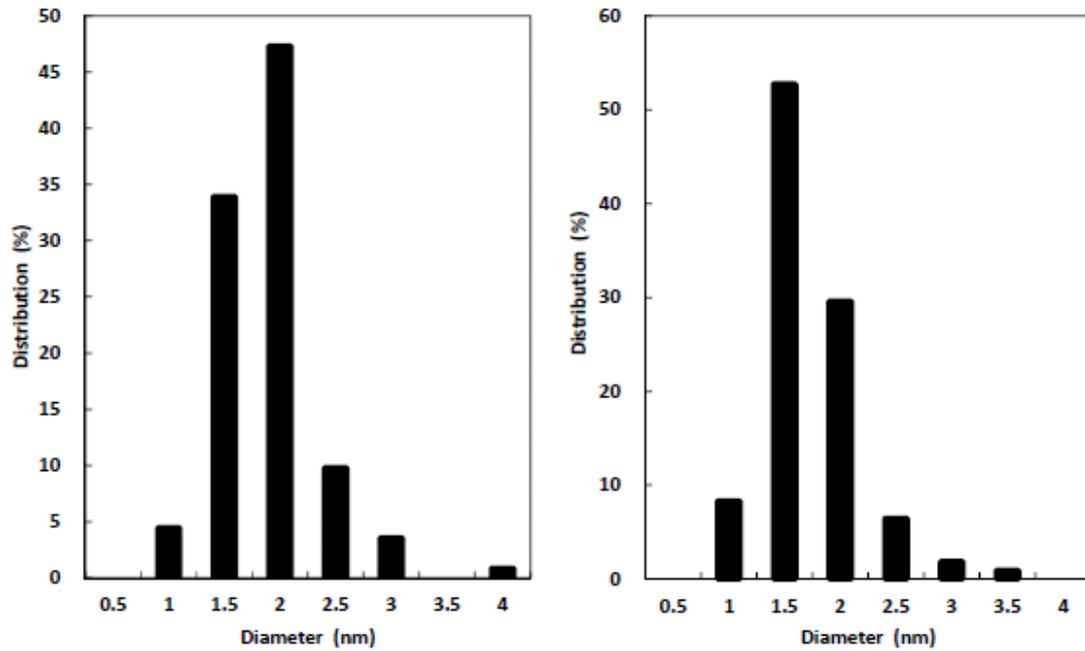


図 2.2.1.1-22 第 1 炭素源供給速度が遅い条件で合成した CNT の直径分布
(左：第 2 炭素源無し；右：第 2 炭素源有り)

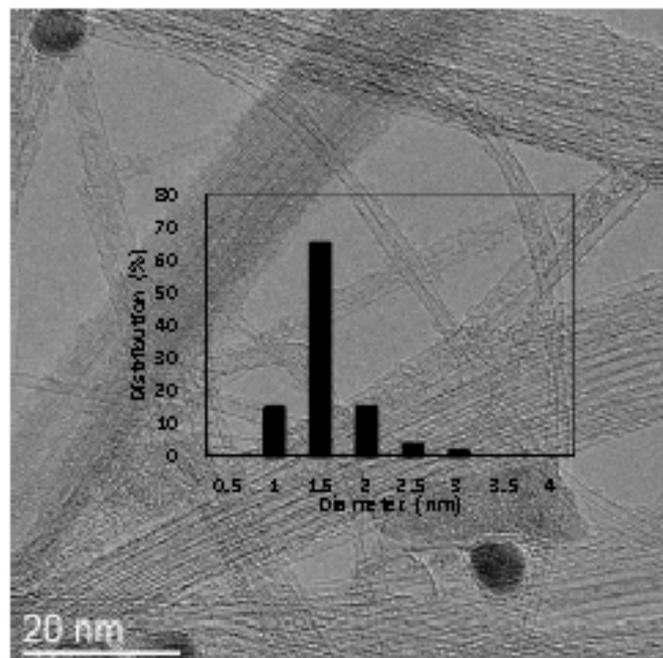


図 2.2.1.1-23 脂肪族系炭化水素を炭素源とする細い CNT 試料の TEM 像と直径分布

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々第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。

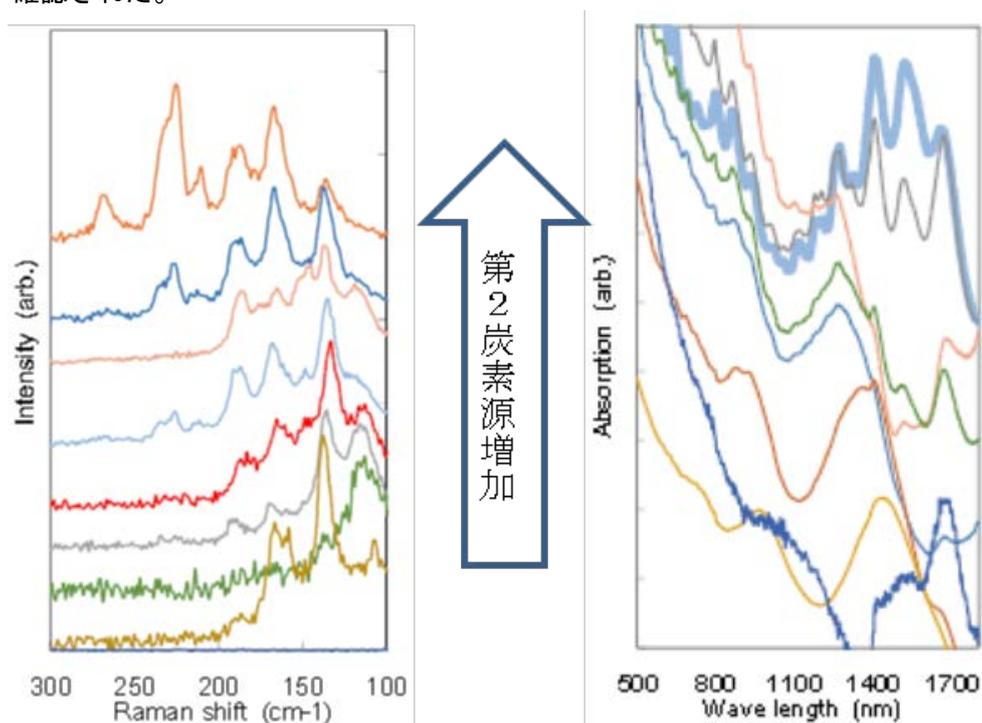


図 2.2.1.1-24 低い第1炭素源供給速度で合成されたCNTの
(左) ラマンと (右) 吸収スペクトル

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。

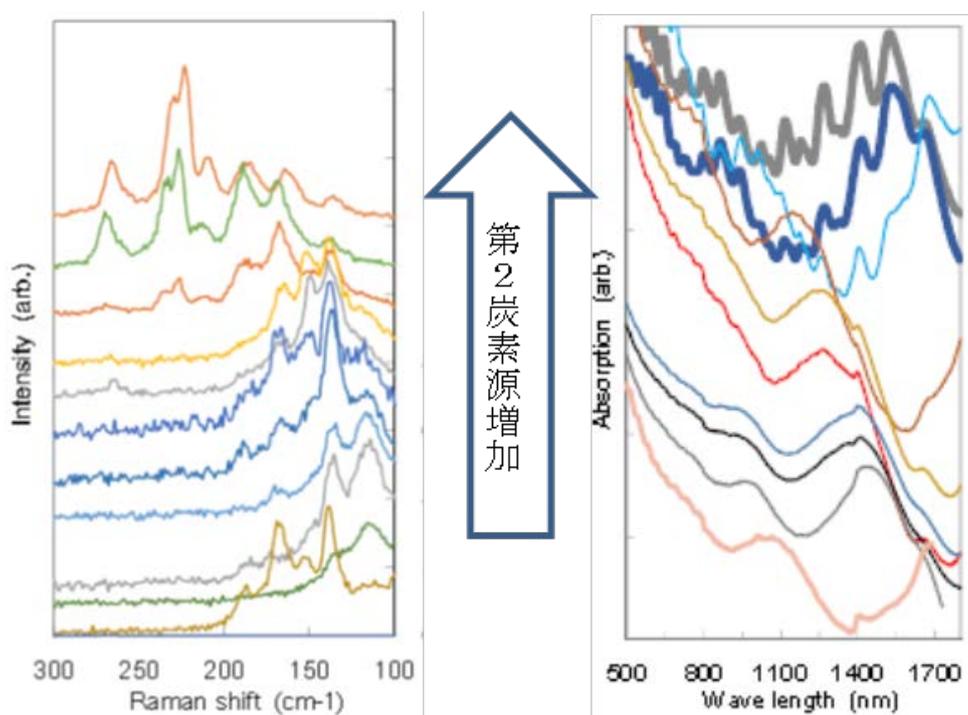


図 2.2.1.1-25 高い第 1 炭素源供給速度で合成された CNT の
 (左) ラマンと (右) 吸収スペクトル

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 $1.315 \pm 0.260 \text{ nm}$ であり、吸収スペクトルの結果と一致している。

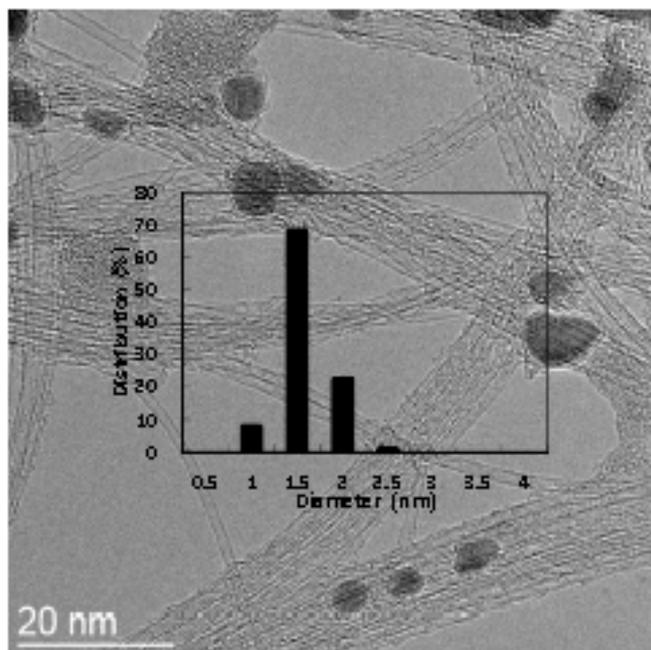


図 2.2.1.1-26 直径 1.3nm の CNT の TEM 像および直径分布

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。

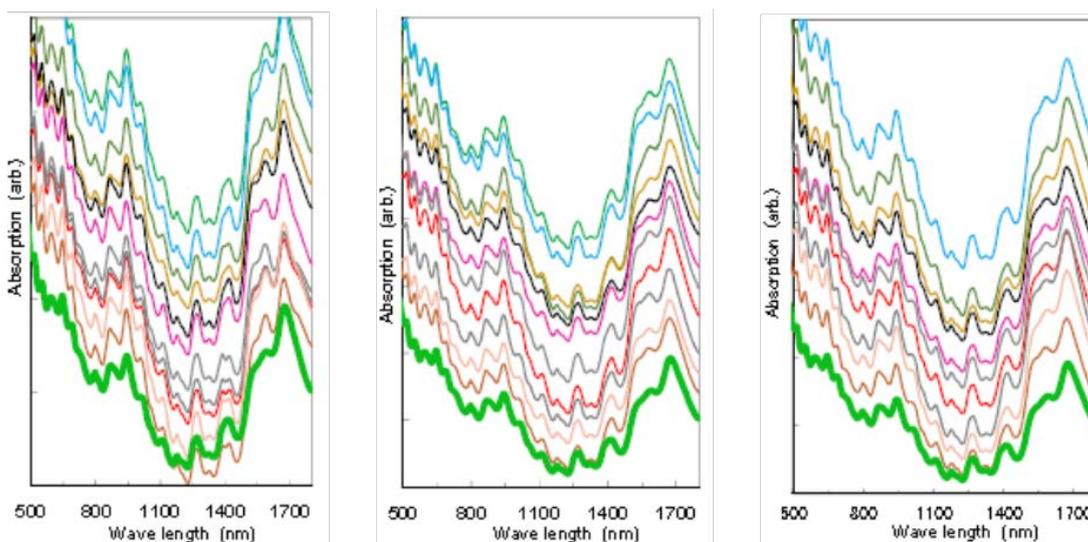


図 2.2.1.1-27 連続合成装置を用いて合成された直径 1.3nm の CNT (32 ロット分) の吸収スペクトル。一番下のものは従来の小型合成装置で合成された CNT のスペクトル。

以上に示した通り、本研究ではeDIPS法による単層CNT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CNT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CNT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CNTのeDIPS法による形状制御合成技術を開発する。

: CNTの形状を制御するeDIPS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. 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糸の連続紡糸技術を達成する。

: 本研究により一時間で180mの連続的なCNT糸の巻き取り回収に成功した。

: 達成

ウ. 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。

: 反応管内径が従来比約2倍の大型eDIPS法CNT合成装置を開発し、単層CNT収率約2.1g/h(従来の3倍以上)で8時間以上連続合成を実証した。

: 達成

(まとめ)

(1) eDIPS法によって反応条件を様々な検討し、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。

(今後の展開)

今後、本研究において開発した高品質CNTの量産基盤技術を成果として生かして、これまで新たにNEDO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た迅速及び簡便な単層CNT長さ評

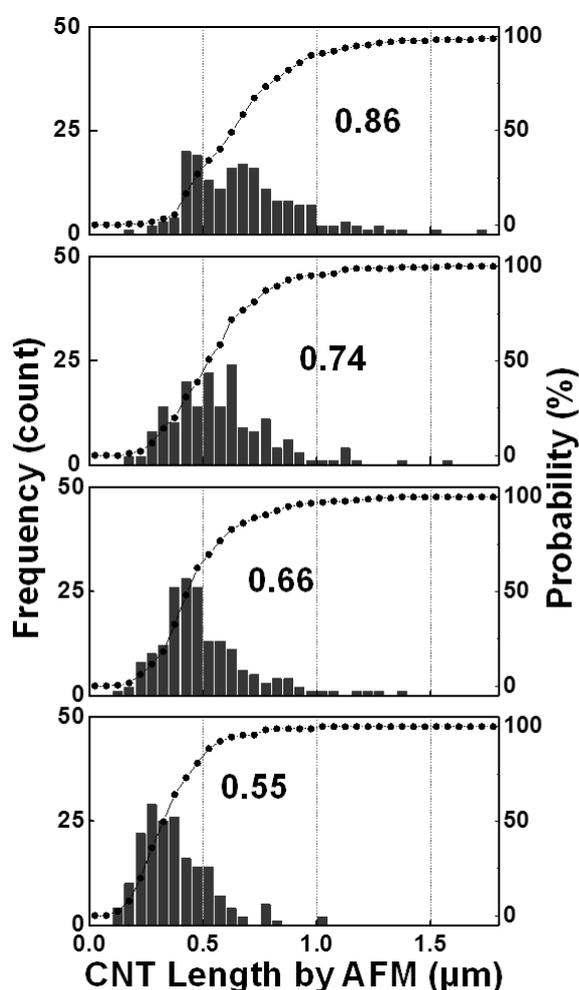


図 2.2.1.2-1 AFM観測により算出したArc-CNTの長さ分布の超音波処理時間依存性（上から10分、20分、1時間、3時間）。それぞれの図中に示した数字は、CNT長さの中央値（単位はμm）。

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

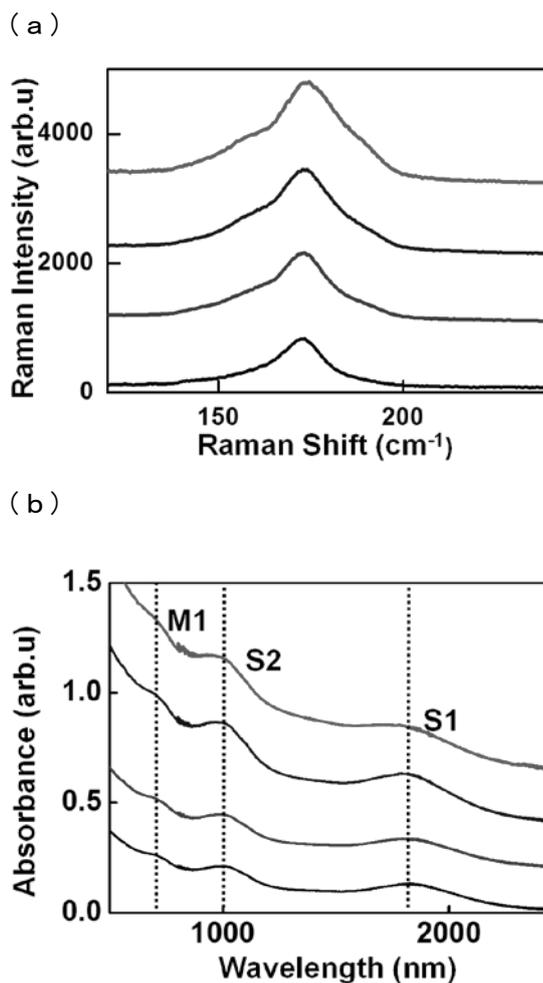


図 2.2.1.2-2 超音波処理したArc-CNTから得た (a) 共鳴ラマン散乱のRBM領域 (励起波長 532nm) と (b) UV-Vis-NIR吸収スペクトル (それぞれ、下から処理時間 10 分、20 分、1 時間、3 時間)。

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

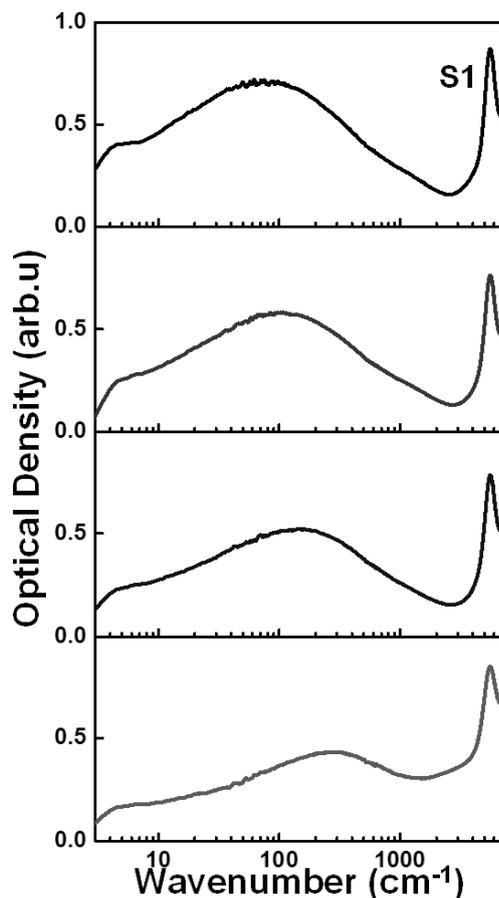


図 2.2.1.2-3 Arc-CNT 試料から得られた遠赤外吸収スペクトルの超音波処理時間依存性(上から 10 分、20 分、1 時間、3 時間)。

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。

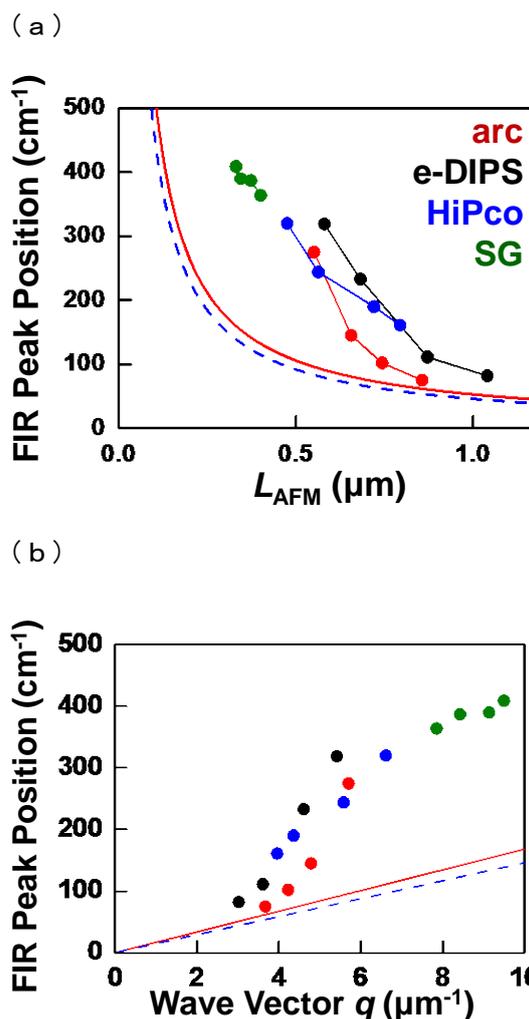


図 2.2.1.2-4 (a) 測定された遠赤外吸収ピーク位置をAFM観測により求めたCNT長さでプロットした図 (同じ合成法の試料を線で結んでいる [下からSG法、HiPco法、eDIPS法、アーク放電法])。 (b) 共鳴周波数を、対応する波数ベクトル $q = \pi / L_{AFM}$ でプロットした分散関係。 (a)、(b) 中の実線及び破線は理論的に予想される分散曲線で、それぞれ直径が0.8nmと4nmのCNTの場合。

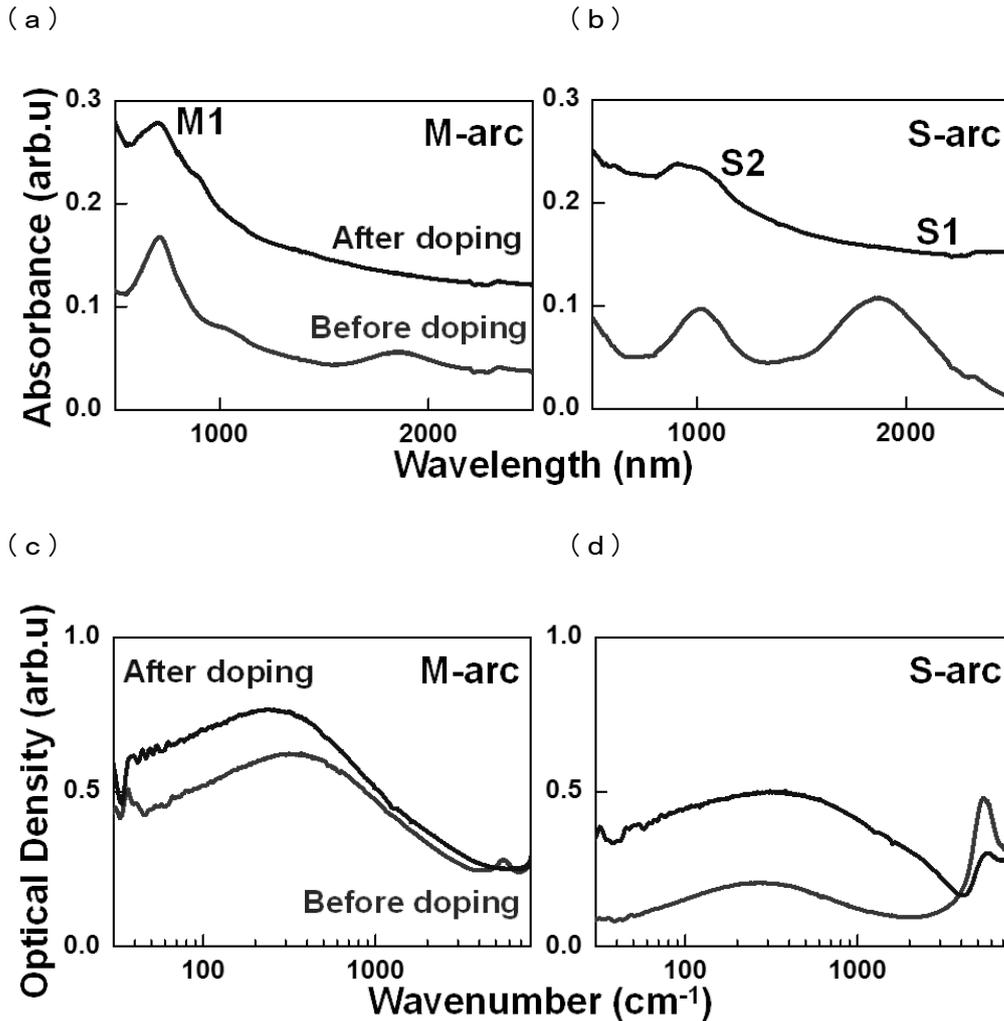


図 2.2.1.2-5 (a) M-arc および (b) S-arc 試料の UV-Vis-NIR スペクトル。それぞれ上側に F_4TCNQ ドーピング後の、下側にドーピング前のスペクトルを示している。(c) M-arc および (d) S-arc 試料の FIR スペクトル。それぞれ上側に F_4TCNQ ドーピング後の、下側にドーピング前のスペクトルを示している。

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 (F_4TCNQ) 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 F_4TCNQ 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^{-5} Pa、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 1800 nm、1000 nm、

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ドーピングすると、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ドーピングによる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。

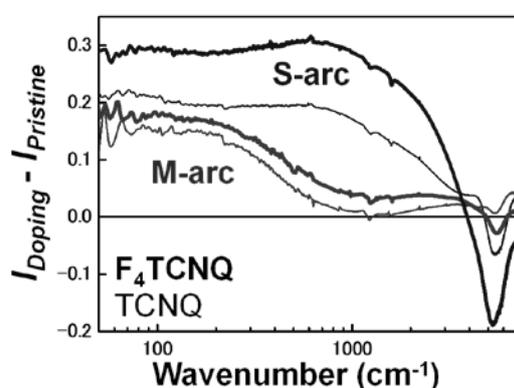


図 2.2.1.2-6 M-arcおよびS-arc試料について、化学ドーピング前後の差スペクトル。太線がF₄TCNQをドーパントとして使用した場合。細線がTCNQをドーパントとして使用した場合。

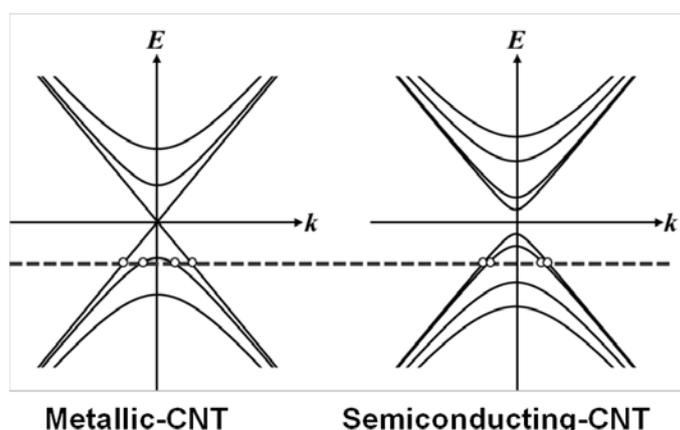


図 2.2.1.2-7 金属と半導体型単層CNTのバンド構造の概略図。

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ンクによって、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、

$$L_{IR} = L_{AFM} / ((N_{defect} + 1)) \quad (1)$$

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、

$$1 / f_{IR} = \alpha L_{AFM} / ((N_{defect} + 1)) \quad (2)$$

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。

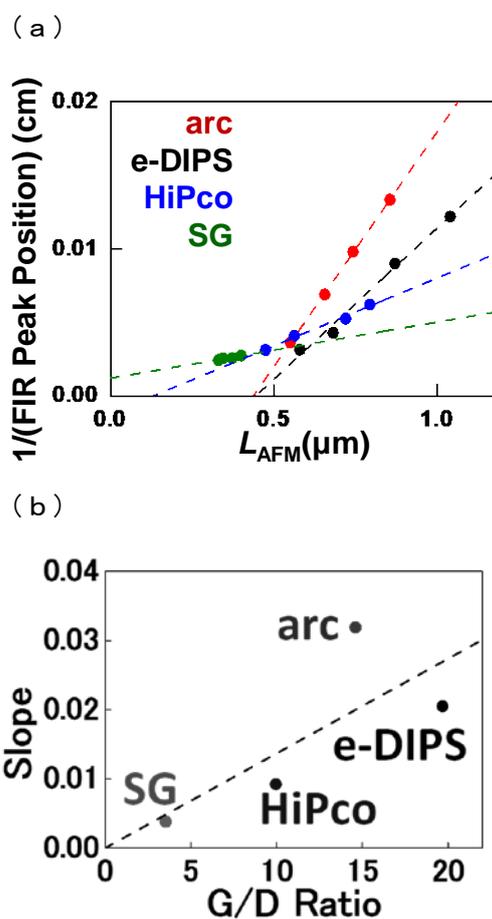


図 2.2.1.2-8 (a) FIR吸収ピーク位置
 の逆数と、AFM測定より見積もったCN
 T長さとの関係。(b) 上記(a)における

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

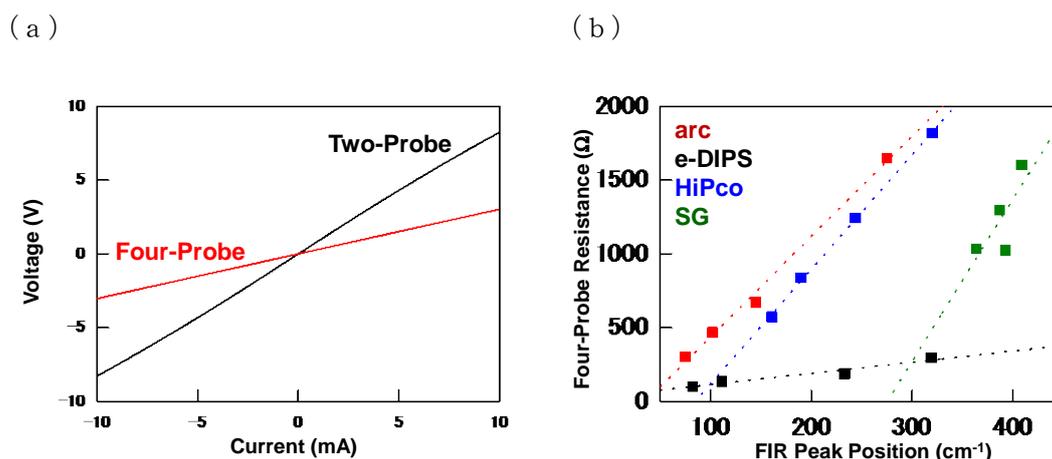


図 2.2.1.2-9 (a)超音波処理を10分間おこなったarc-CNT薄膜のV-I曲線。(b)各試料から得られた4端子抵抗値とそのFIRのピーク位置との関係。

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)。

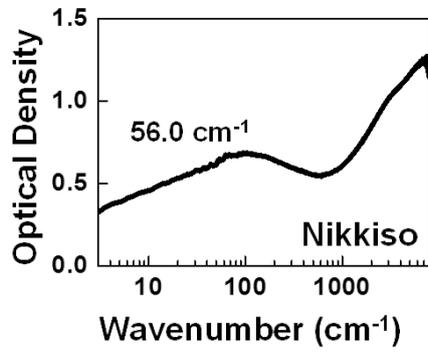
図2.2.1.2-10に、シリコン基板上の各種多層CNT膜から得られたFIRスペクトルを示す。波数100cm⁻¹近辺において2つの異なる挙動が観測された。つまり、日機装、VGCF

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。

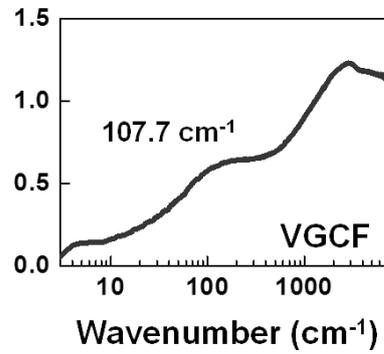
明らかに異なる2種類のFIRスペクトルは、それぞれの多層CNTの結晶性との幾何学的構造によって説明することができる。図2.2.1.2-11は、ここで用いた各多層CNTのSEM画像である。グループAの多層CNT（図2.2.1.2-11（a）－（d））は、表面にごみが少なく、ストレートなチューブ壁と1 μm 以上の長さを有した棒状構造をしている。一方、グループBの多層CNTは、多くのよじれや欠陥に起因するチューブの曲がりや破損がある（図2.2.1.2-11（e）－（g））。これらの差は、より明確に図2.2.1.2-12に示したTEM画像で観察することができる。グループAの多層CNTでは良好なグラフア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、欠陥やキン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 1354cm^{-1} と 1583cm^{-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）。

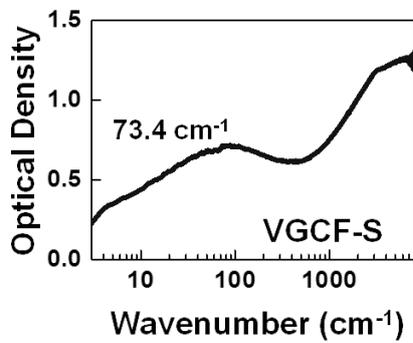
(a)



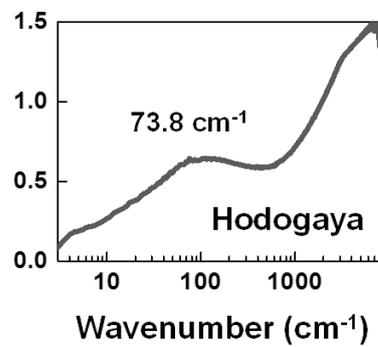
(b)



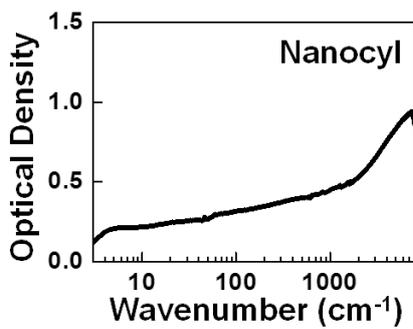
(c)



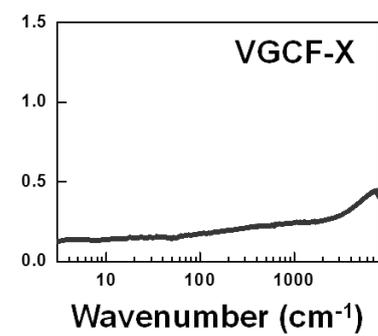
(d)



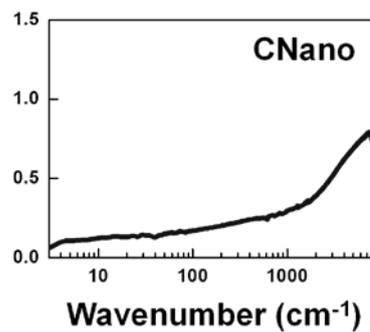
(e)



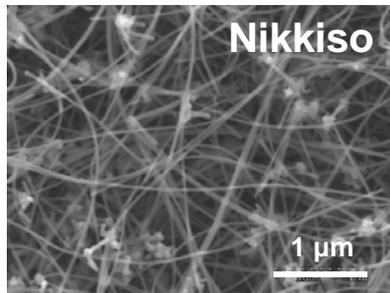
(f)



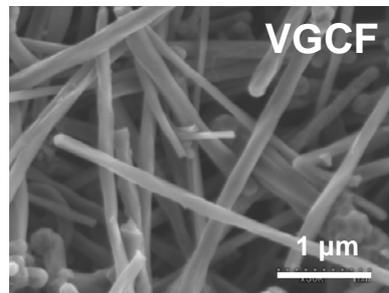
(g)



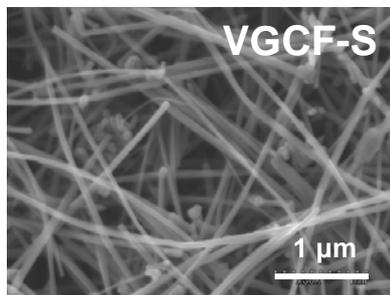
(a)



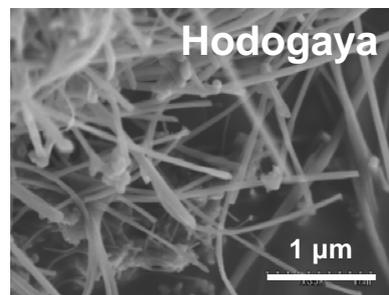
(b)



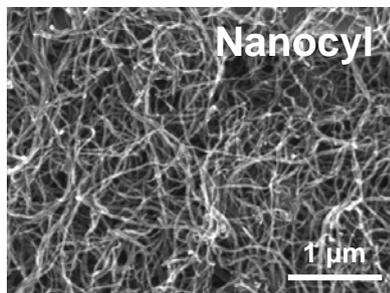
(c)



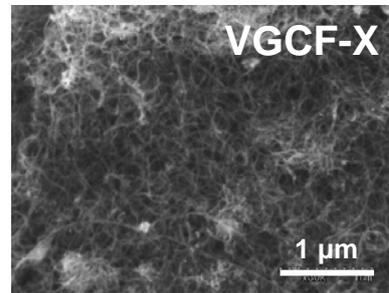
(d)



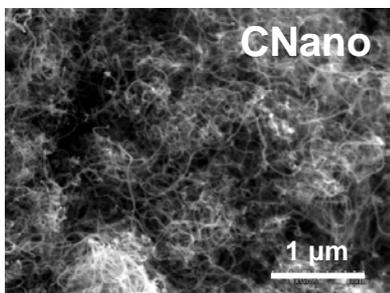
(e)



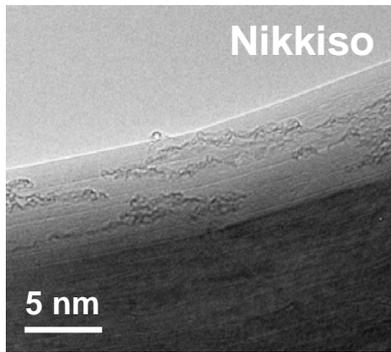
(f)



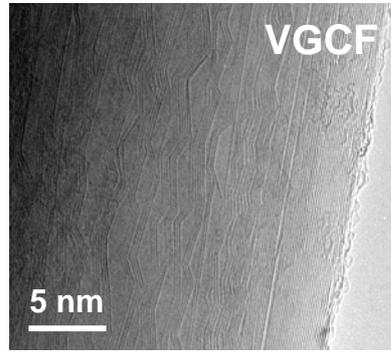
(g)



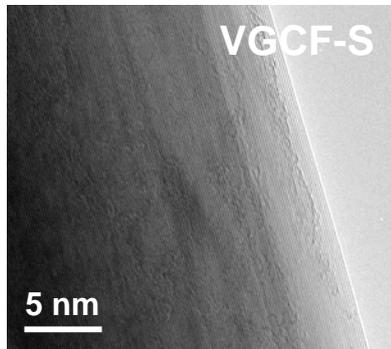
(a)



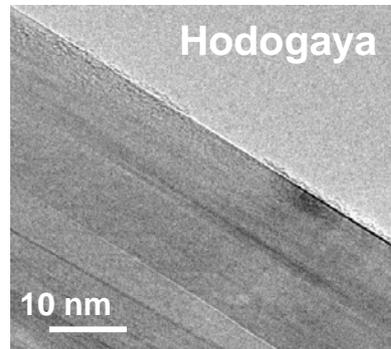
(b)



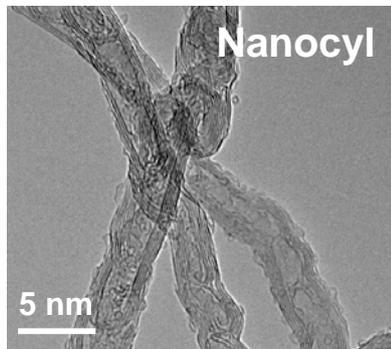
(c)



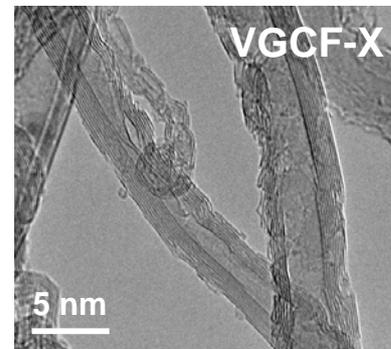
(d)



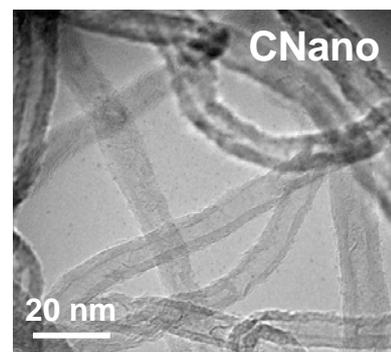
(e)



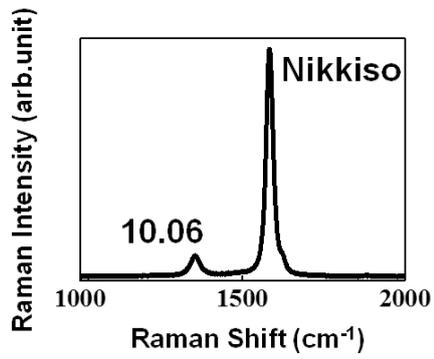
(f)



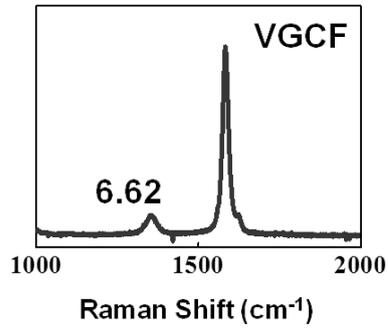
(g)



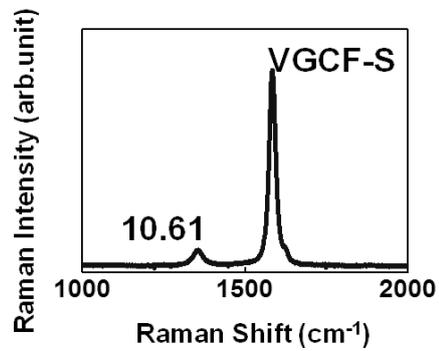
(a)



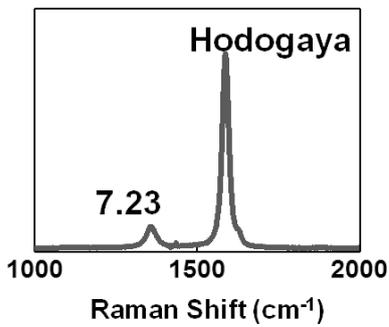
(b)



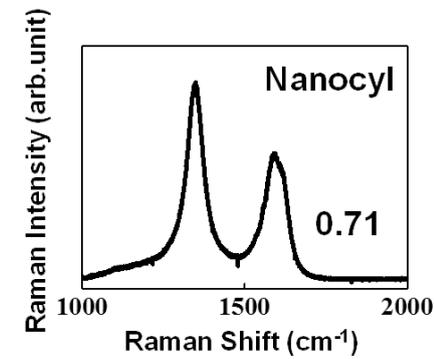
(c)



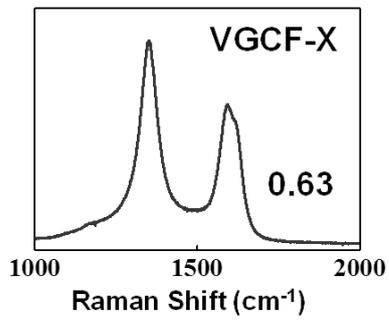
(d)



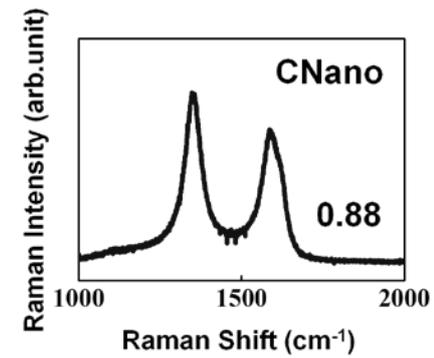
(e)



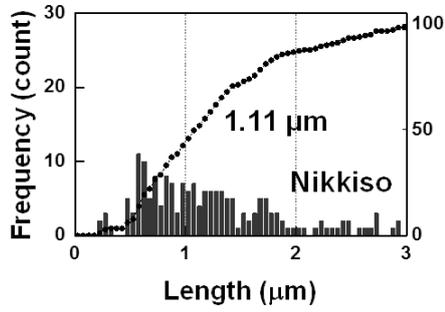
(f)



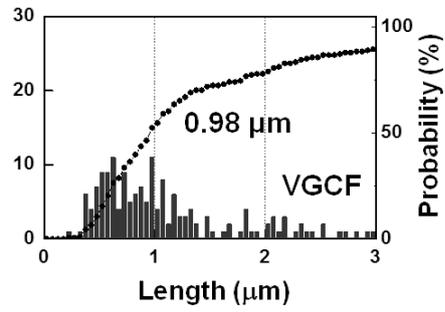
(g)



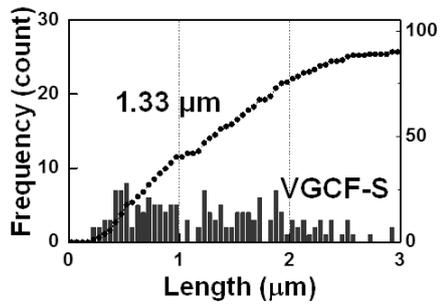
(a)



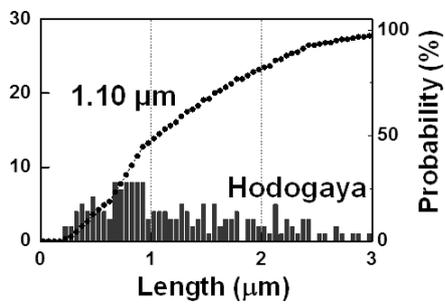
(b)



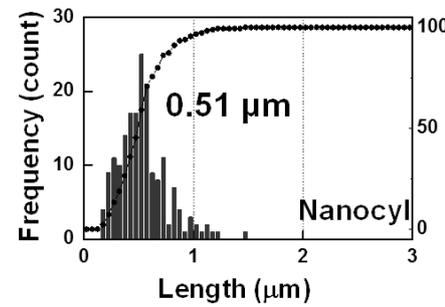
(c)



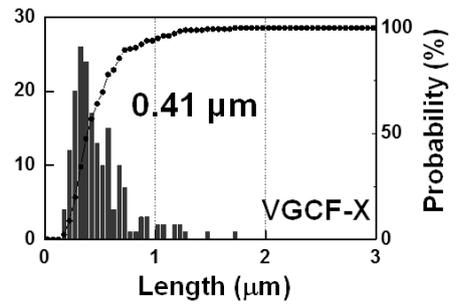
(d)



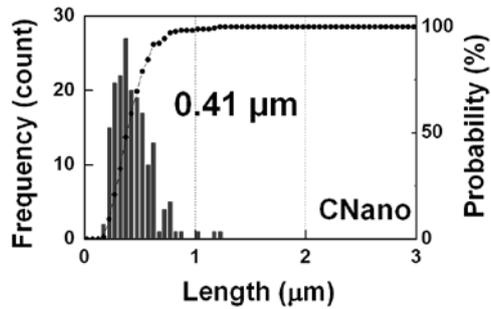
(e)



(f)



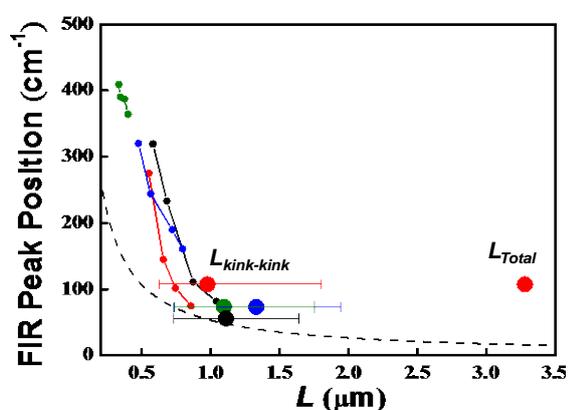
(g)



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。(a)

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。



(b)

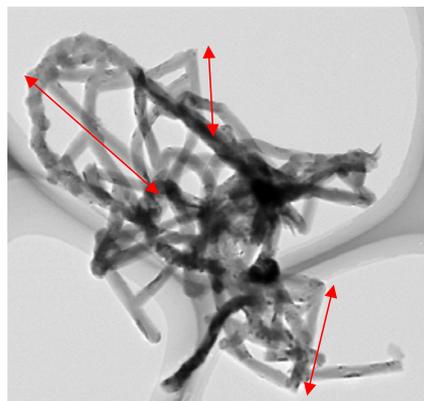


図 2.2.1.2-15 (a) 各多層CNTにおける観測されたFIRピーク位置とSEM観測により見積もられたCNT長さの関係。黒：日機装、赤：VGCF、青：VGCF-S、緑：保土谷。破線は理論曲線。(b) VGCFのTEM像。

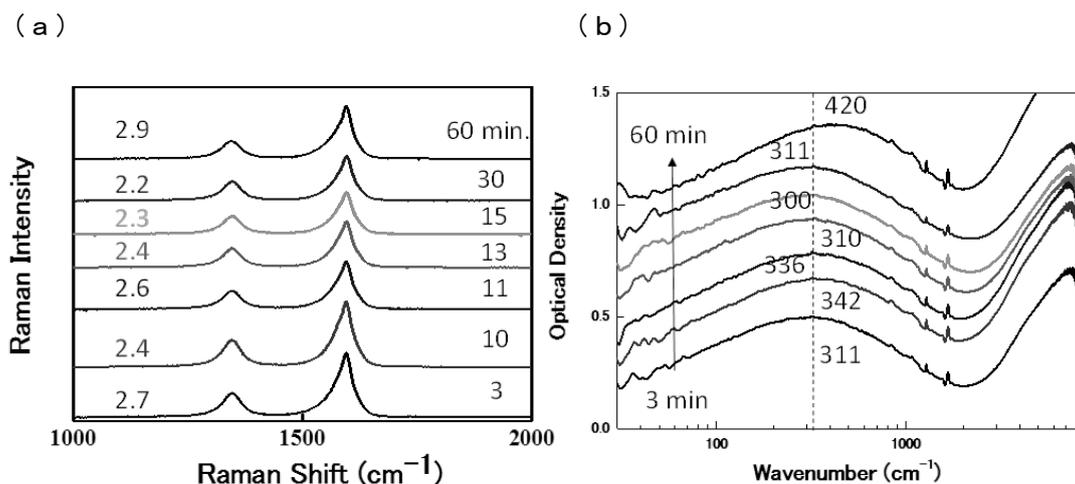


図 2. 2. 1. 2-16 超音波処理を 3～60 分間おこなった SG-CNT 薄膜から測定した (a) ラマン散乱スペクトルと (b) FIR スペクトル。

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基板の試料とほぼ同様の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。

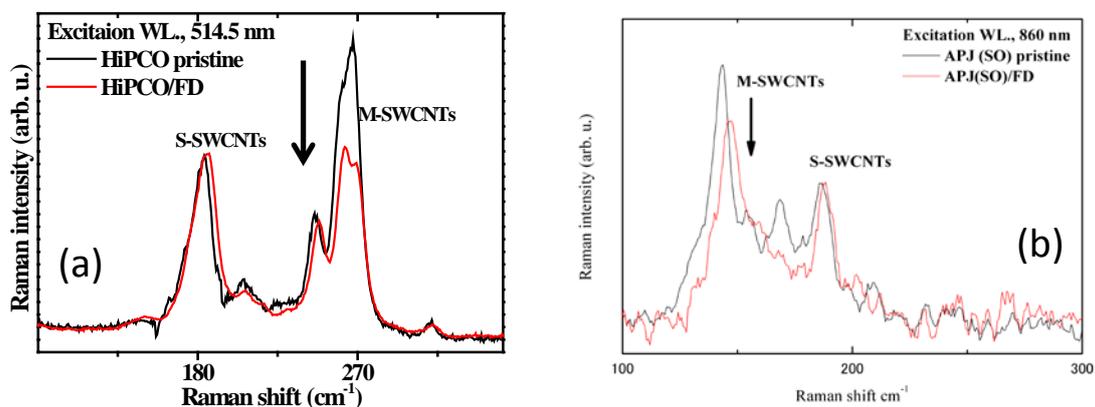


図2.2.1.2-17 フラロデンドロン（FD）によって抽出された(a) HiPCO-CNT 試料と (b) アークCNT試料から得られた共鳴ラマンスペクトルと、元の単層CNT 試料から得られた参照スペクトル(励起波長はそれぞれ(a) 514.5nm、(b) 860nm)

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%に上昇しているを見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。 $100\text{--}170\text{cm}^{-1}$ 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、 $170\text{--}200\text{cm}^{-1}$ 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、 C_{60} 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

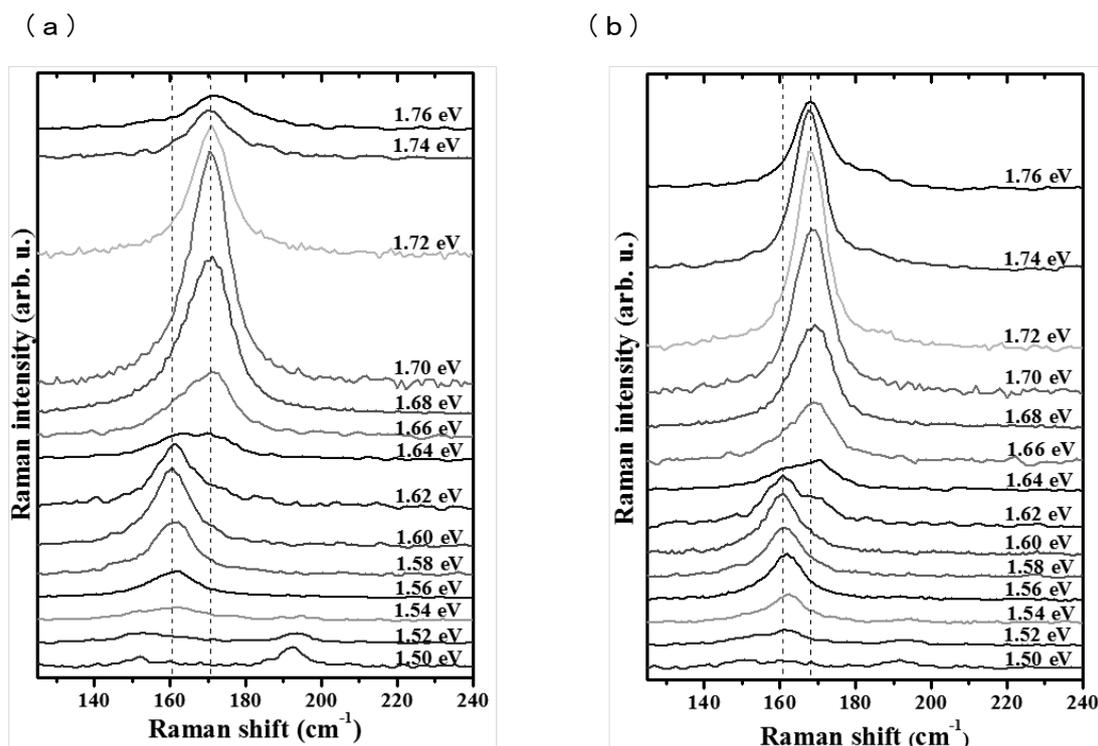


図2.2.1.2-18 (a) 空の単層CNT、(b) C_{60} を内包させた単層CNTから得られた共鳴ラマンスペクトル (RBM領域)。

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。

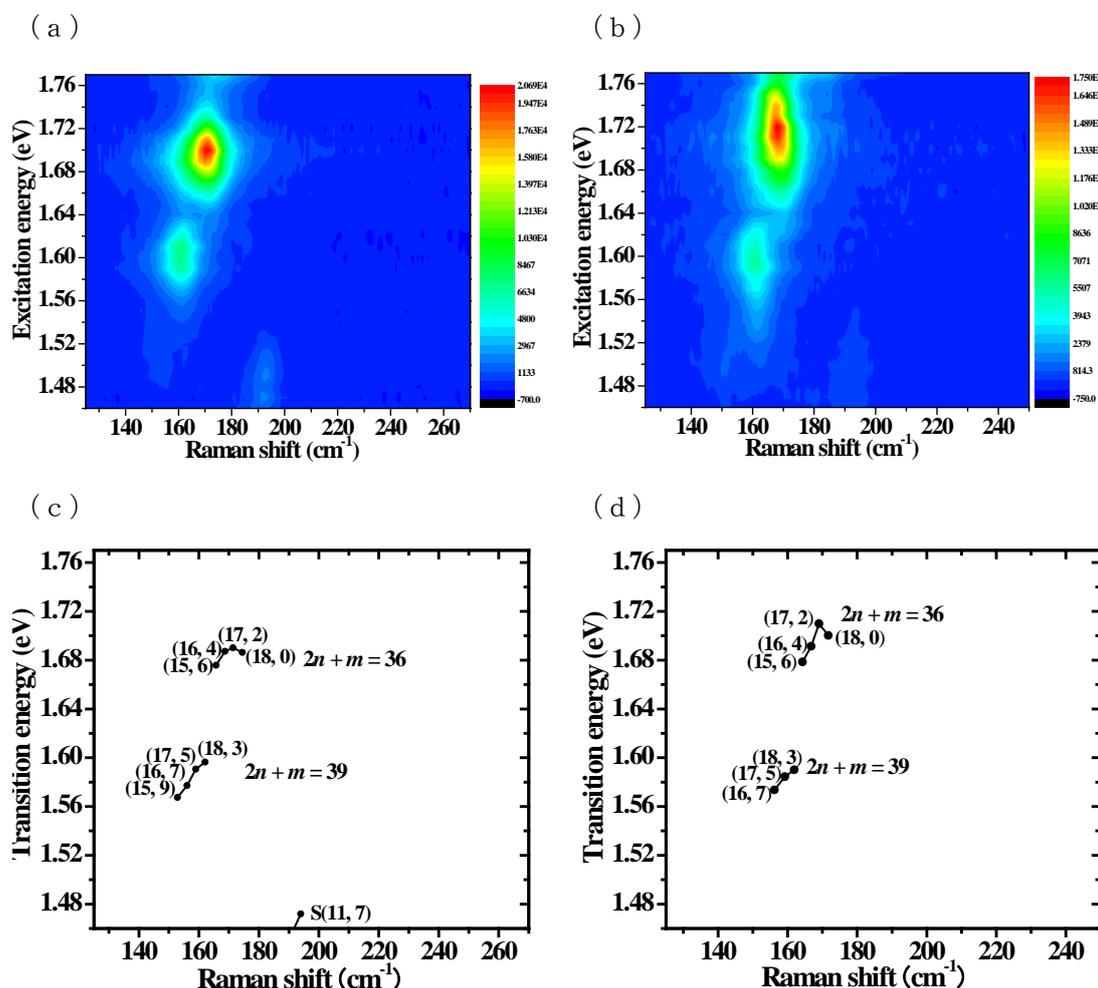


図 2.2.1.2-19 (a) 元のCNTおよび (b) C_{60} 内包CNTより得られたRBM領域の二次元等高線プロット。(c)、(d) 曲線を解析して得られた各ピーク位置と同定されたカイラル指数。

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。

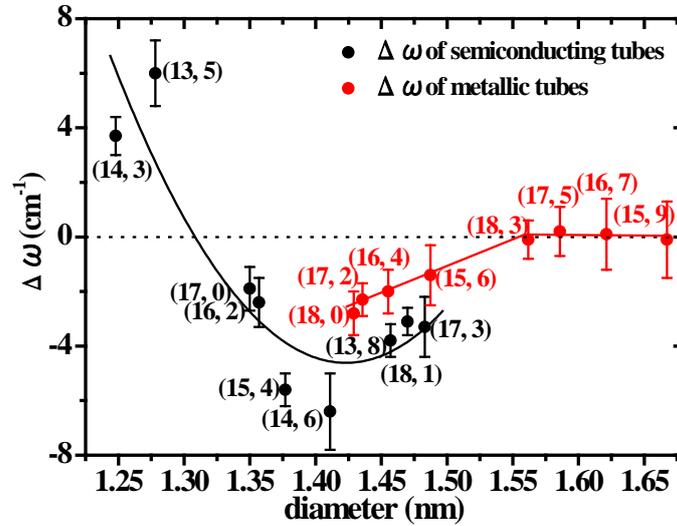


図 2.2.1.2-20 C_{60} を内包することによるRBM振動数変化 ($\Delta \omega$) のCNT直径依存性。黒丸が半導体CNT、赤丸が金属CNT。

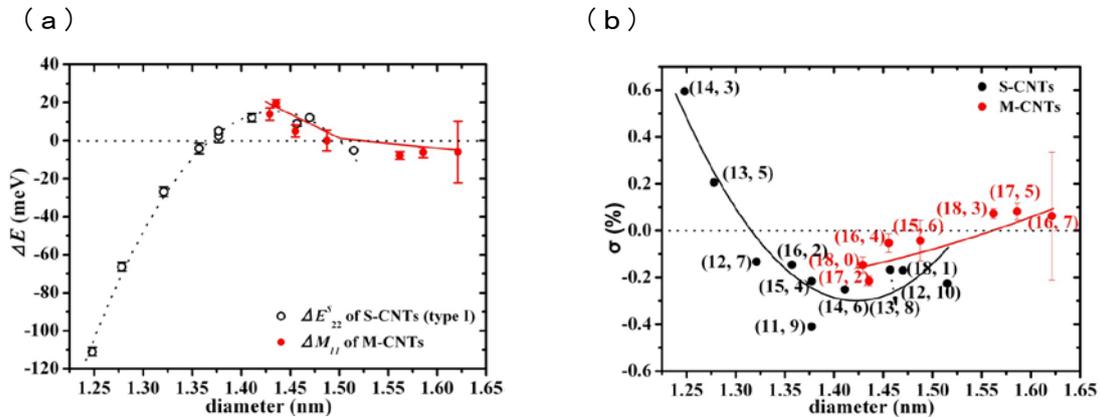


図 2.2.1.2-21 (a) C_{60} 内包前後でのCNTの光学遷移エネルギーの変化 (ΔE) のCNT直径依存性。黒丸が半導体CNT、赤丸が金属CNT。(b) ΔE から見積もられた各CNTにかかった動径方向へのひずみ (σ)。黒点が半導体CNT、赤点が金属CNT。

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が溶媒である重水を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。

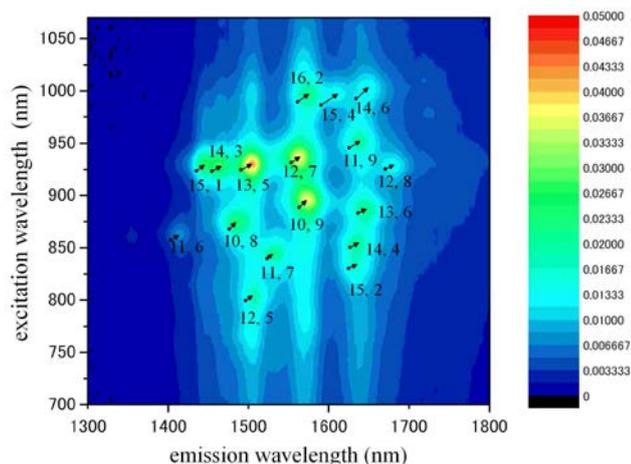


図 2.2.1.2-22 空気中で酸化処理を施した単層CNTから得られた2次元発光(PL)マップ

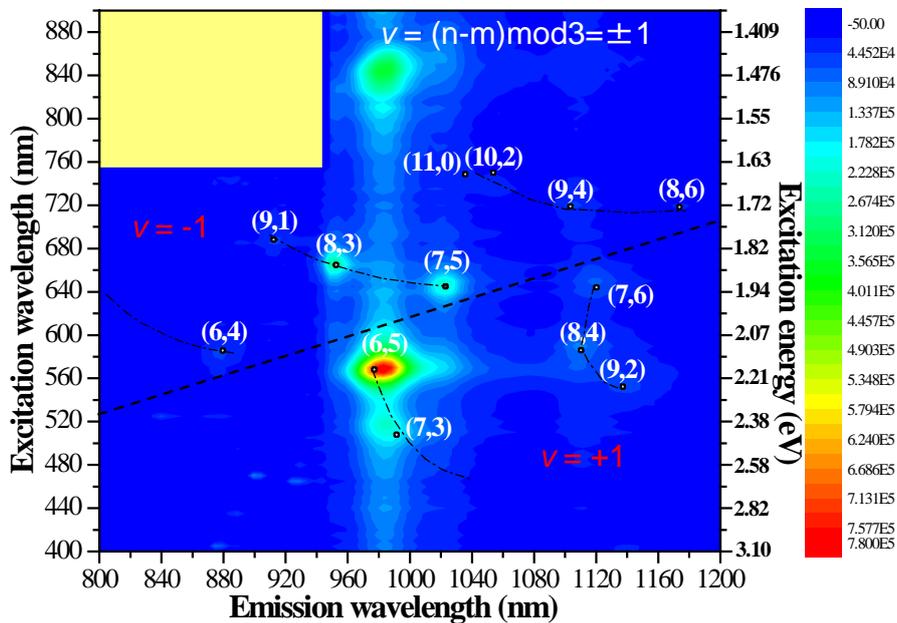


図2. 2. 1. 2-23 C-M-CAT単層CNTの分散水溶液から得られた二次元PLマップ。

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-M-CAT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0.1~1 μ m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

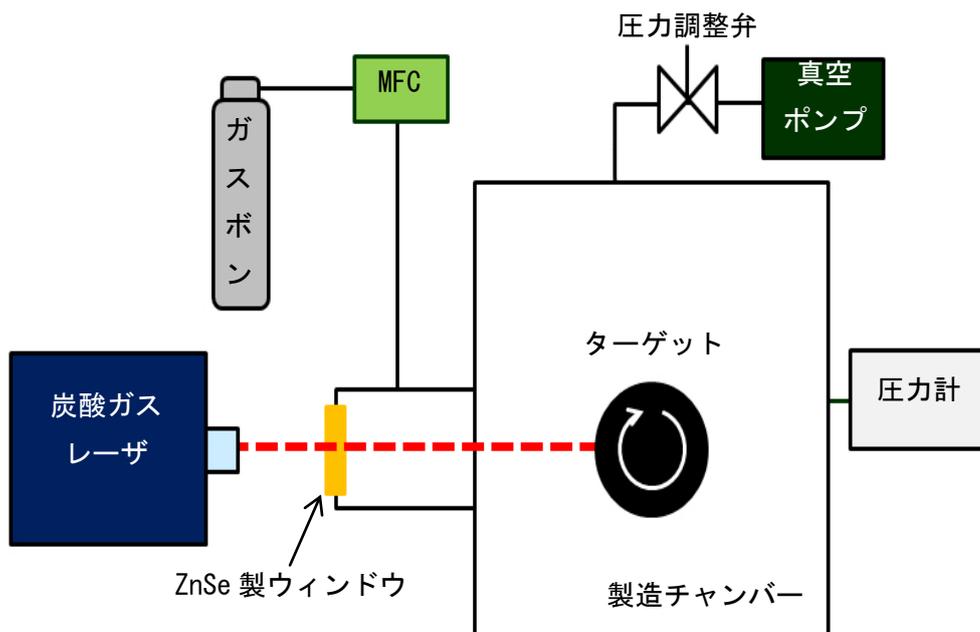


図 2.2.1.3-1 炭酸ガスレーザー蒸発法を用いた単層CNT製造装置の概要。

長：10.6 μ m) 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。

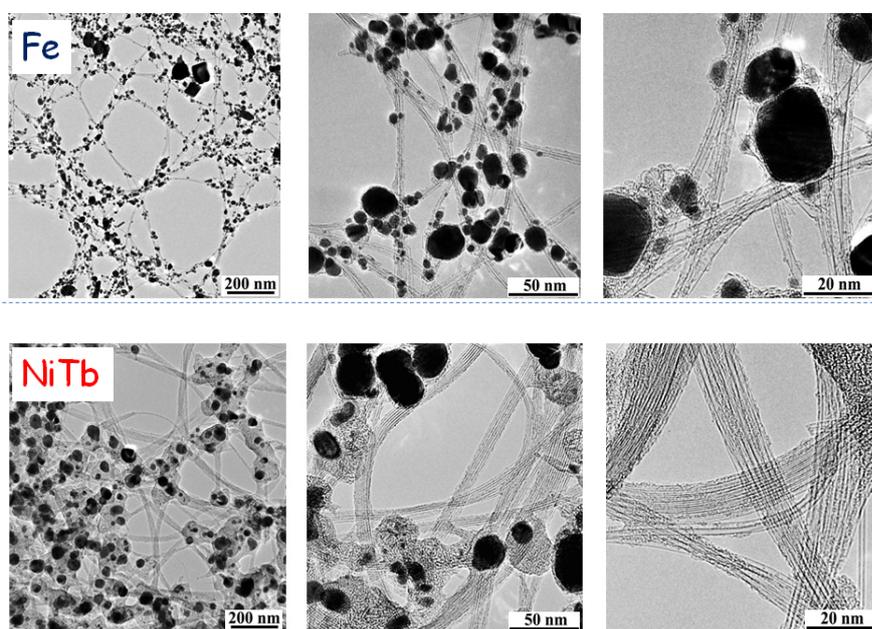


図2.2.1.3-2 Fe触媒とNiTb触媒含有ターゲットで製造した単層CNTのTEM像。

(2) 量産化技術検討

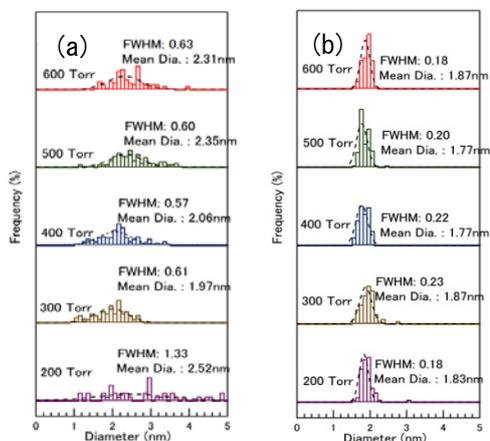


図 2.2.1.3-3 (a) Fe 触媒と (b) Ni/Tb 触媒含有ターゲットを使用し、異なる圧力で製造した単層CNTの直径ヒストグラム。

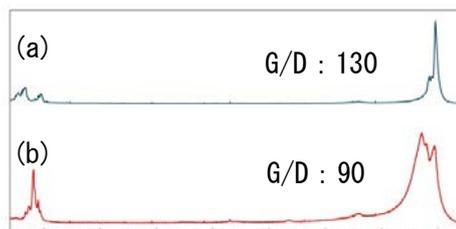


図 2.2.1.3-4 (a) Fe 触媒と (b) Ni/Tb 触媒含有ターゲットでそれぞれ製造した単層CNTの代表的なラマンスペクトル。

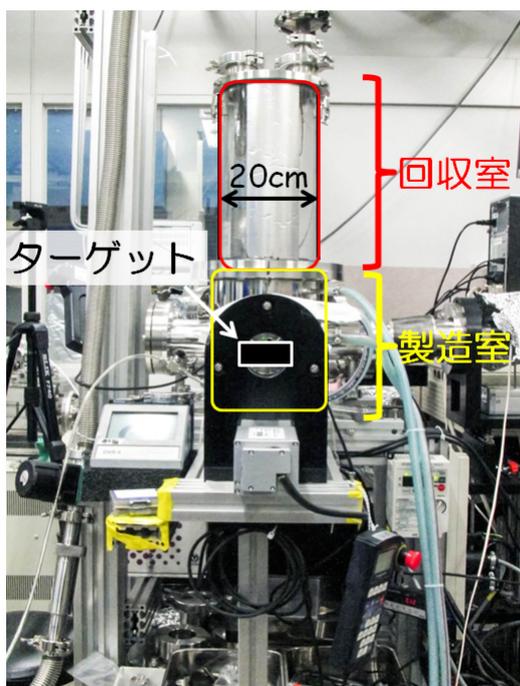


図 2.2.1.3-5 単層CNTの量産化技術検討用装置の全体像。

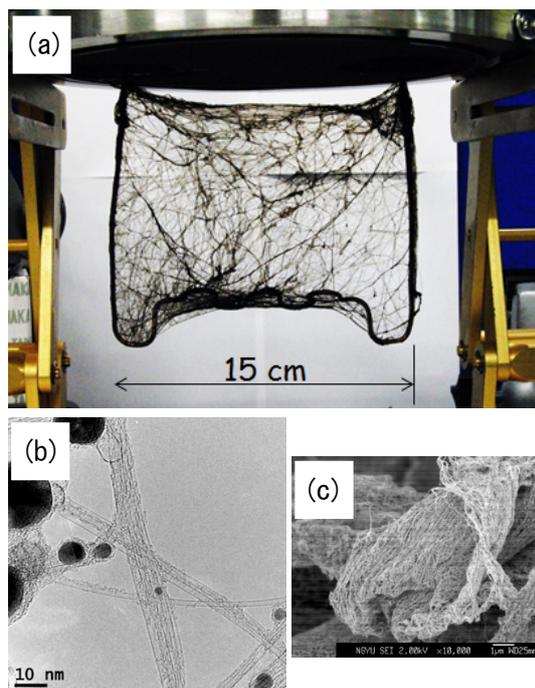


図 2.2.1.3-6 量産化技術検討用装置で製造した単層CNTの (a) 写真と (b) TEM像、(c) SEM像。

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。

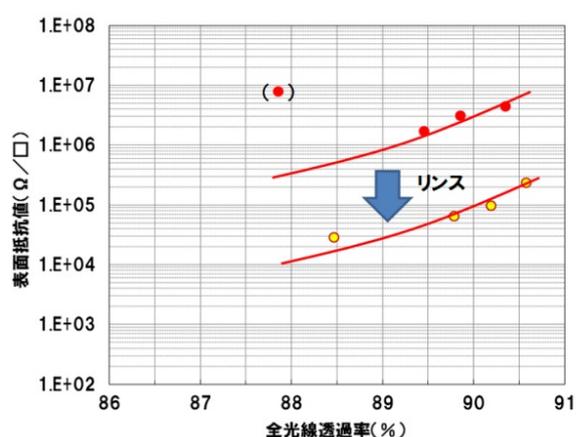


図 2.2.1.3-7 未処理単層 CNT のシート抵抗測

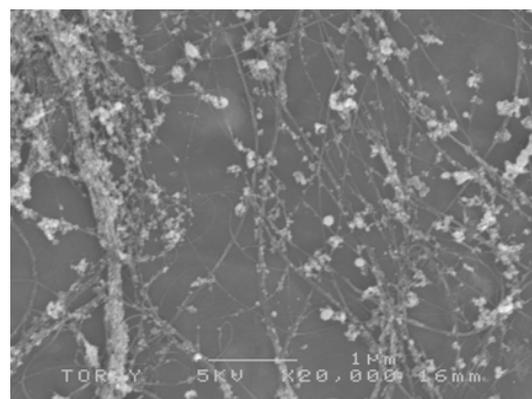


図 2.2.1.3-8 シート抵抗測定に使用した膜表面の SEM 像。

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（スーパーグロース法や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 「スーパーグローース法CNTの形状制御と形状評価技術開発」

2. 2. 1. 4. 1 「スーパーグローース法による単層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。

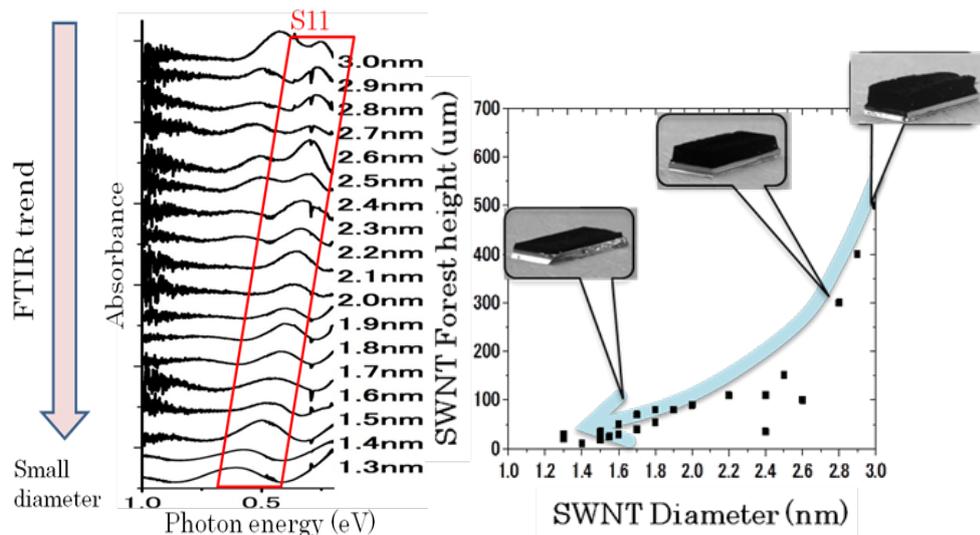


図 2.2.1.4.1-1 (左) 直径制御範囲を示す光学的吸収スペクトル；
(右) 単層CNTフォレストの収率（高さ）と直径の関係

(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的のガスの混合、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。

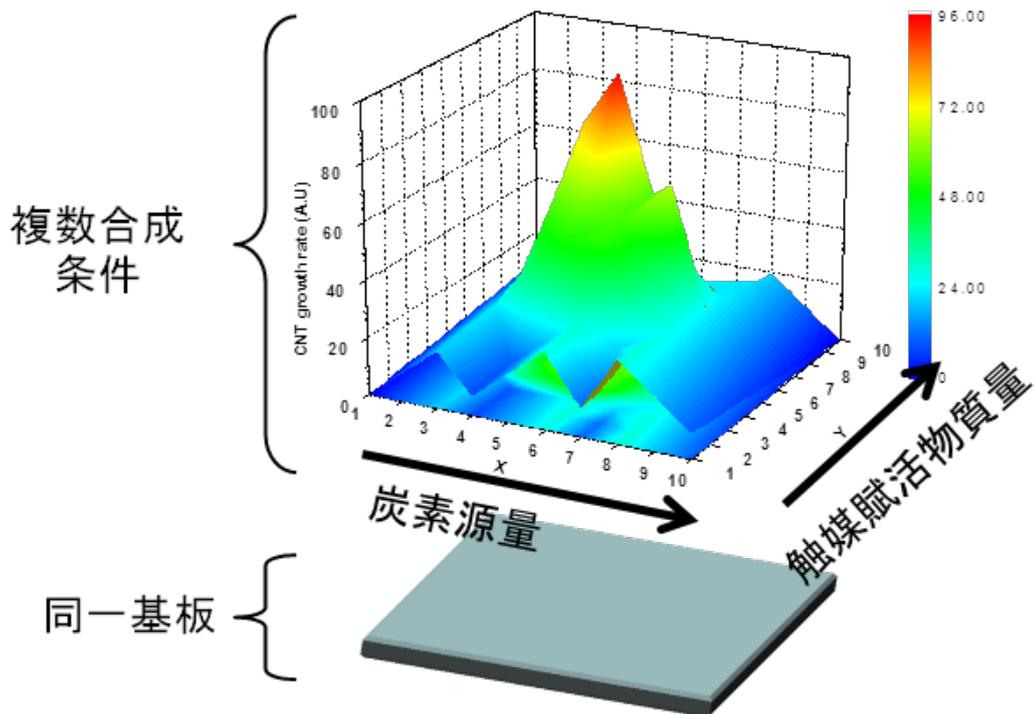


図 2. 2. 1. 4. 1-2 広範囲合成条件探索装置における基板表面上のガス流通分布の概略図

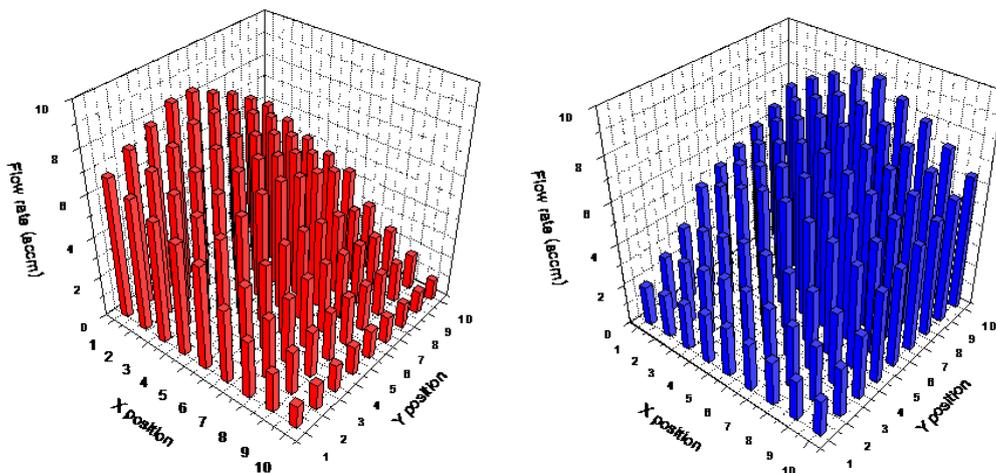


図 2. 2. 1. 4. 1-3 炭素源（赤）および触媒賦活剤（青）のガス流通分布シミュレーション

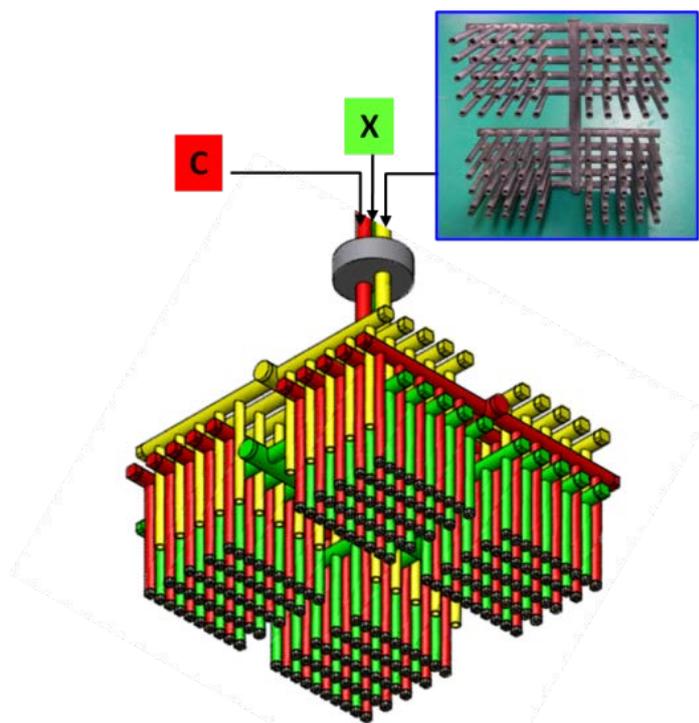


図 2.2.1.4.1-4 トリプルシャワーシステムの概略図（挿入写真：ノズル 3 個のうちの 1 個）

（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。

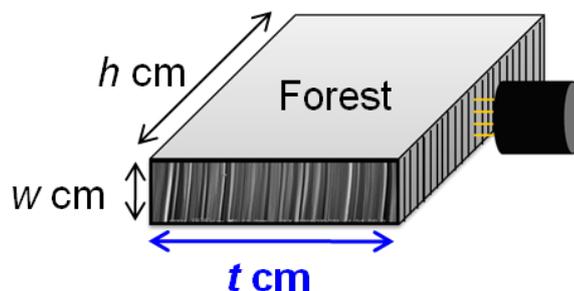


図 2. 2. 1. 4. 2-1 四端子プローブの概略図

(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。

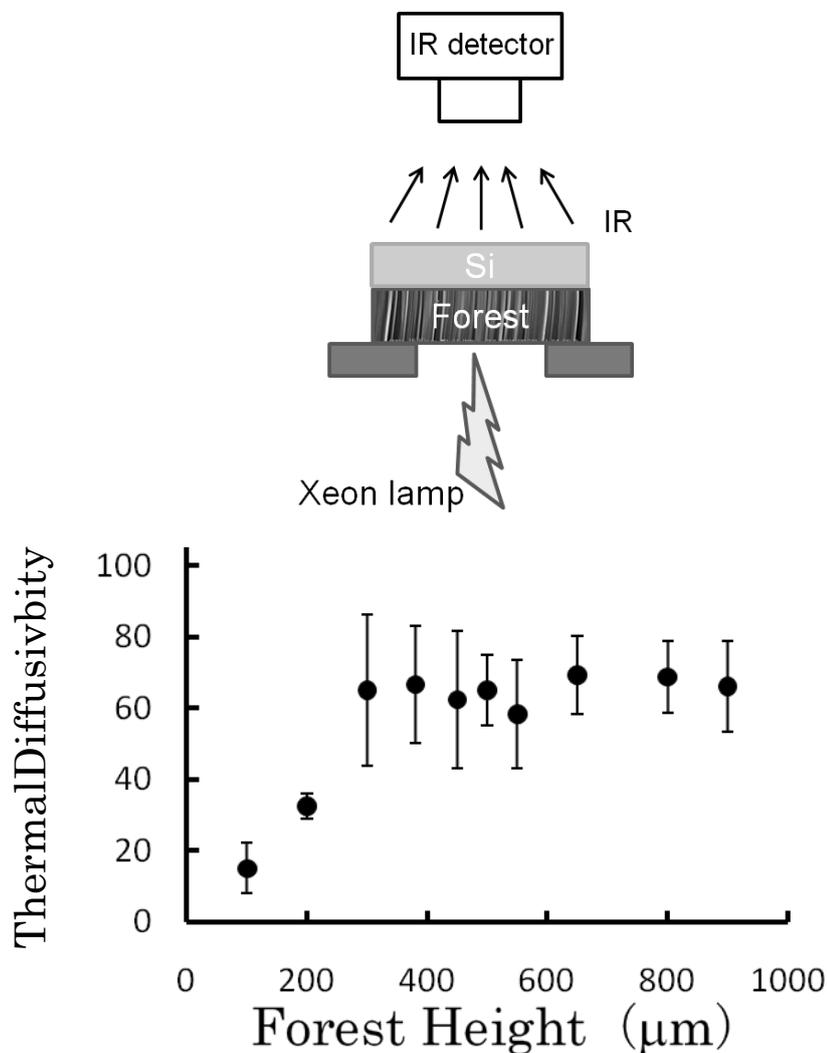


図 2. 2. 1. 4. 2-2 (上) 単層CNTフォレストの熱特性評価の概略図
(下) 再現可能かつ測定可能な熱拡散率の高さ範囲

(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。

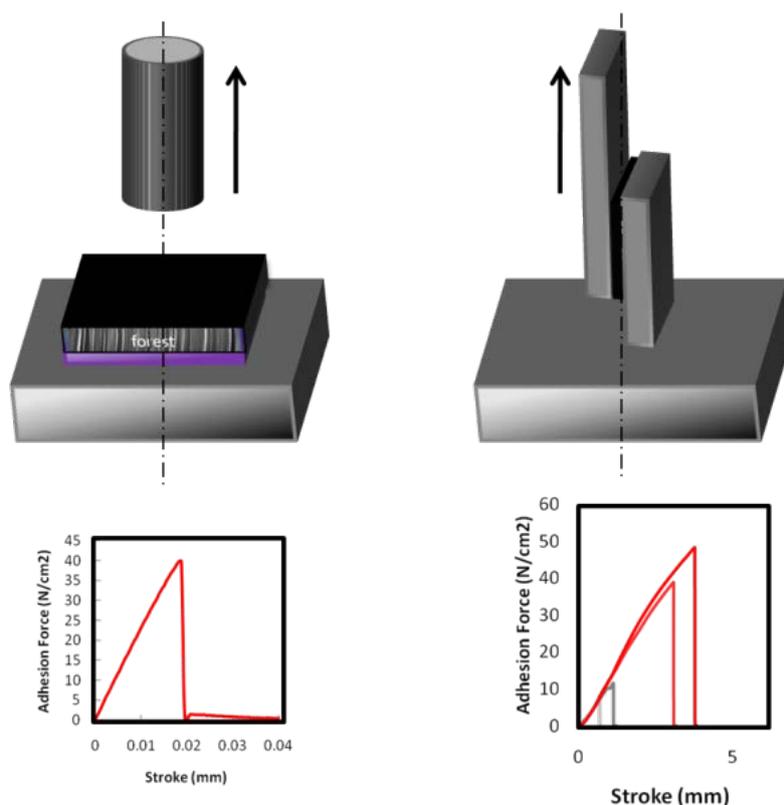


図 2.2.1.4.2-3 (上) 引張試験装置を用いた乾燥接着測定の概略図
(下) 接着強度を示す応力・ストロークのデータ例

(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ため、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。

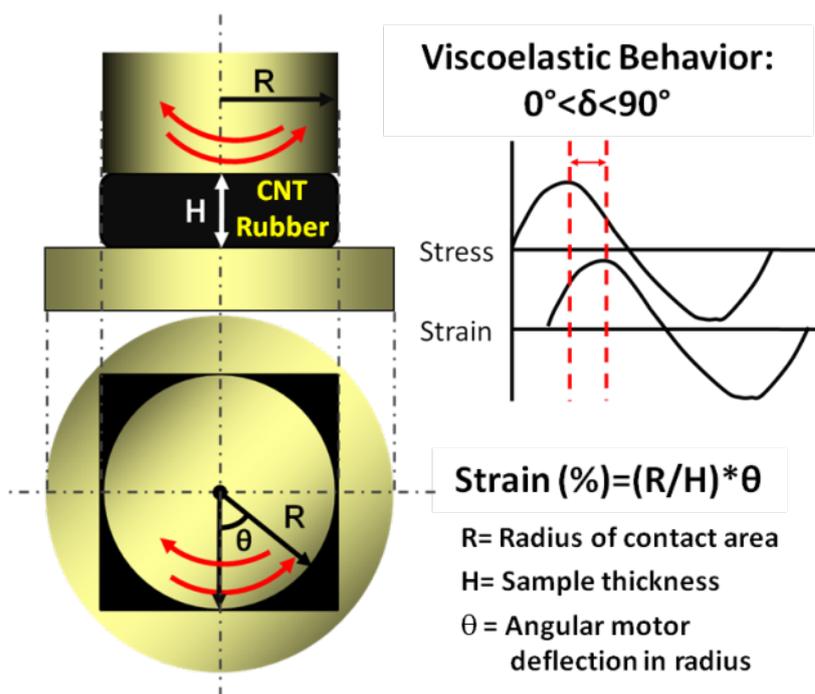


図 2. 2. 1. 4. 2-4 粘弾性挙動（正弦波応力、正弦波歪、位相差角）

(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)。

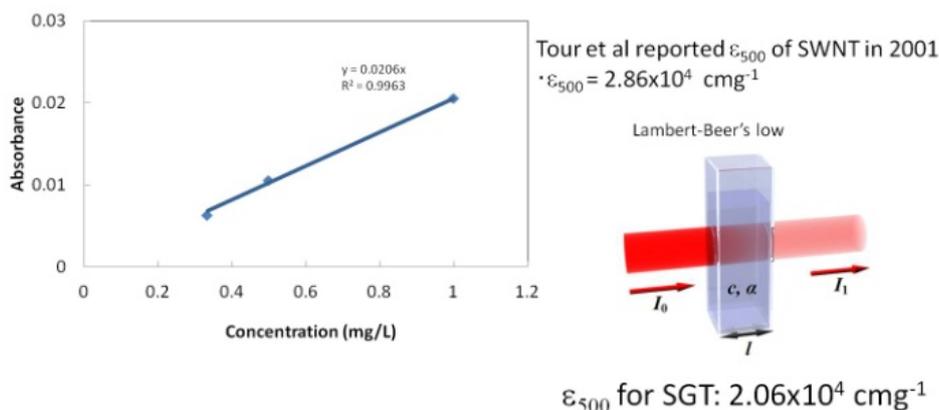


図 2.2.1.4.2-5 単層CNTの濃度と 500nmにおける吸光度の関係。直線の傾きから吸光係数 $2.86 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ が求められる。

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。

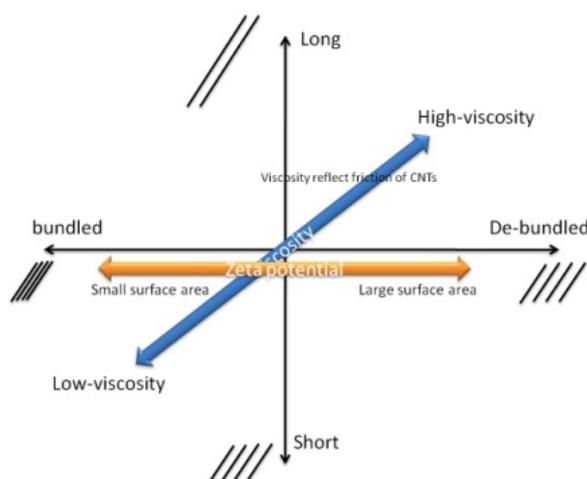


図 2.2.1.4.2-6 単層CNTの形態評価。縦軸はレーザー散乱による凝集体サイズ、横軸はバンドルの解れ具合をプロットすることにより、単層CNTの取り得る様々な形態を評価する事が出来る。

(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。一般的なる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($HOF=0.13\sim0.19$)を維持しながら、密度が $3.3\sim54\text{ mg/cm}^3$ 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

(1 1) 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。

(1 2) 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。

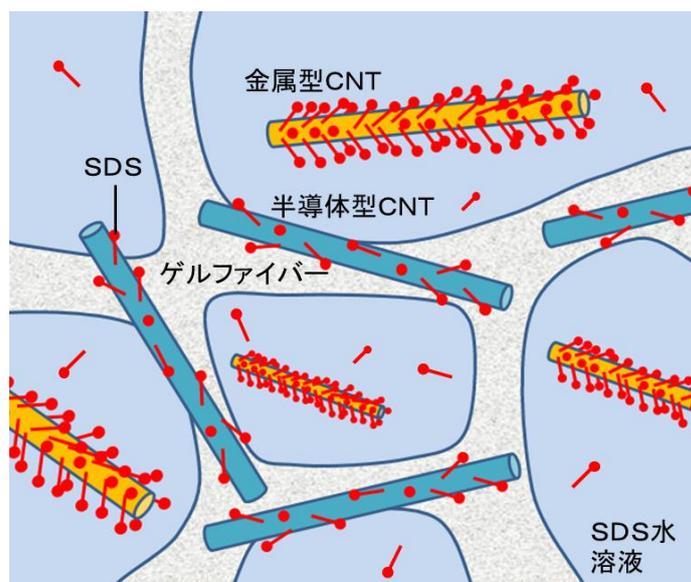


図 2. 2. 2-1 単層CNT-界面活性剤-ゲルの相互作用の概念図

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。

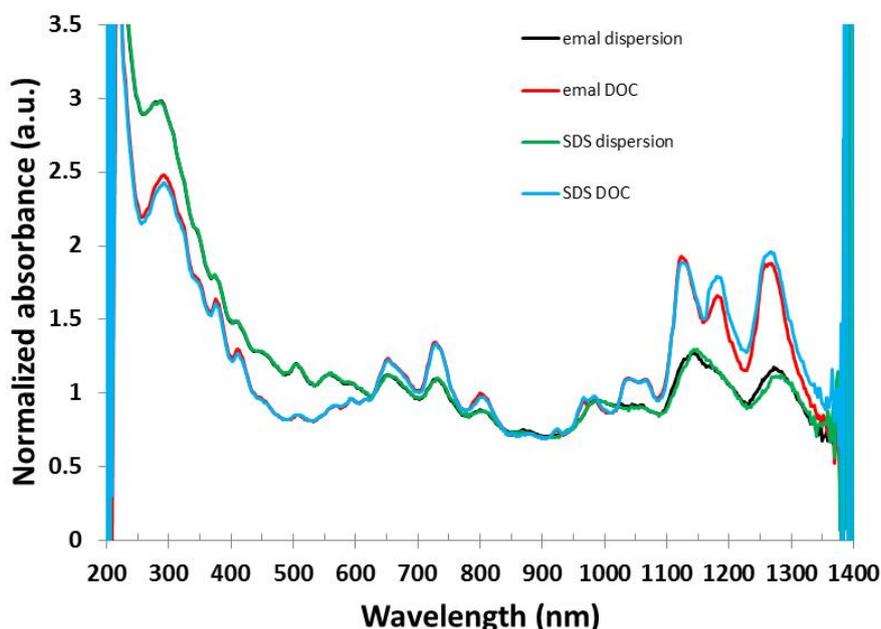


図 2.2.2-2 SDSとエマールOによる分離の比較（光吸収スペクトル）

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(特殊ポ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ラルエーテル) 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

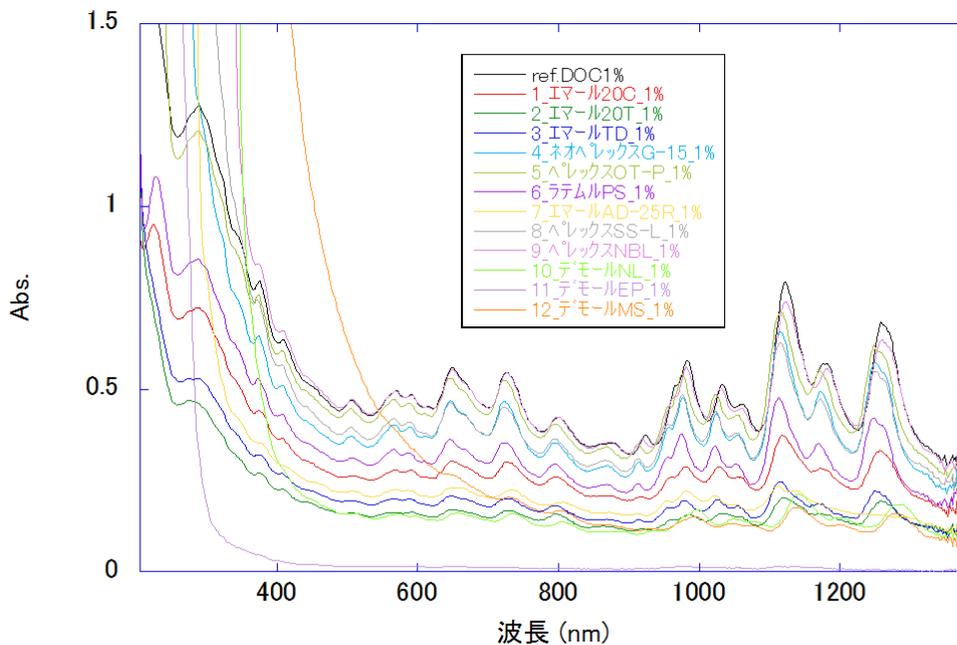


図 2.2.2-4 1~12 の界面活性剤による半導体単層CNTの溶出結果

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。

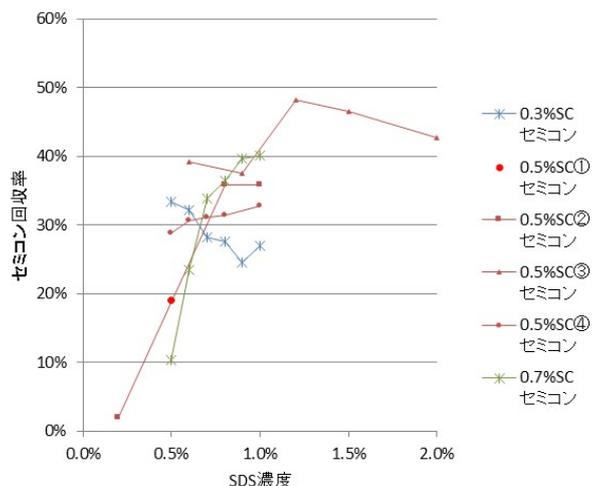
結論として、半導体型CNTのゲルへの吸着にはSDSが必須であり、これは量産型のエマルOという分散剤で置き換えが可能であった。研究用試薬に比べて1/10以下のコス

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%)

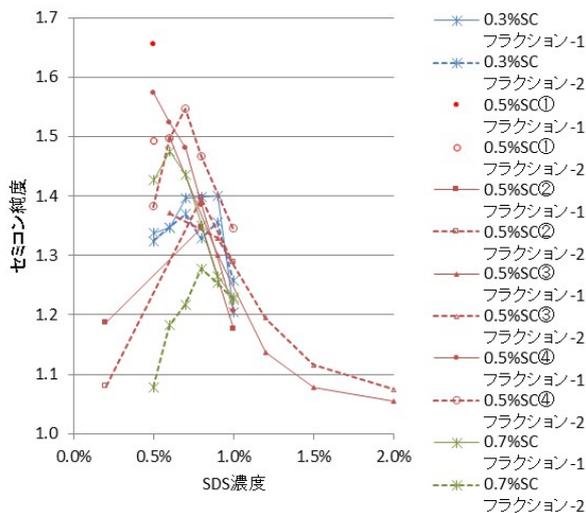


図 2.2.2-5 SDSとSC混合系のeDIPS半金分離における
半導体画分の収率（上）と純度（下）

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。

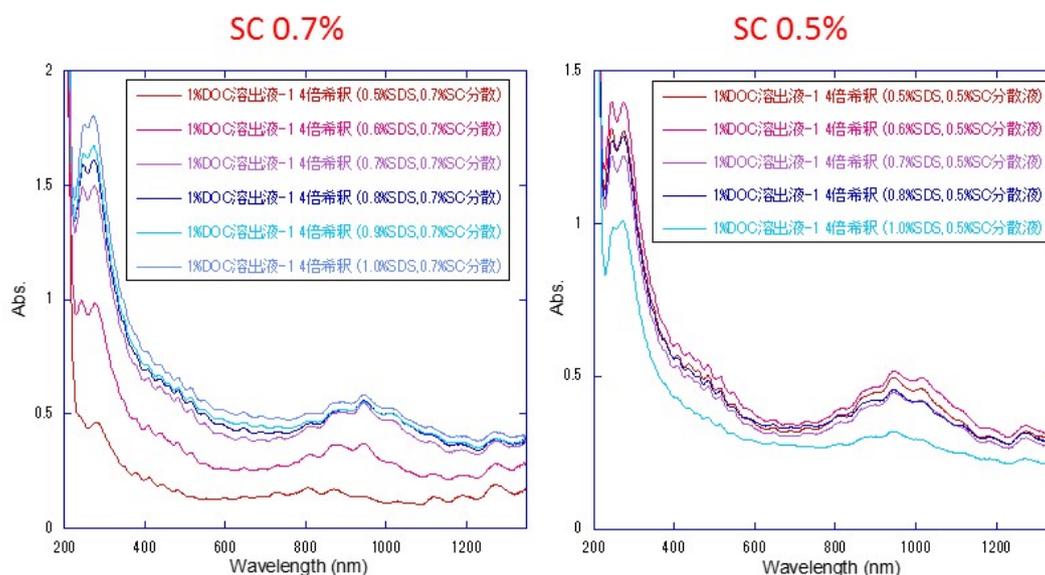


図 2. 2. 2-6 各濃度で分離された半導体型C N T分散液の光吸収スペクトル

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 C 0. 5%の場合、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 C 0. 7%の場合、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 C 0. 5%の純度を上回る事がなく、S C 0. 7%は分離に適さない事がわかる。しかし、S D S 0. 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 S 0. 7%、S C 0. 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。

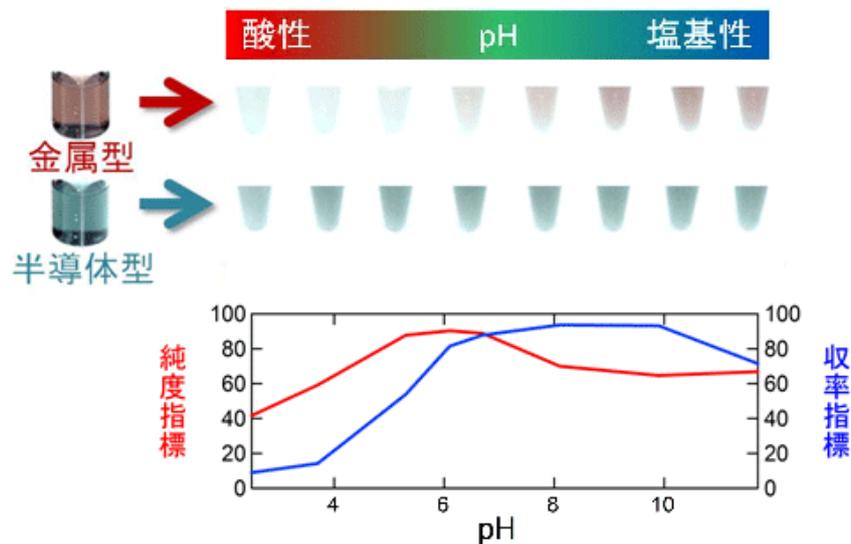


図 2.2.2-7 単層CNT分散溶液のpHと半導体型CNTの分離純度指標および収率指標の関係

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、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のフラクシオンでは、この吸収が大きくなり、半導体型CNTのフラクシオンでは、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。

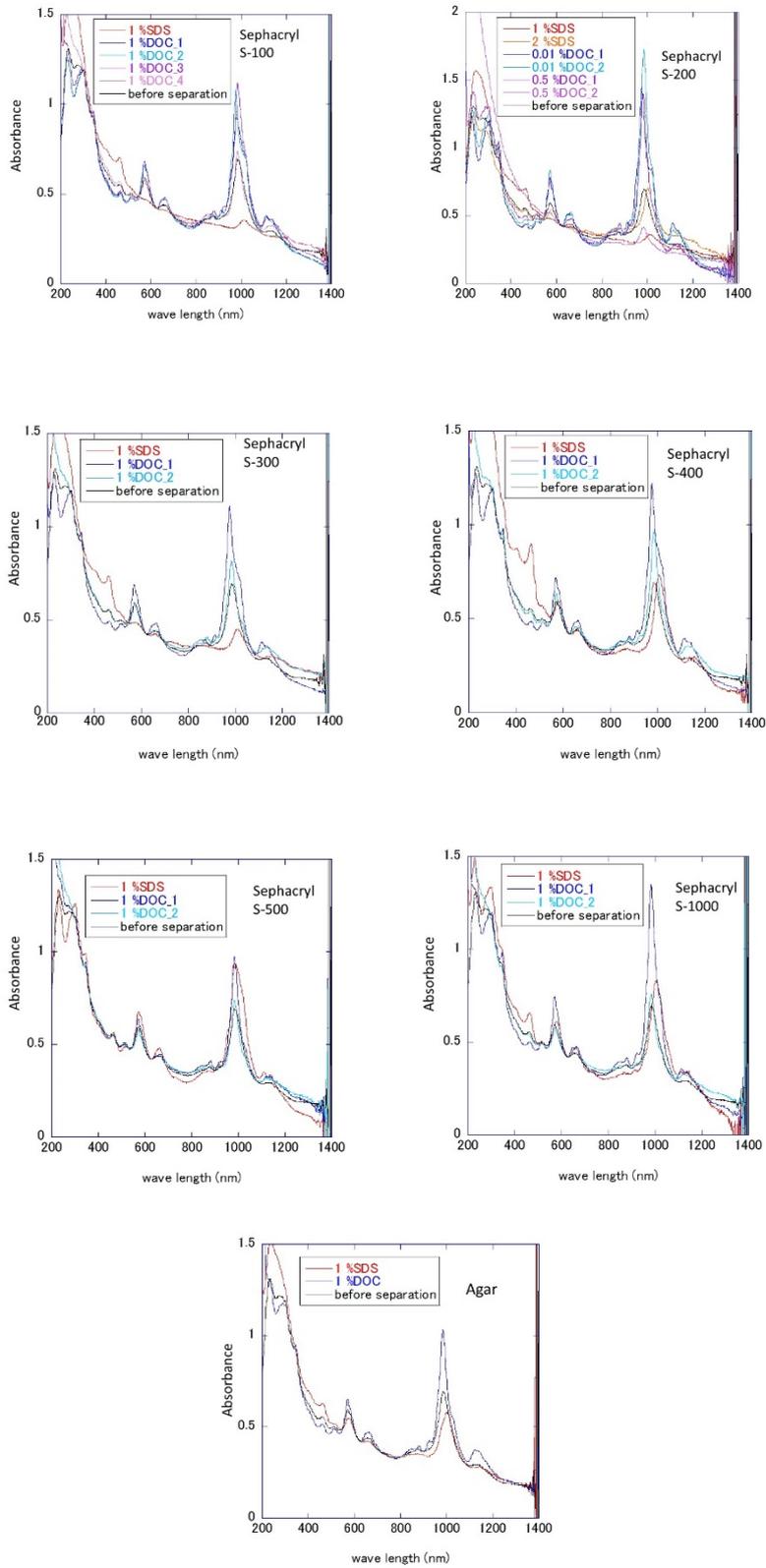


図 2.2.2-8 SG65-CNTの各ゲルでの分離結果

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

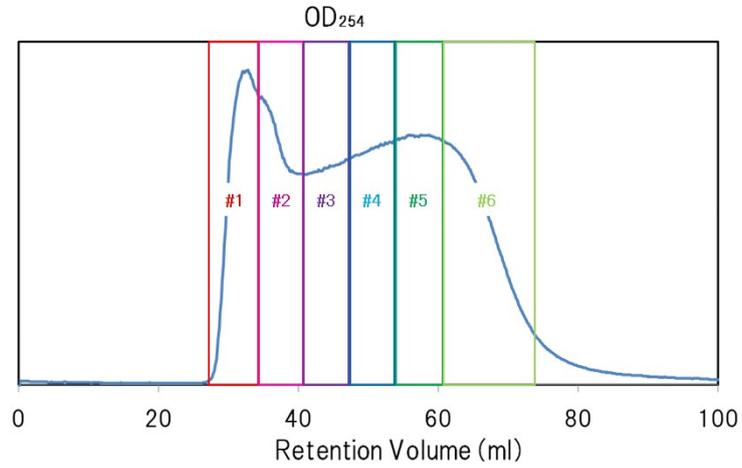


図 2.2.2-9 サイズ排除クロマトグラフィーに使用したカラム（左）と
クロマトグラム（右） 図中の番号は、採取したフラクションを示す。

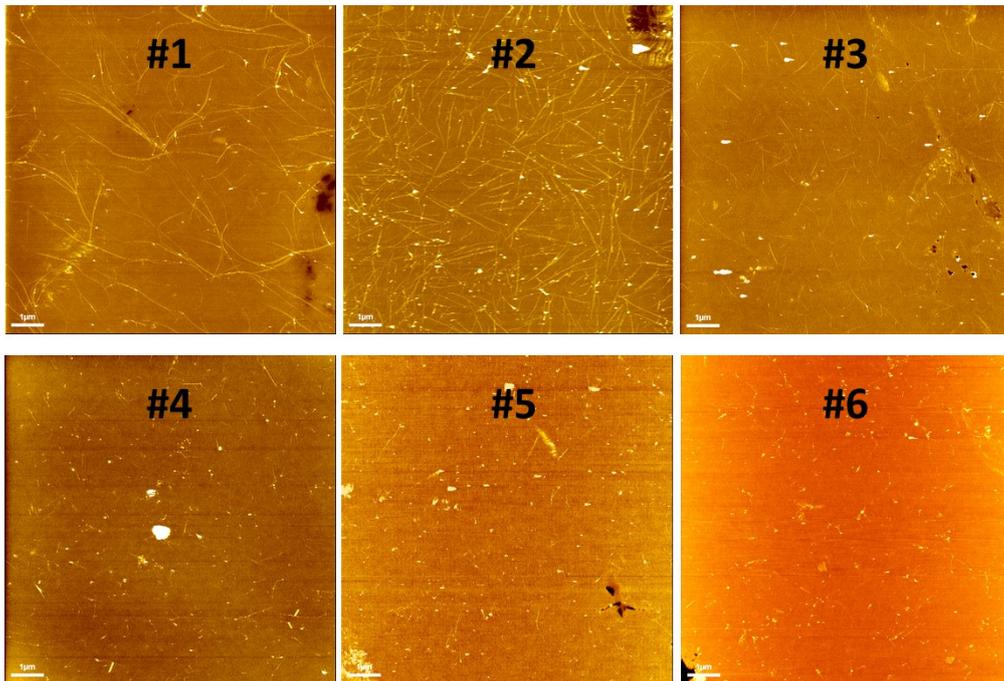


図 2.2.2-10 各フラクションのCNTのAFM像。スケールバーは1 μm。

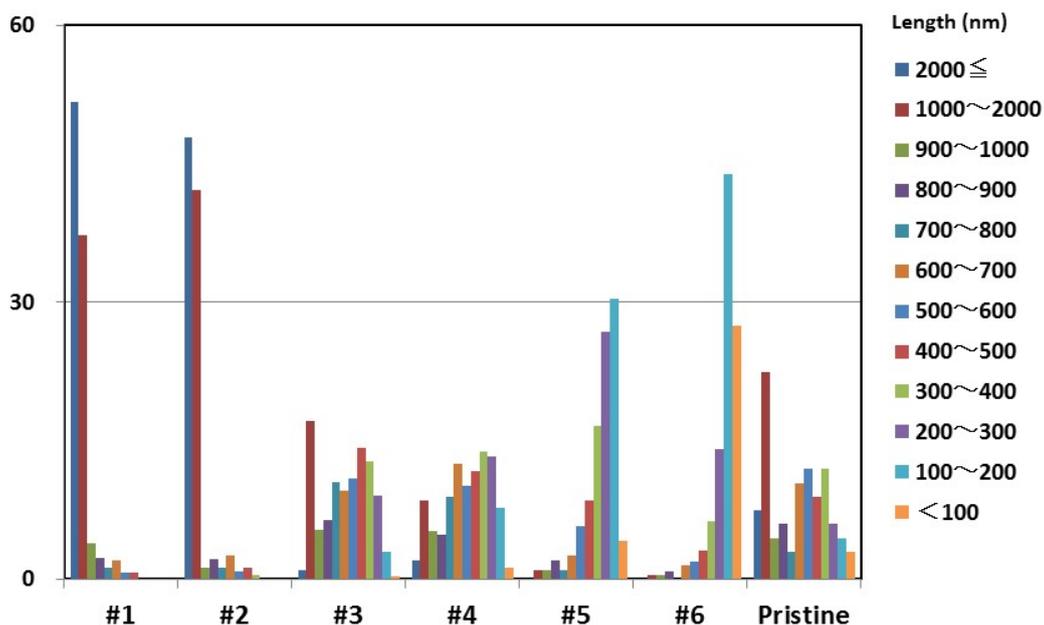
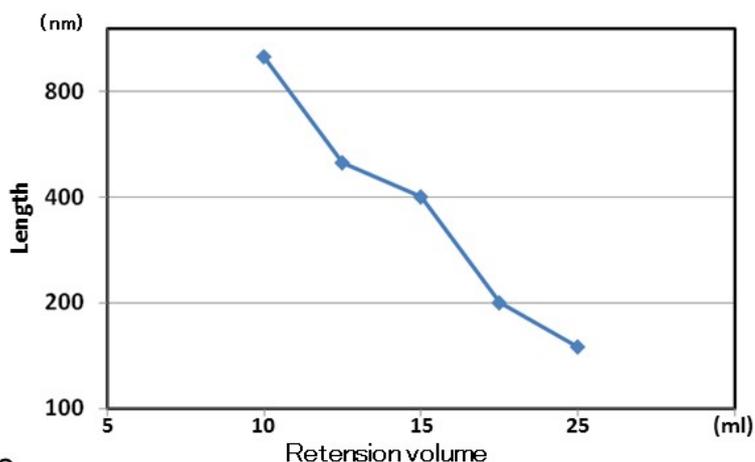
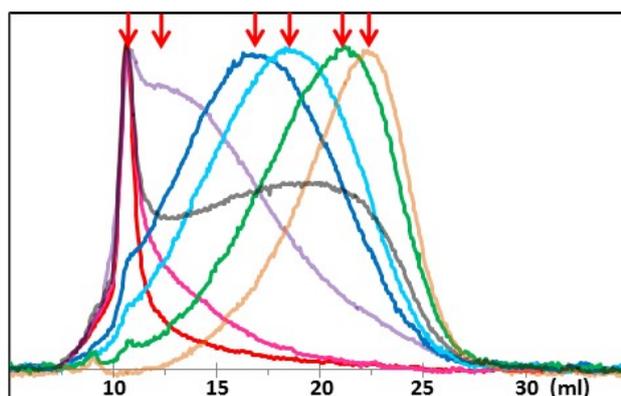


図 2.2.2-11 A FM像から測定した各フラクションのCNTの長さ分布

A FM像から、#1のCNTは長さ1マイ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マイクロンを超える長さが多数である。#3になると、1マイクロン以下の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マイクロン未満の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ることがわかる。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%SC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マイ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マイクロンよりも長い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。

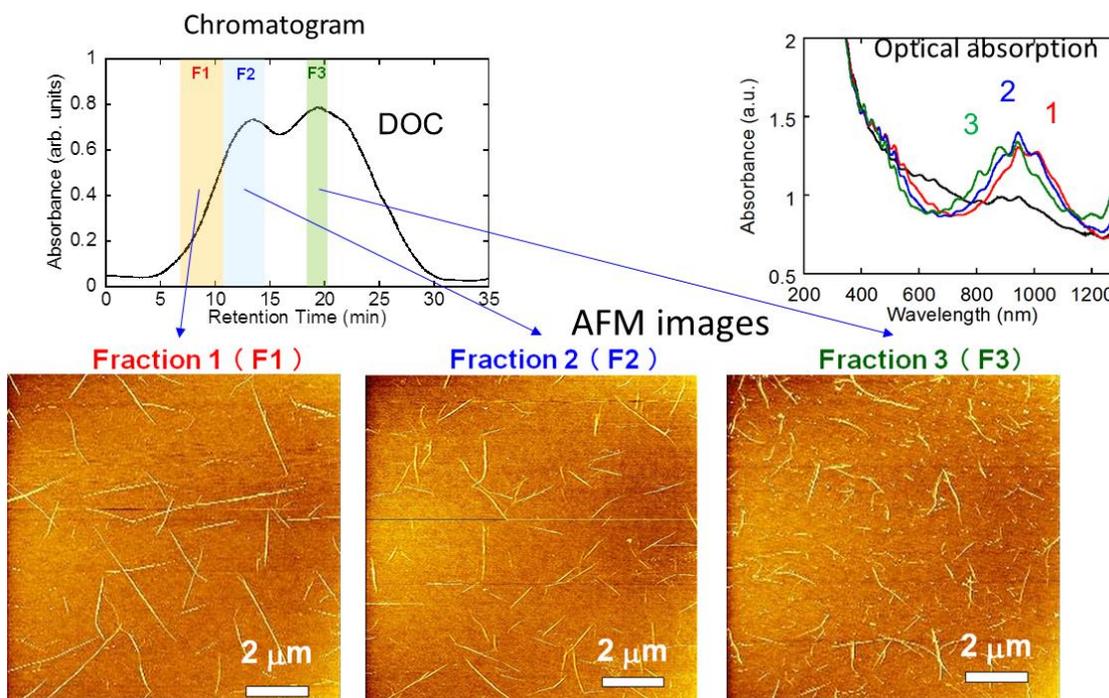


図 2.2.2-13 半導体型単層CNT溶出過程でのサイズ排除クロマトグラフィーの結果

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。

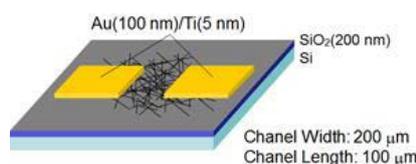


図 2.2.2-14 F1フラクションの半導体型単層CNTで作製した薄膜型トランジスタの構造

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は無意味であり、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。

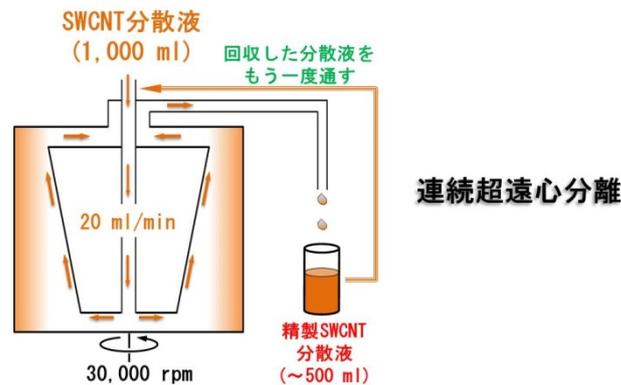


図 2. 2. 2-15 連続超遠心分離の模式図

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。

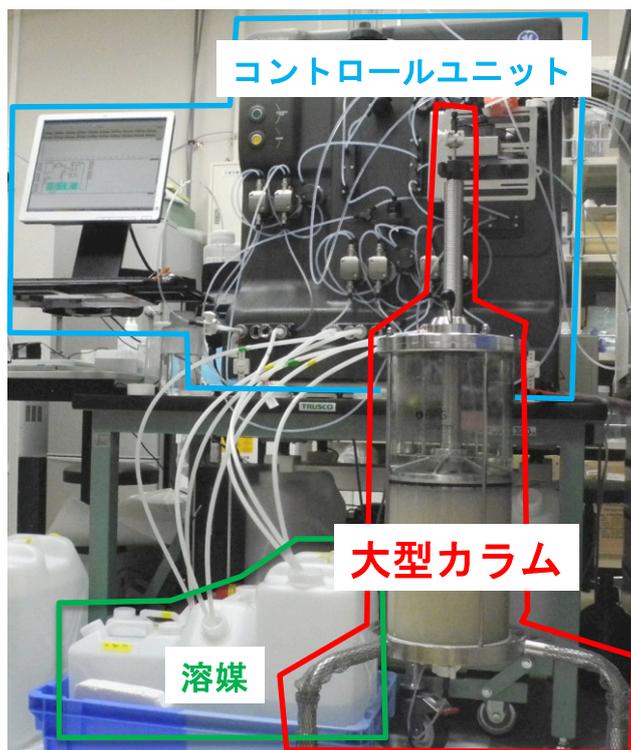


図 2. 2. 2-16 開発した単層CNT大量分離装置

	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

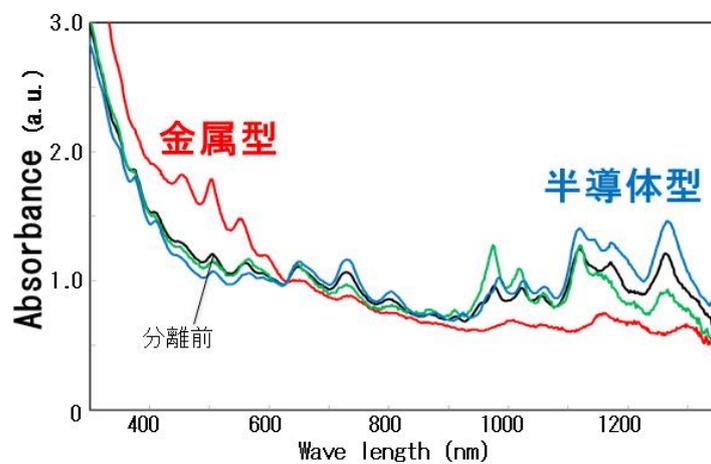


図 2. 2. 2-18 パイロットシステムで分離された単層CNTの光吸収スペクトル

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。

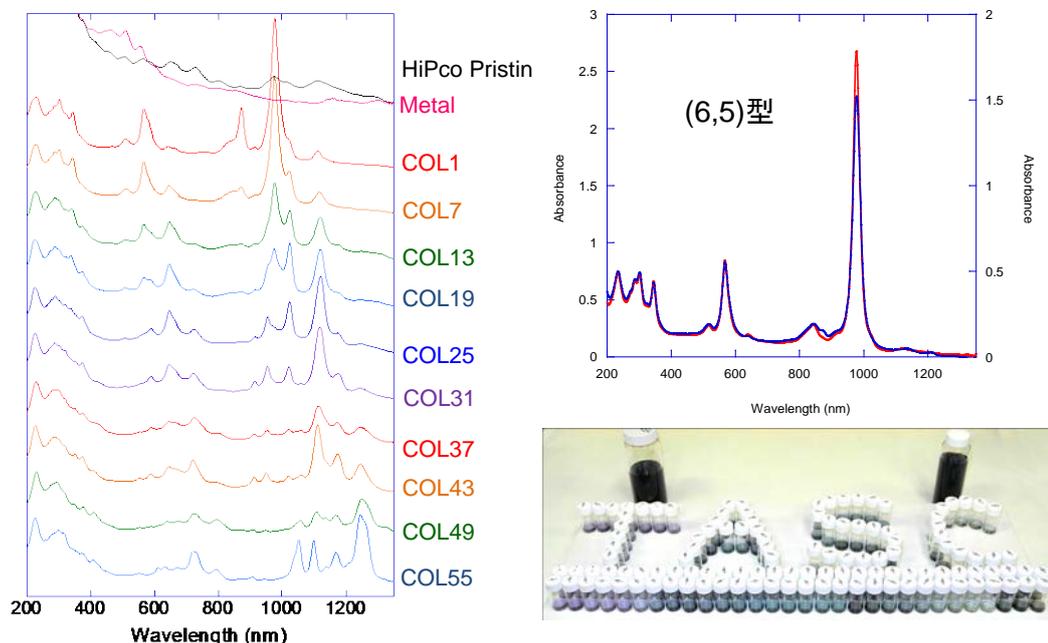


図 2.2.2-19 構造で分離された 60 種類の半導体型単層 CNT の光吸収スペクトル (抜粋) (左)、(6,5) 型のみを単離した分散液の光吸収スペクトル (右上)、分離液の様子 (右下)

(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、e D I P S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)

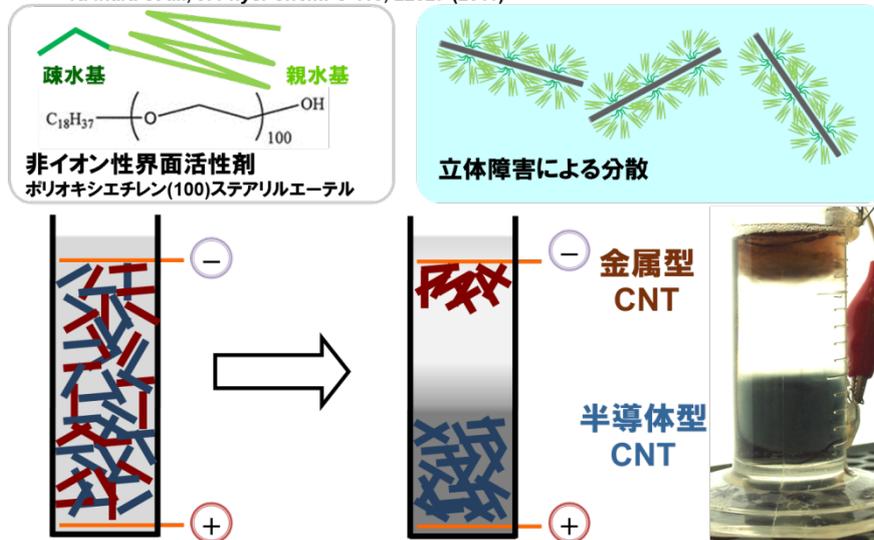


図 2.2.2-20 無担体電気泳動法による金属型・半導体型CNT分離の概要。(左上) 使用する非イオン性界面活性剤。(右上) CNTミセルの模式図。(左下) 初期型分離槽による半金分離の模式図。(右下) 分離終了時の分離槽画像。

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 100) 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 100 (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 100 (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NT11 (平成23年7月11日-16日、英国ケンブリッジ) および応用物理学会 (平成23年8月29日-9月2日、山形大学) において発表した。

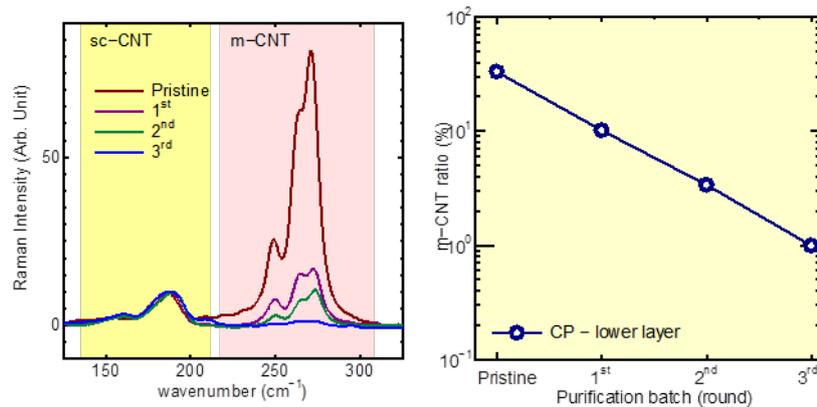


図 2.2.2-21 反復処理における共鳴ラマンスペクトルの変化および半導体型 CNT 分散液に含まれる金属型 CNT 比率

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 eDIPS 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 をチャン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)。

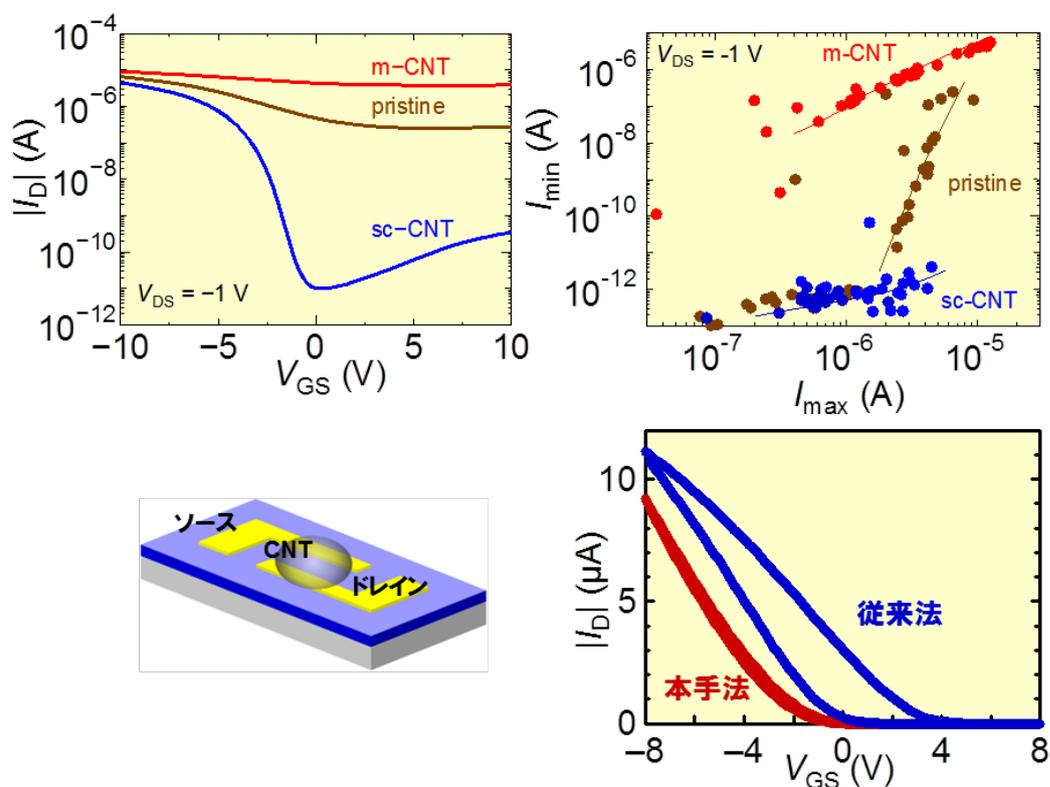


図 2.2.2-22 (左上) 半金分離により得られた半導体型 CNT (sc-CNT)、金属型 CNT (m-CNT) を用いた作製したデバイスのデバイス特性。(右上) 最大電流と最小電流の関係。(左下) 評価に用いたデバイス構造 (ボトムゲート・トップコンタクト構造)。(右下) 無担体泳動法により得られた CNT を用いたデバイスの特性と従来法との比較。

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)。

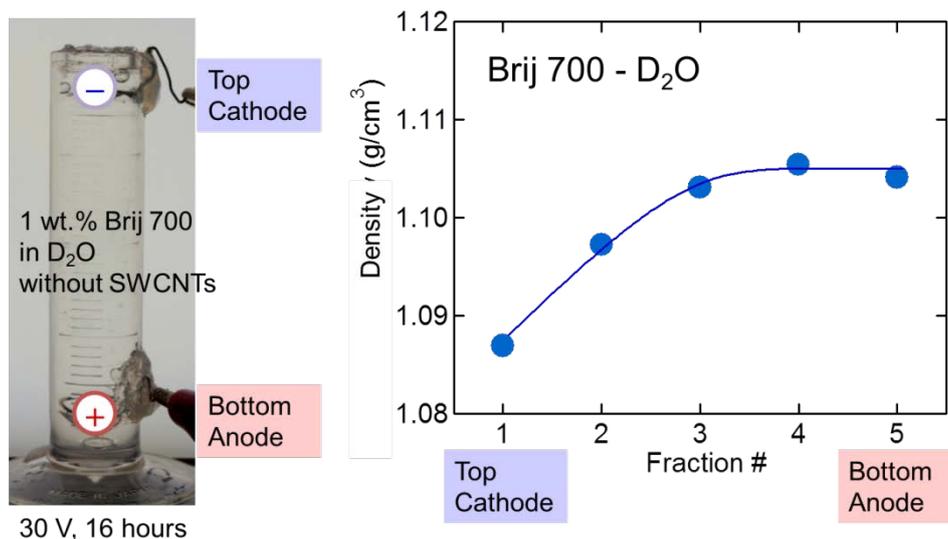


図 2.2.2-23 非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレン(100)ステアリルエーテル重水溶液（濃度 1wt%）の電気泳動。（左）電気泳動槽の画像。（右）分離後の密度測定結果。

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 がい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。

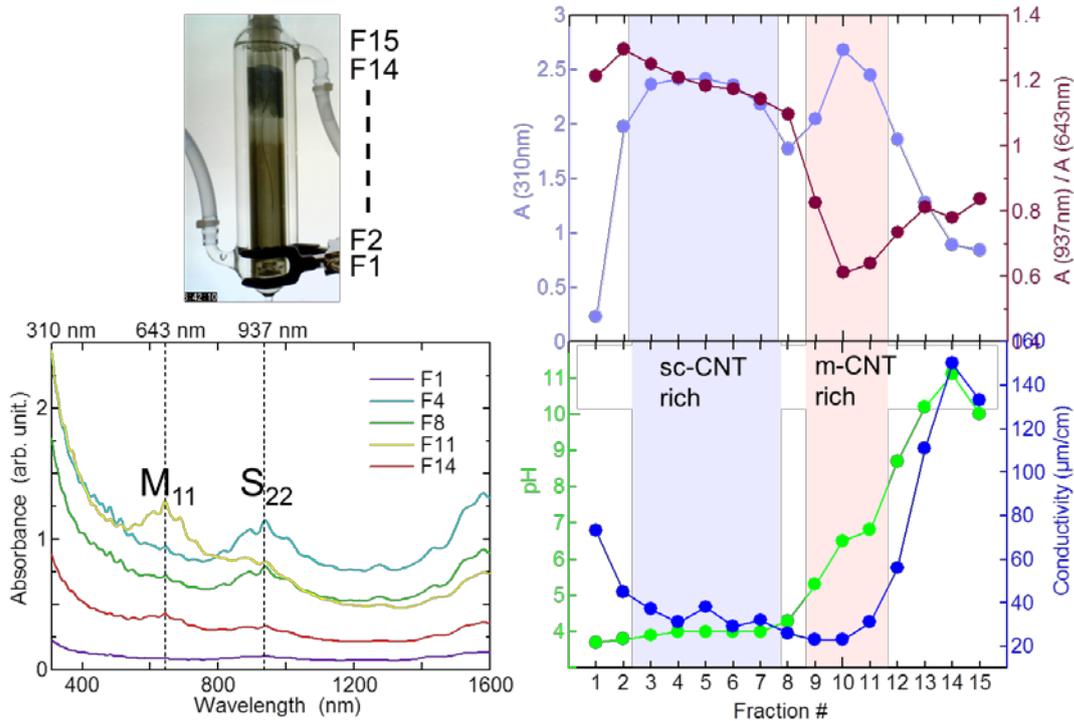


図 2.2.2-24 半金分離後の区画ごとの諸特性。(左上) 分離槽の画像。区画のおおよその位置を示す。(左下) 吸収スペクトル。波長 310nm 付近は π 電子関連の吸収による。643nm は金属型 CNT による吸収領域。波長 937nm は半導体型 CNT による吸収領域。(右) 区画ごとの吸光度、吸光度比、pH、電気伝導度。

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。

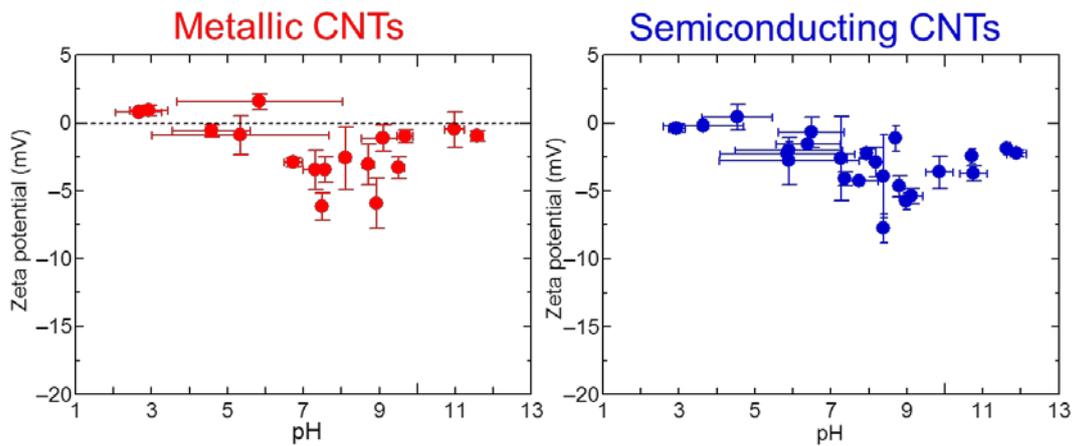


図 2.2.2-25 (左) 金属型 CNT におけるゼータ電位の pH 依存性。(右) 半導体型 CNT におけるゼータ電位の pH 依存性。

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事ができる。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・時間的变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。

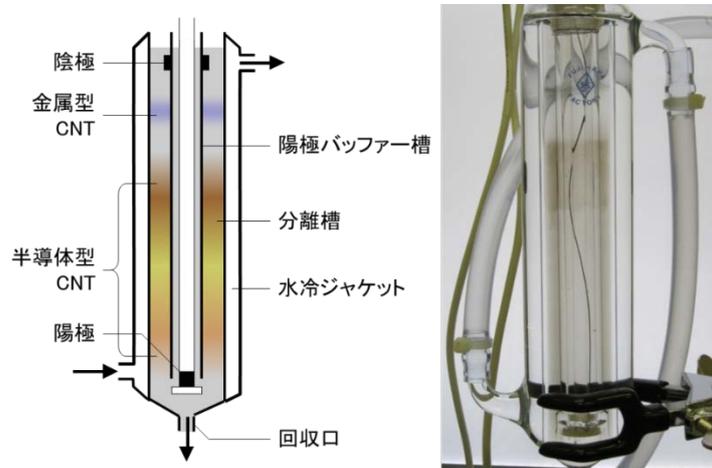


図 2.2.2-26 (左) 電気泳動分離試験装置の模式図および (右) 画像。

本装置を用いて、直径 1.0nm、1.3nm、1.7nm の eDIPS 単層 CNT 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 CNT 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 CNT に対し本方法による金属型・半導体型 CNT 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 43 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 24 年 9 月 5 日~7 日、東北大学) にて発表した。

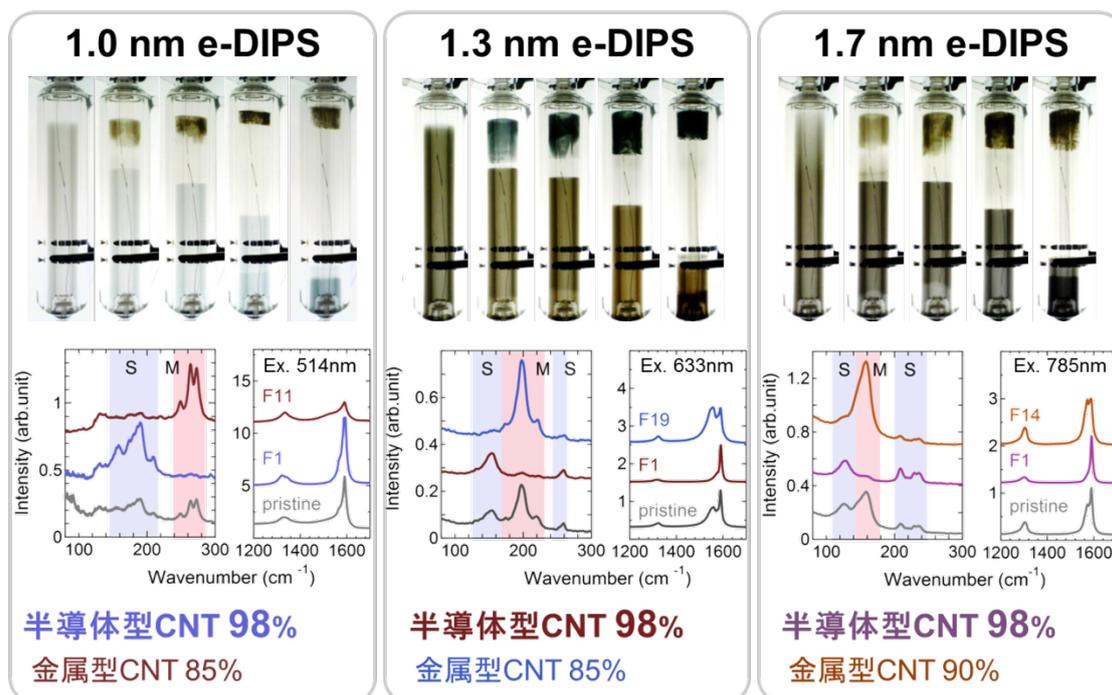


図 2.2.2-27 直径 1.0nm (左)、1.3nm (中)、1.7nm (右) の eDIPS 単層 CNT に対する半金分離の経過画像およびラマンスペクトル。

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、CNT 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 CNT 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 44 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 25 年 3 月 11 日~13 日、東京大学) にて発表した。

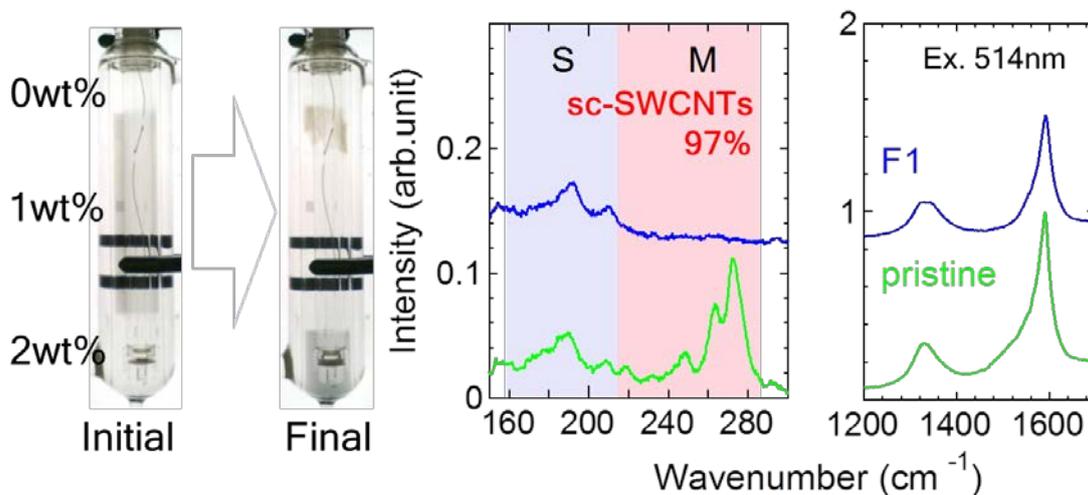


図 2.2.2-28 分散媒として軽水を用いた無担体電気泳動。(左)分離槽の画像。分散液中の非イオン性界面活性剤濃度を図示。(右)分離後の半導体型CNTの共鳴ラマンスペクトル。

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 eDIPS 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。

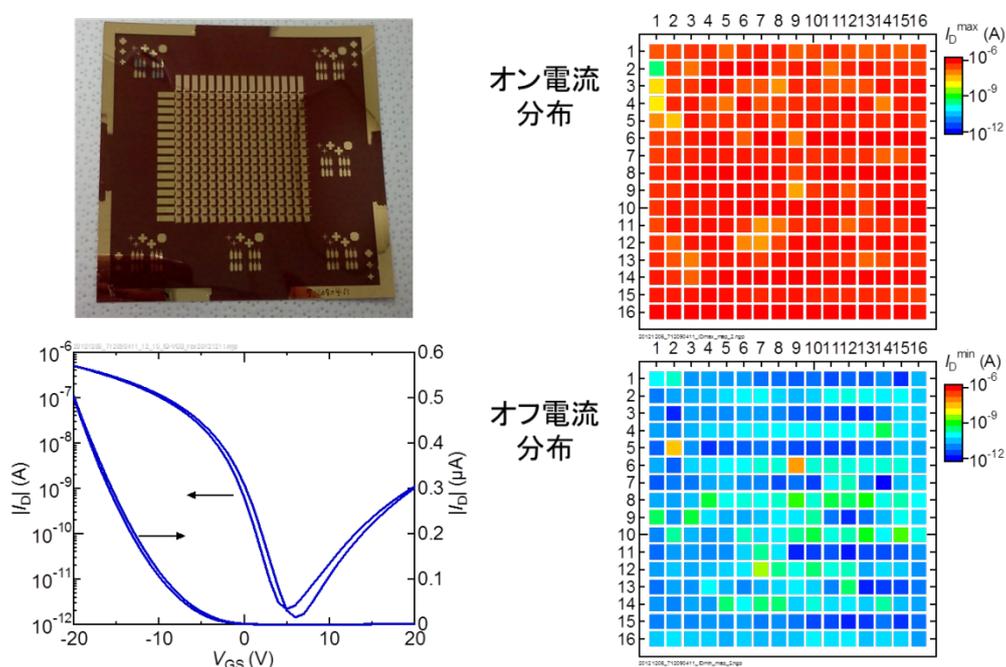


図 2.2.2-30 プラスチックフィルム上に形成したCNT薄膜トランジスタにおけるヒステリシス抑制。(左上) 16×16 CNT薄膜トランジスタアレイ。(左下) 伝達特性 (線型および対数表示)。(右上) マトリックスにおけるオン電流分布。(右下) マトリックスにおけるオフ電流分布。

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应用するためには、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

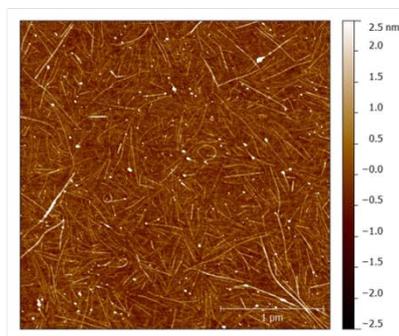
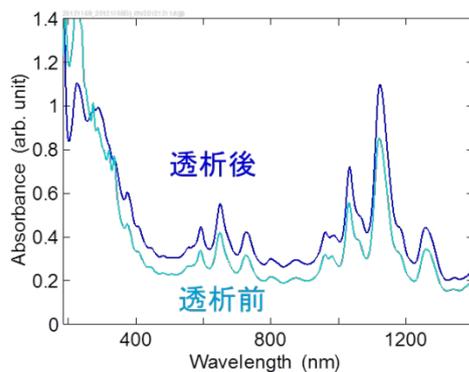
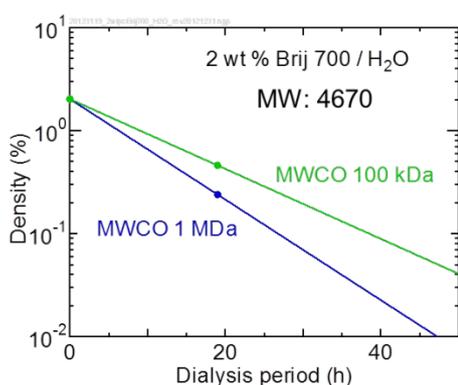


図 2.2.2-31 透析チューブによる界面活性剤除去。(左下) 透析実施時間に対する濃度変化。(右上) 透析前後のCNT吸収スペクトル。(右下) 透析処理を施したCNT分散液により塗布した薄膜のAFM像。

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）。

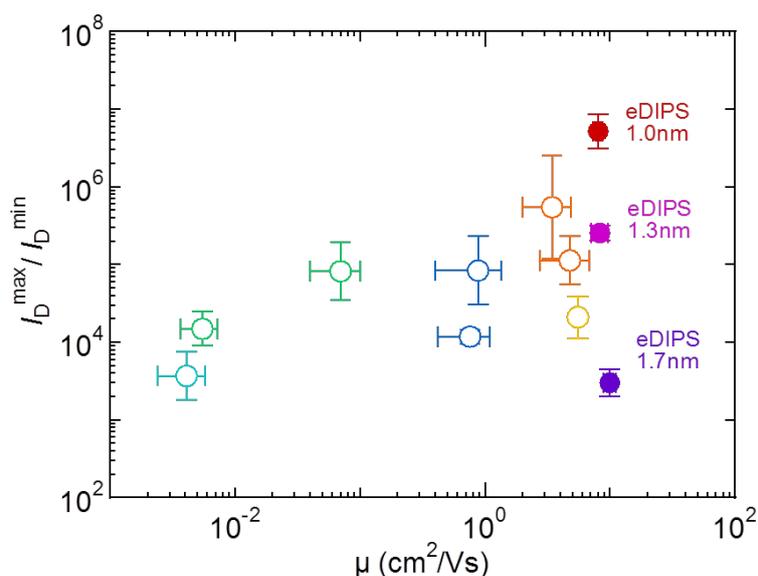


図 2.2.2-32 CNT 薄膜トランジスタにおける移動度とオンオフ比。市販CNT との比較。

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。

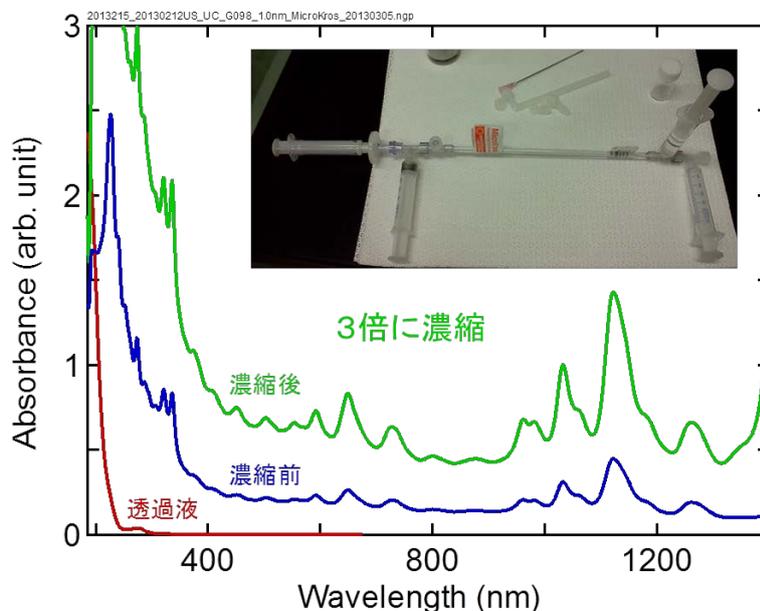


図 2.2.2-33 中空糸膜モジュールを用いたタンジェンシャルフローろ過処理による界面活性剤の除去。本処理によりCNT分散液が濃縮される。透過液からは非イオン界面活性剤由来の吸収スペクトルが認められる。

(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。

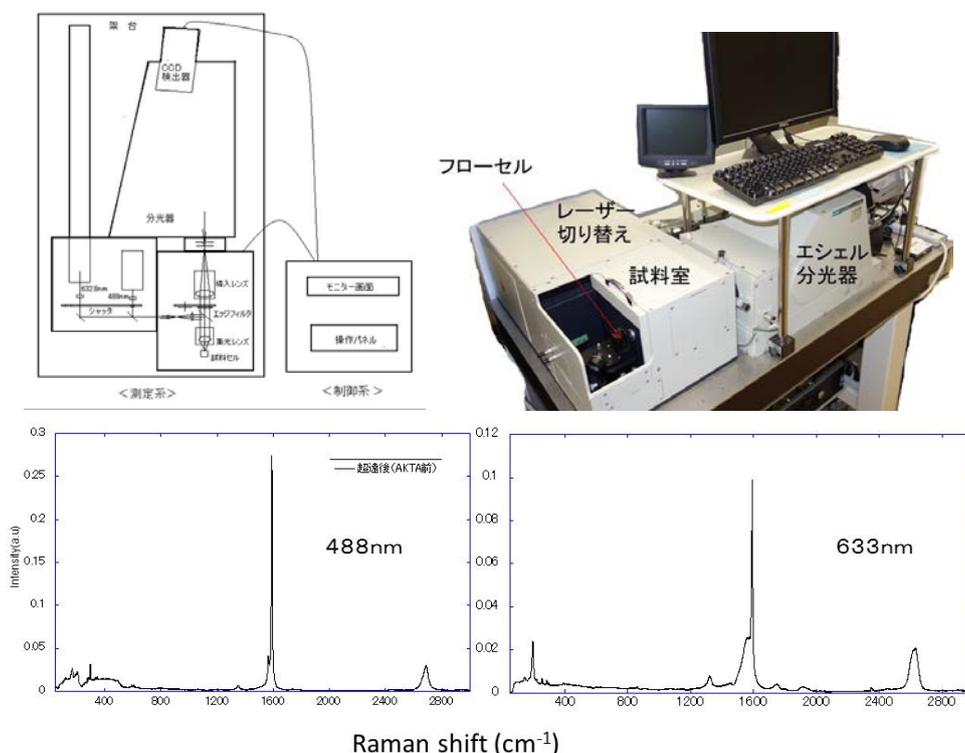


図 2. 2. 2-34 エシェル型ラマン分光器のブロック図 (上左) と写真 (上右) と 488nm (下左) および 633nm 励起 (下右) の e D I P S CNT の同時測定ラマンスペクトル。

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 によっては、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。

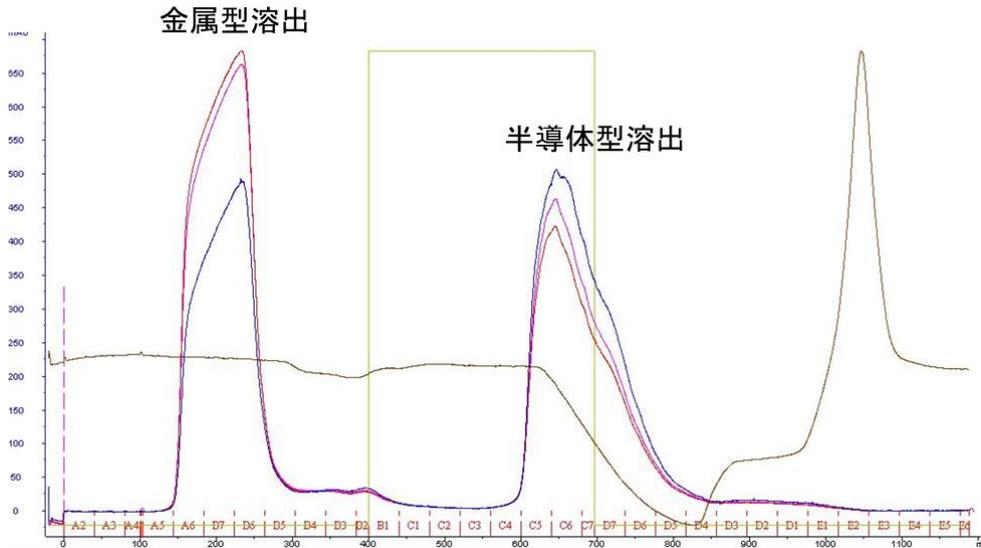


図 2.2.2-35 HiPco CNTの金属・半導体分離のクロマトグラム
644 (青)、504 (赤)、476 (紫) nm の吸光度を示す。

(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チャン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。

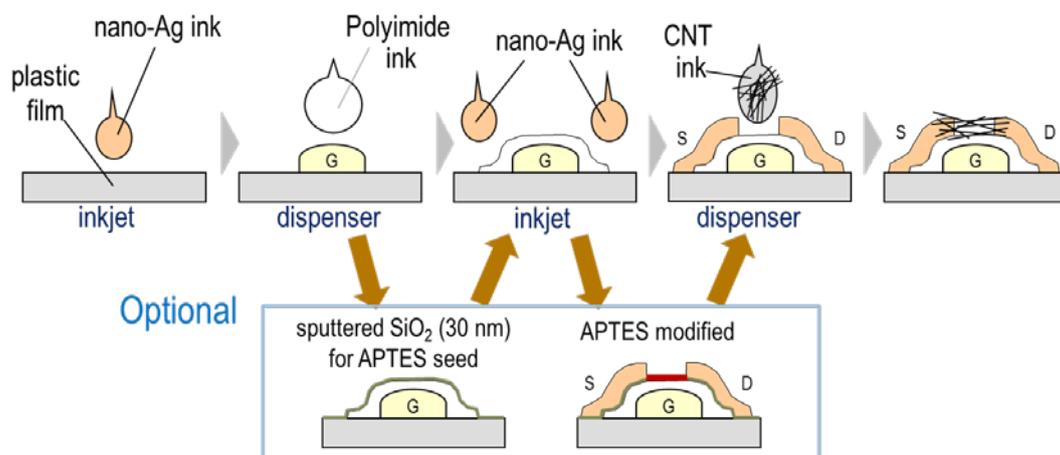
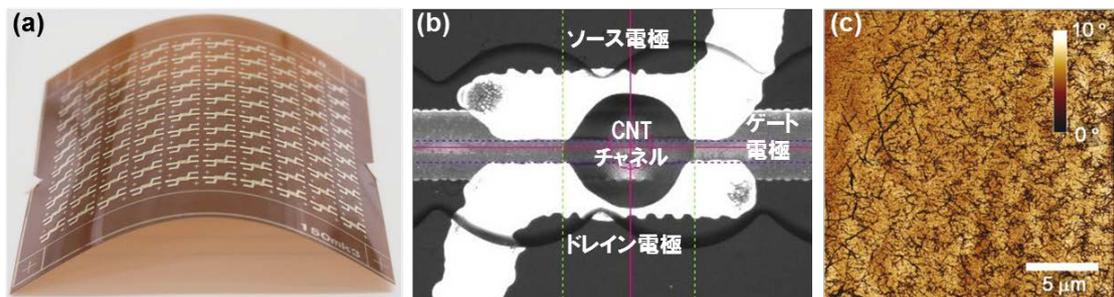


図 2. 2. 2-36 プラスチックフィルム上CNT薄膜トランジスタプロセス。

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

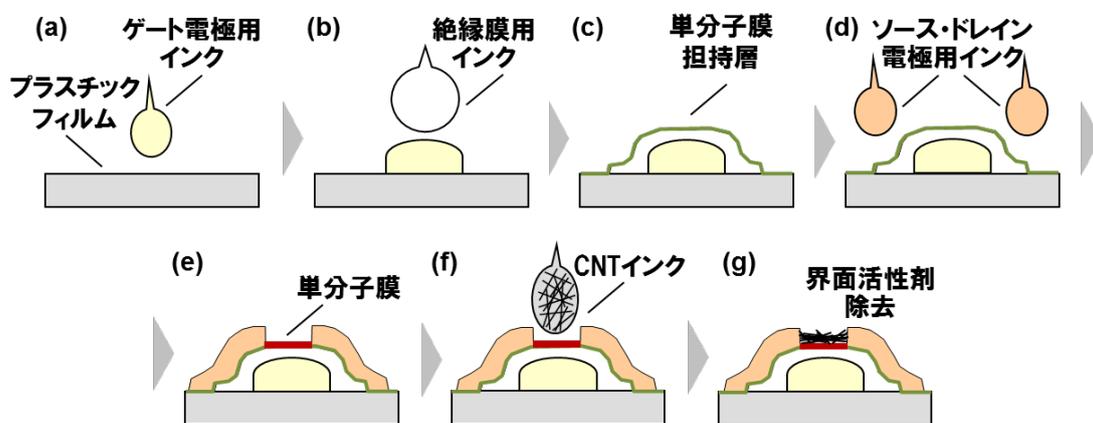
フレキシブルエレクトロニクスや印刷エレクトロニクスへの応用可能性を評価するためのプラスチック基板上印刷デバイスのチャンネル部分に安定的かつ均一に単層CNT薄膜を塗布・印刷するための技術を開発した。CNT印刷面にあらかじめ担持層・単分子膜からなるCNT吸着層を形成することにより、均一性の高いCNT膜の形成に成功した。これは、印刷時のコーヒーステイン現象を抑制した、均一なCNT層の形成による。CNTインクをインクジェット法やディスペンサ法で印刷し、チャンネル形成すると、コーヒーステインと呼ばれる、インク液滴周辺部での極端な密度増大が見られる。CNTの密度が増大すると残留する金属型CNTによる短絡などでオンオフ比が低下する問題が生じる。チャン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 チャン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的高速性が向上した。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 インクによるチャンネル印刷。
 (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。

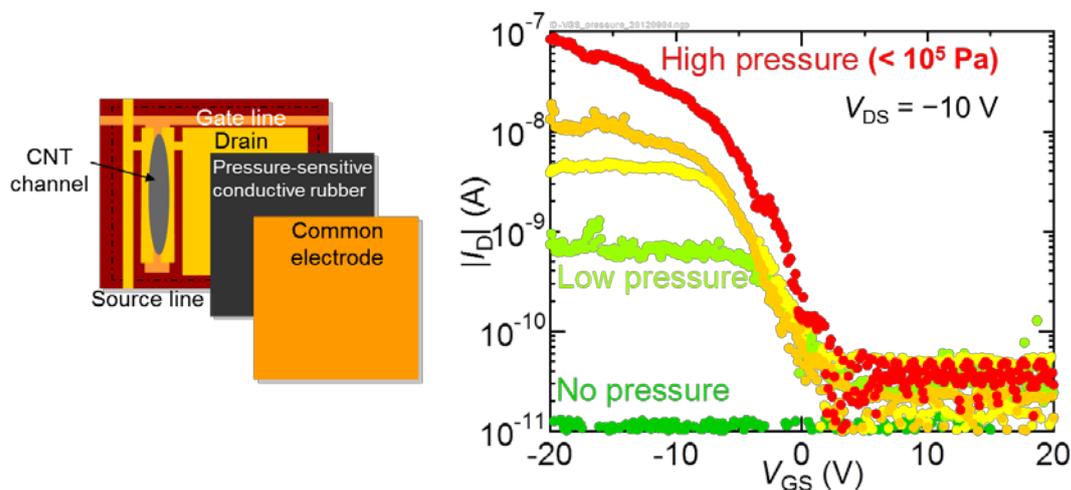


図 2.2.2-39 (左) 感圧導電ゴムと組み合わせたCNT薄膜トランジスタ。

(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。

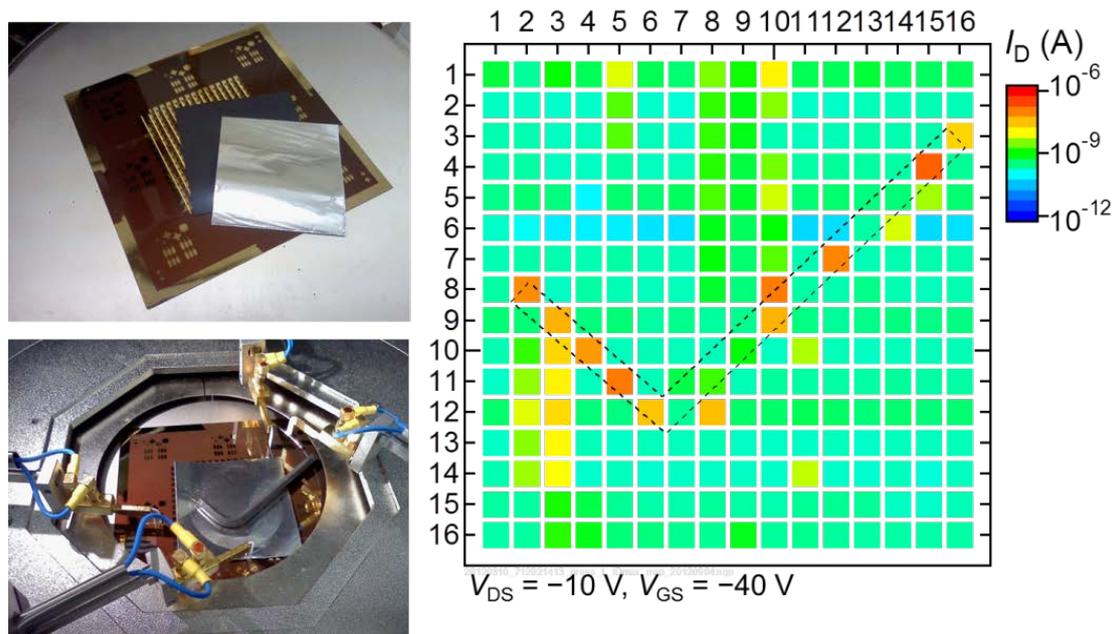


図 2.2.2-40 圧力センサーシートを用いた物体認識。(左上) CNTマトリックスアレイおよび感圧シート。(左下) 実験状況。L字型工具が設置されている。(右) CNTマトリックスアレイからの出力画像。

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。

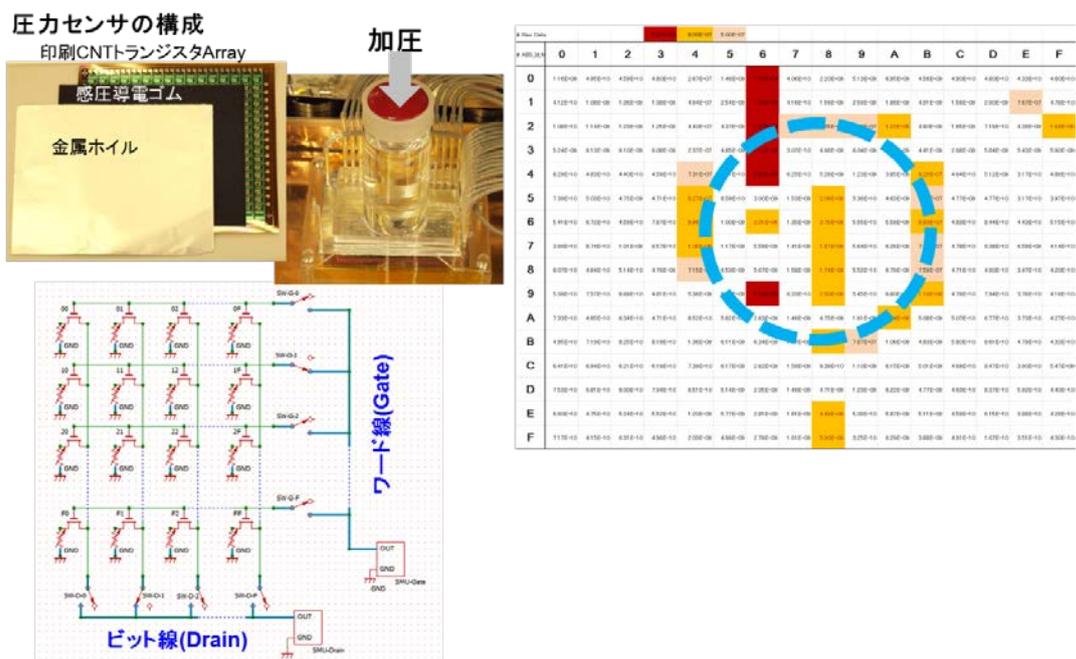


図 2.2.2-41 印刷CNT薄膜トランジスタアレイによる圧力センシング。

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eDIPS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、eDIPS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。

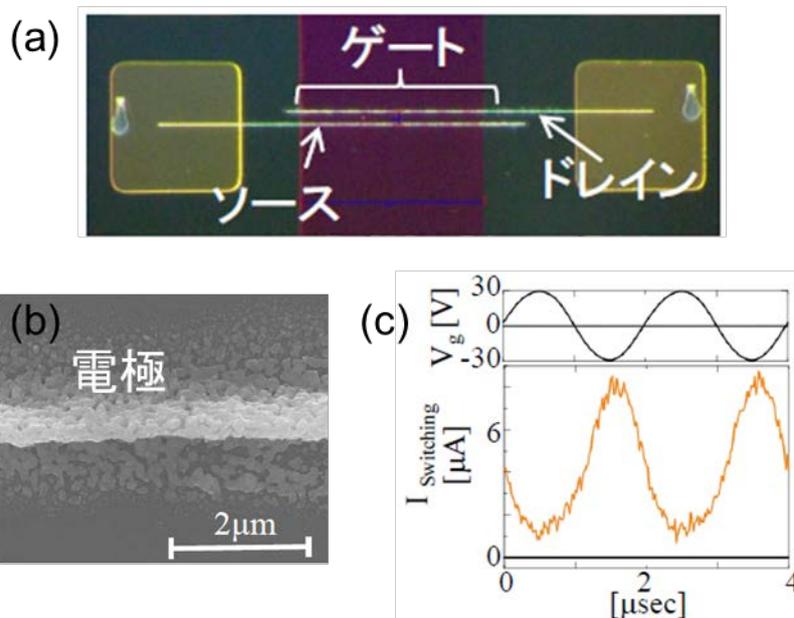


図 2.2.2-42 高速動作CNTトランジスタ。(a) 微細印刷電極を有するCNTトランジスタ。(b) 電極拡大図。(c) 周波数 500kHz におけるデバイス応答。

(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）。

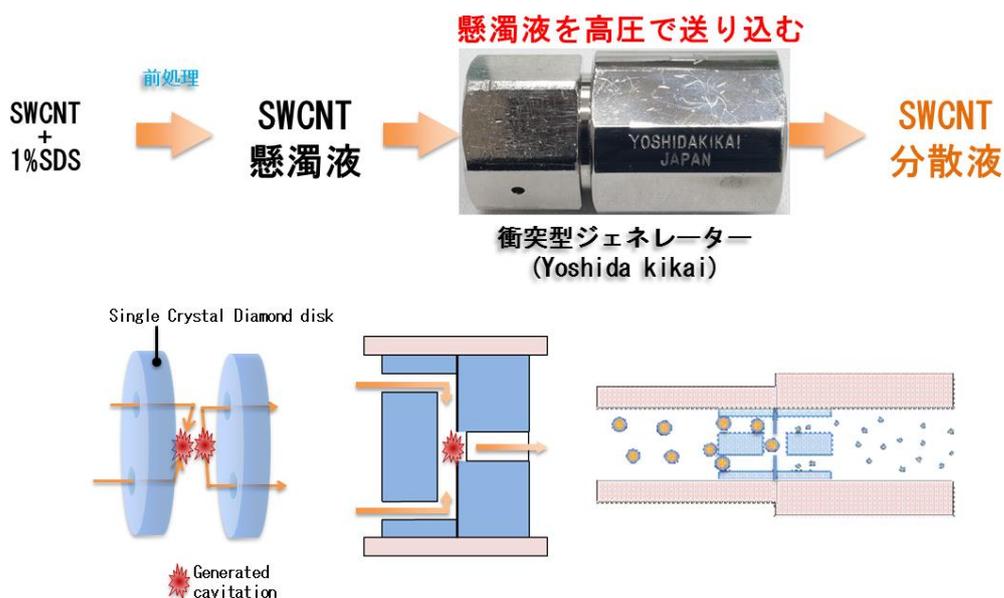


図 2. 2. 2-43 ナノマイザーによる分散の模式図

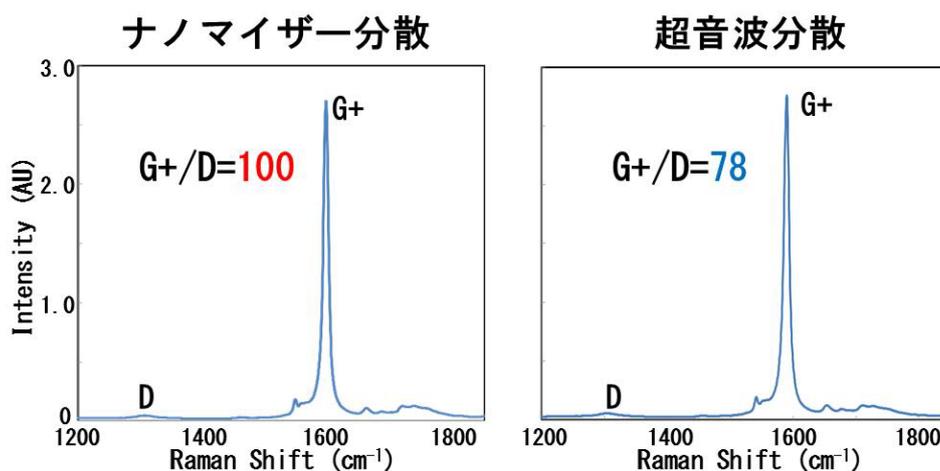


図 2.2.2-44 ナノマイザーおよび超音波ホモジナイザーで分散後超遠心分離で精製した単層CNTのラマンスペクトル

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の一次元性が増し、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。

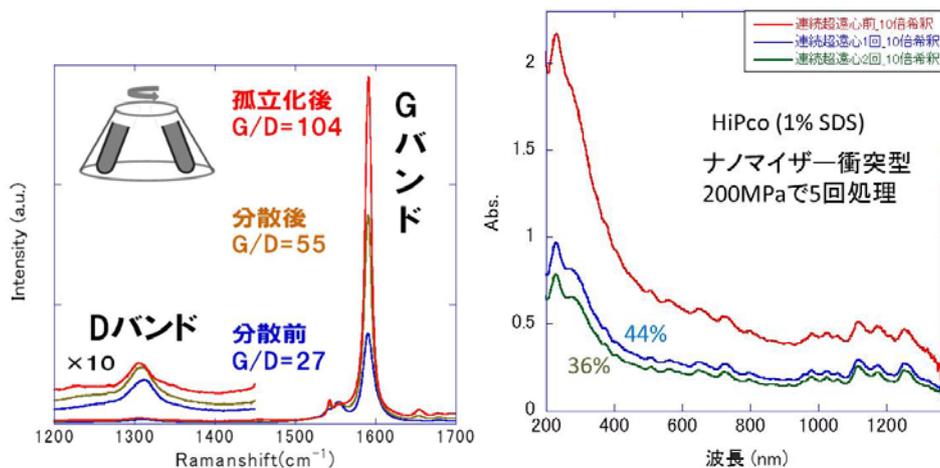


図 2.2.2-45 分散前（粗分散）、ナノマイザー分散後、超遠心分離後の上澄み孤立分散液のラマンスペクトルと G/D 比（左）と吸光度変化（右）

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。

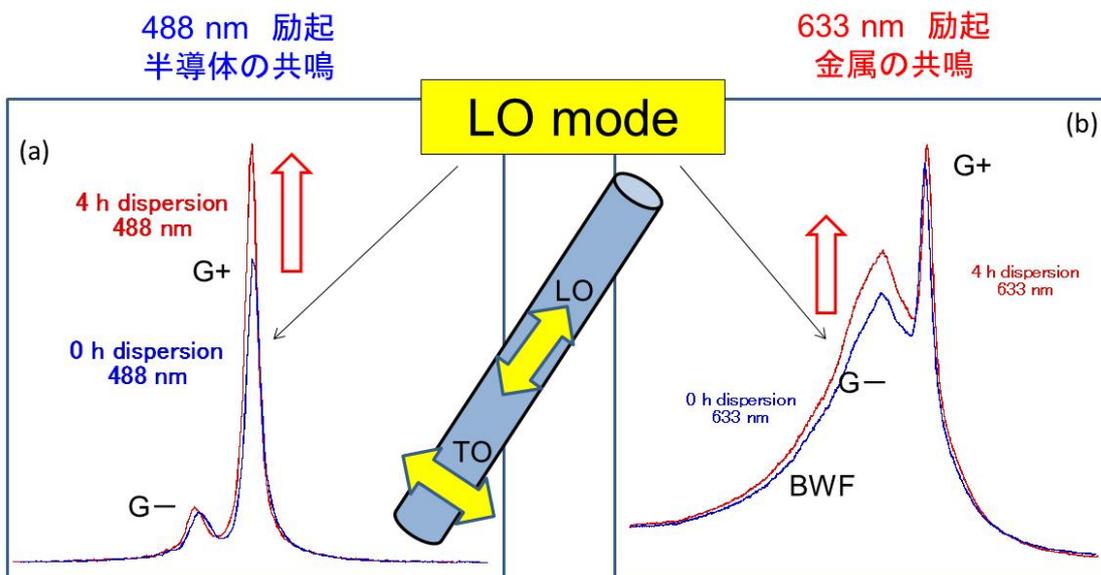


図 2.2.2-46 超音波分散前後のG+およびG-バンドの強度変化

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。

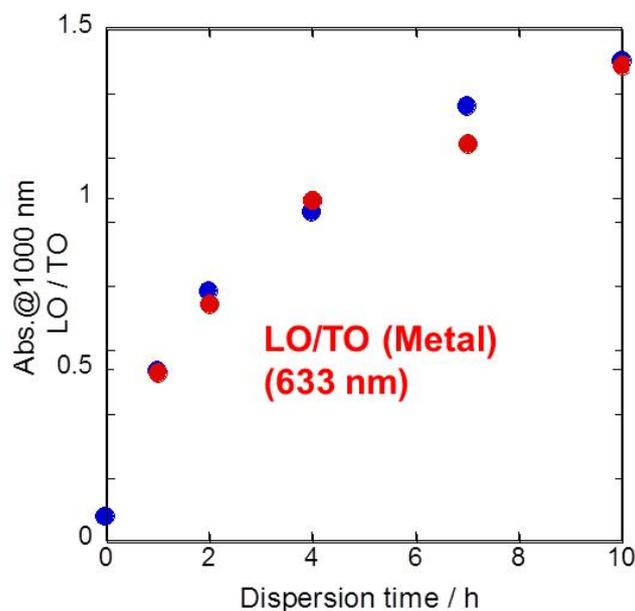


図 2.2.2-47 各超音波分散後の、超遠心後上澄み溶液の吸光度（青丸）とLO/TO比（赤丸）

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° |

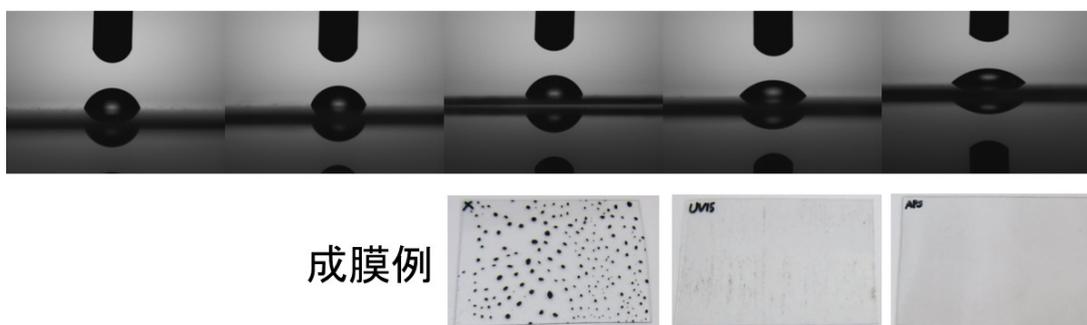


図 2.2.2-48 表面処理したPET上での水接触角の測定結果

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。

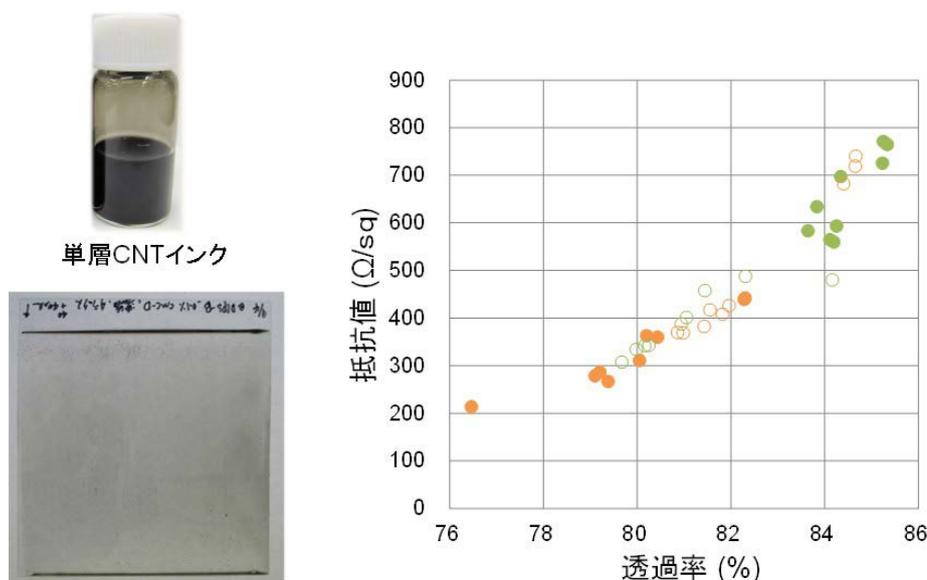


図 2.2.2-49 APS中UV照射で親水化したPET上のCNT導電膜の透過率とシート抵抗。透過率はPET込みの値。

PET込みの透過率80%で、シート抵抗300Ω/sqと、キャリアドーピングしていない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。

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」

2. 3. 1. 「ポリマーに分散する技術の開発」

2. 3. 1. 1 「分散剤の設計、合成技術の開発及び分散工業化基盤技術の開発」

2. 3. 1. 1. 1 「分散工業化基盤技術の開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマにおいては、九州大学と日本ゼオン共同で、スーパーグロース法で合成される単層CNT（以下、SGCNT）に適用可能な分散剤、分散技術の開発を実施した。次の優れた成果が得られている。

(1) 複合材料を安価、大量に製造するための基盤プロセス開発

① ポリマー複合材料において、工業スケールでの生産に対応可能なCNT均一分散技術の確立。

(2) 複合材料のさらなる高性能化を達成するための基盤技術開発

① 最大導電率 145S/cm のゴム複合材料配合確立。

② 熱伝導率 20W/mK 以上のゴム複合材料配合確立。

2) 研究開発成果

(1) 複合材料を安価、大量に製造するための基盤プロセス開発

本研究課題では、低コストで大量生産が可能な分散基盤技術確立を目的として研究を実施した。商業化開始時の設備投資額を低減するため、既存の装置、設備で生産できるプロセスを目指すと共に、使用する原料も工業的に入手容易なものを優先して検討を実施した。本検討に用いるCNTは低コスト化が見込める単層CNTであるSGCNTに注目し、既に市場で販売実績のある多層CNTを比較対象に設定して検討を実施した。

一般的に、CNTをポリマー中に分散するには、各種フィラーを分散する既報の技術を用いることができ、ドライブレンド法、ウエットブレンド法のいずれかに分類できる。ドライブレンド法は、混練装置を用いてポリマー、CNTに直接、高いせん断力を与えることでCNTをポリマー中に分散させ、複合材料を得る方法で、従来のフィラー分散技術、設備を応用、活用しやすい分散技術である。しかしながら、ドライブレンド法では分散中に高いせん断力をCNTに付与することになるため、CNTがダメージを受けやすく、さらにせん断力を加えてもなおCNTの分散が不十分になりやすいなどの理由により、所望の特性を発現させるのが困難である。CNTが本来持っている優れた特性を十分に発揮させるためには、できるだけダメージを与えずにCNTをマトリックスポリマー中に高度に分散、混合することが必要となり、そのような観点からはウエットブレンド法が好適であると考えられる。

ウエットブレンド法は、溶媒中でポリマー、CNTを混合、分散装置によりCNTを分散させ、溶液から複合材料を回収する方法である。溶媒中にCNTを高度に分散する技術は、陰イオン性界面活性剤を用いる方法をはじめとして、様々な方法が既に知られていることから、用途や工業上の制約に合わせて方法を選択できるが、一方で設備が大規模になりやすいといった問題を有している（図 2.3.1.1.1-1）。

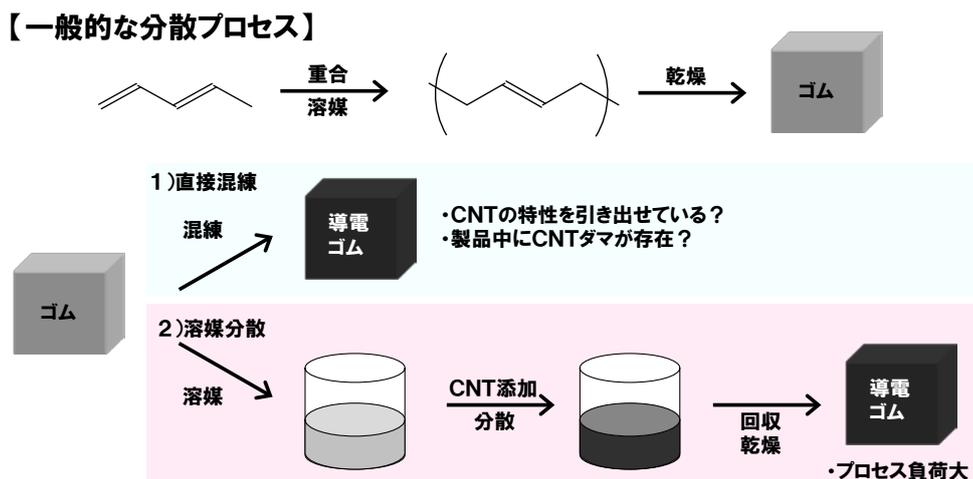


図 2.3.1.1.1-1 一般的なゴム複合材料製造プロセス

しかしながら、ゴムに代表されるポリマーの一部は、溶液重合、乳化重合等により重合したポリマーを乾燥、回収することにより製造しているため、ポリマーを溶液重合、乳化重合で作製した後、CNT分散液をこれらポリマー溶液に加えた後、複合材料を乾燥、回収するプロセスが構築できれば、ウエットブレンド法でも工業スケールで容易に複合材料が製造できると考えられる（図 2.3.1.1.1-2）。

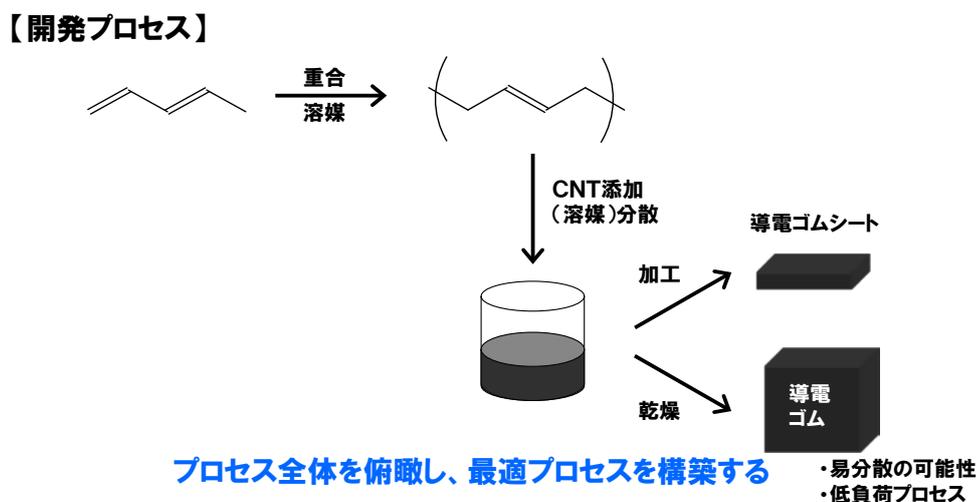


図 2.3.1.1.1-2 新プロセス概念図

その際、コスト、環境負荷、作業環境などを考慮すると、溶媒を水にするプロセスが最も産業上優位にあるため、水を用いた複合材料プロセスの開発に注力し、検討を実施した。

CNTの中でも特に単層CNTは、多層CNTと比べて直径が小さいことから、単層CNT同士の van der Waals 力、 $\pi-\pi$ 相互作用などの寄与のため単層CNT同士の凝集力が大きくなり、その結果多層CNTより溶媒中の均一分散が困難であると言われている。その一方で、単層CNTは界面活性剤を分散剤として用いることにより、水中に容易に分散させることが報告されているため、初めにSGCNTの水に対する分散挙動の確認を行った。陰イオン性界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液に各種CNTを添加し、バス型の超音波装置を用いて分散処理を行った。SGCNTおよび、他の単層CNT（HiPCo法で得られる一般的な単層CNT）の分散挙動を図2.3.1.1.1-3に示すが、他の単層CNTと同様、SGCNTは陰イオン界面活性剤を用いることにより、水に対して良好に分散することが確認された。

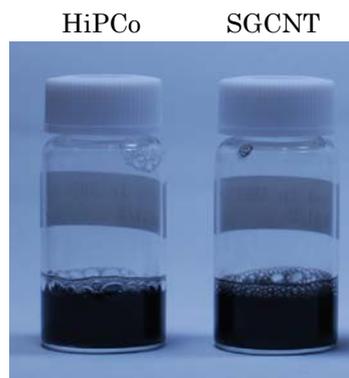


図 2.3.1.1.1-3 SGCNTの水への分散挙動

SGCNTの水への分散特性を考慮すると、溶液に水を用いた複合材料製造プロセスが好適であると考え、図2.3.1.1.1-4に示すポリマーの水分散液であるポリマーラテックスを用いるプロセスを考案し、複合材料の検討を行った。当該プロセスは、界面活性剤を含む水溶液中にSGCNTを加え、超音波処理等の分散処理によりSGCNTを水中に分散させる。次いで、得られたSGCNT水分散液とポリマーの水分散液であるラテックスを混合し、ポリマー/SGCNT混合溶液を作製する。さらに、得られたポリマー/SGCNT混合溶液をポリマーが溶解しない溶液に加えて界面活性能を失わせて複合材料を凝固させ、複合材料を回収する。乾燥後はプレスなどで成形し、複合材料成形体を得る方法である。

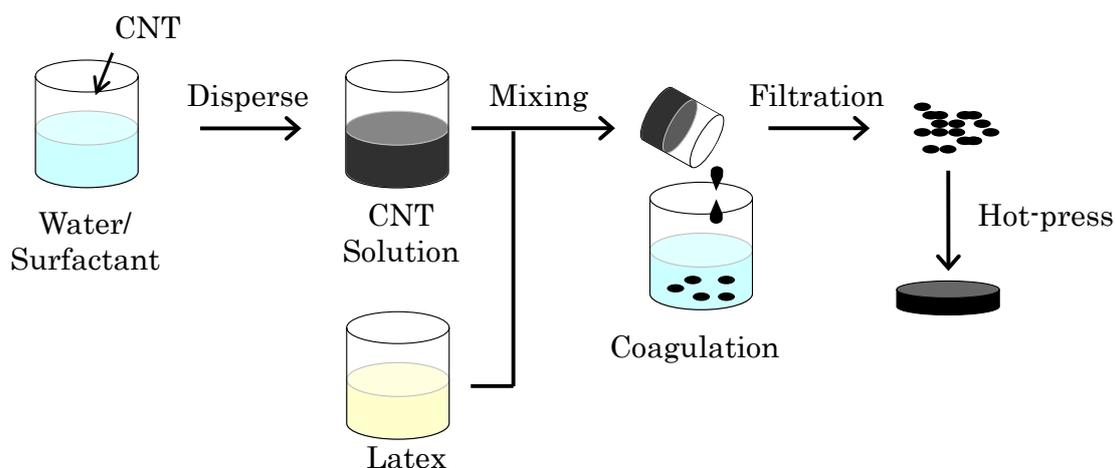
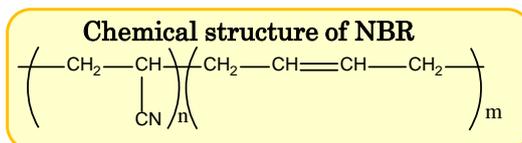


図 2.3.1.1.1-4 ラテックスを用いた複合材料作製プロセス

上記プロセスにより、SGCNT 複合材料が得られるかどうか検証を行った。一般的なゴム材料であるアクリロニトリル-ブタジエン系ゴム（以下、NBR）ラテックス（図 2.3.1.1.1-5）、CNTはSGCNT、比較として多層CNTであるNC7000（Nano cy l社）を検討に用い、複合材料の電気特性を比較した。検討に用いたCNTの透過型電子顕微鏡（TEM）観察像を図 2.3.1.1.1-6 に示す。

【ラテックスプロセスを用いた複合材料量産プロセスの開発】

NBR (Nitrile Butadiene Rubber)



Spec of NBR latex

	LX551
Type	carboxylated NBR
particle size	120 nm
Gel content	0%
Bound AN content	37%
Surface active agent type	Anion
Supplier	zeon corp.

Data from
<http://www.zeon.co.jp/business/enterprise/latex/latex4.html>

NBR Latex



図 2.3.1.1.1-5 NBRラテックス

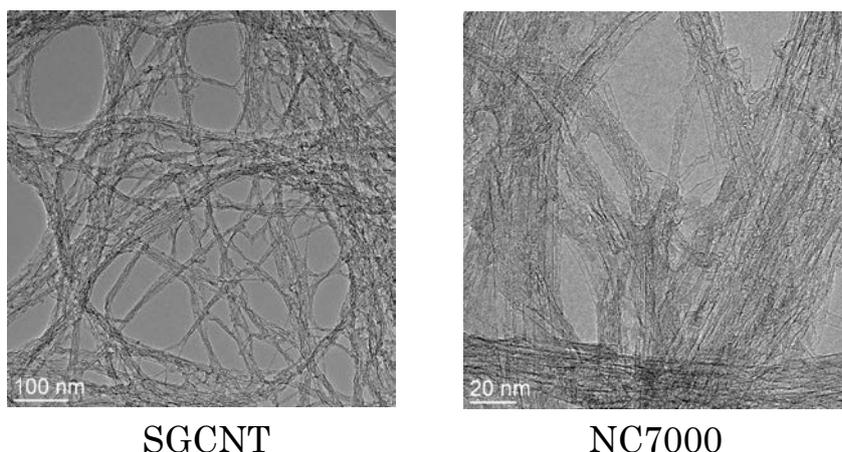


図 2.3.1.1.1-6 各種CNTのTEM像

始めに、超音波を用いてSGCNT分散液を作製するプロセスを用いて、上記プロセス全体におけるSGCNTへのダメージをラマン分光法により確認した。SGCNTに欠陥が導入された場合、欠陥由来の $1,350\text{cm}^{-1}$ のDバンドのピークが大きくなる現象が見られる（G/D値が低くなる）はずであるが、検討に用いたSGCNT、SGCNT分散液、複合材料中でそれぞれ測定を実施した結果、G/D値の低下はみられず、当該分散法によりSGCNTはダメージを受けていないことが確認された（図 2.3.1.1.1-7）。すなわち、当該プロセスはSGCNTにダメージを与えない分散プロセスであることが確認された。

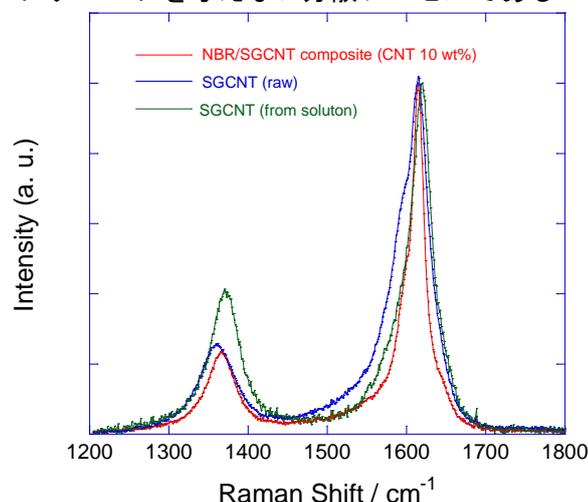


図 2.3.1.1.1-7 各プロセスにおけるCNTのラマンスペクトル

次に、得られた複合材料を所定のサイズに成形し、複合材料成形体の体積導電率を測定した結果を以下に示す。SGCNTを用いた複合体は、NC7000の複合体よりも低添加で高い体積導電率を示し、かつ繰り返し再現性も優れていることが明らかとなった（図 2.3.1.1.1-8）。

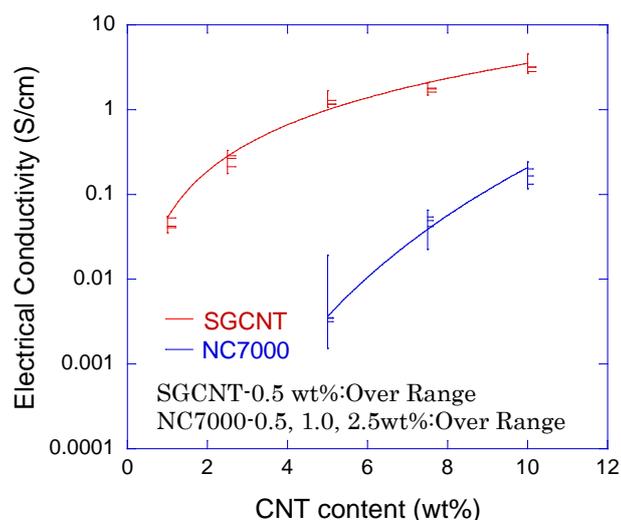


図 2.3.1.1.1-8 各種複合材料の体積導電率

得られた複合材料の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図 2.3.1.1.1-9 に示すが、当該手法により得られた複合材料はSGCNTが高度に分散された状態でマトリックスポリマー中に存在していることが確認され、このSGCNT同士の高度なネットワークにより、複合材料への高い電気導電性の付与、優れた繰り返し再現性を示すと考えている。

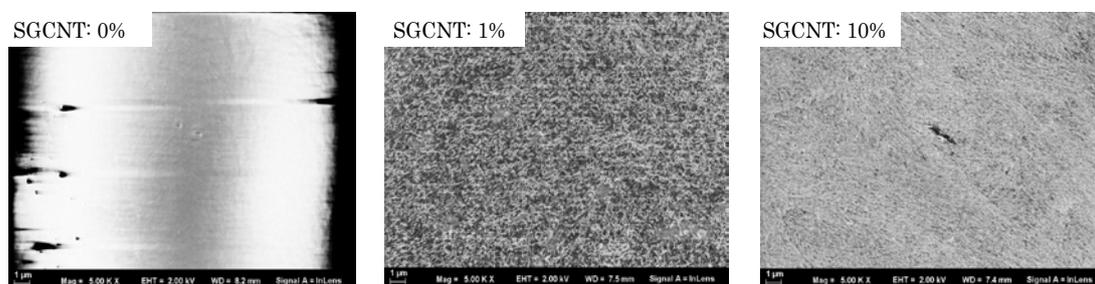


図 2.3.1.1.1-9 SGCNT 複合材料のSEM写真

(左から、SGCNT：なし、SGCNT：1wt%、SGCNT：10wt%)

上記プロセスを用いて、NBR以外の材料（水添NBR：水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、SBR：スチレン-ブタジエンゴム、アクリル：アクリル系ポリマー）を用いて複合材料を作製したところ、ゴム系、樹脂系いずれのポリマーにも適用可能なことから、提案したプロセスは汎用性の高いプロセスであることが確認された（図 2.3.1.1.1-10）。

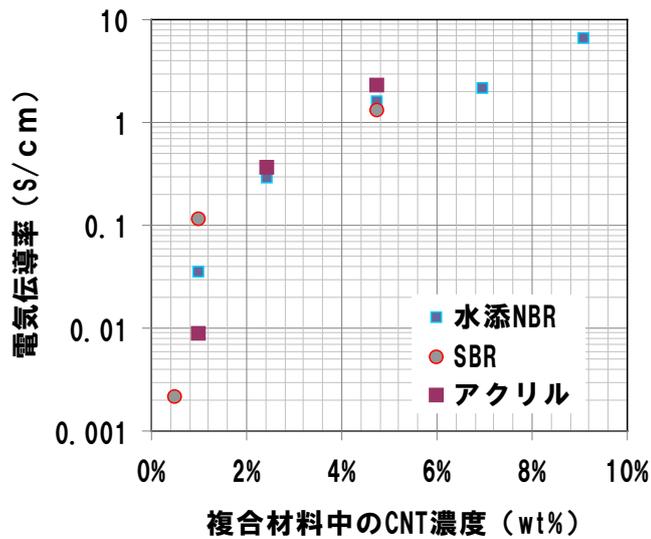


図 2.3.1.1.1-10 ラテックスを用いた分散技術の他材料への適用

上記検討により、工業スケールでSGCNT複合材料を簡便に得るための基盤技術を確立した。次いで、確立した技術をベースにし、kgスケールでの複合材料が可能かどうかの検証を行った。

前記検討では、超音波処理によりSGCNT水分散液を作製していたが、スケールアップが困難であるといった問題を有している。そこで次に、スケラビリティに優れた分散プロセスの開発に着手した。一般的なCNTの分散技術を図2.3.1.1.1-11に示す。

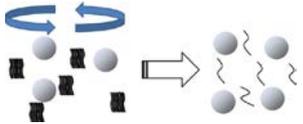
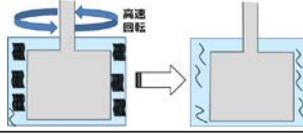
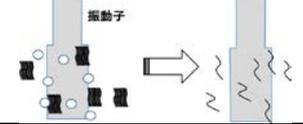
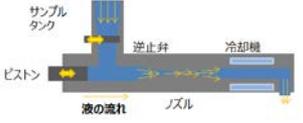
分散法		分散メカニズム	
ビーズミル	解砕	小粒径ビーズを用いてCNT凝集体を解砕する	
薄膜旋回	せん断	高速回転するホイールと容器内壁面との速度差によるせん断により、CNT凝集体を分散する	
超音波	キャビテーション	振動子の超音波振動によりキャビテーションを発生させ、CNT凝集体を分散する	
ジェットミル	キャビテーションせん断	高速流を作り出し、液を微細ノズルを通過させる時に発生するせん断力、キャビテーションにより、CNT凝集体を分散する	

図 2.3.1.1.1-11 CNT分散技術

各分散方式一長一短があるため、用途に応じて分散技術を選定することが可能であるが、単層CNTのようなダメージを受けやすいCNTに関しては、超音波分散のようなキャビテーションを起す分散装置を用いるとCNTがダメージを受ける。そのため、単層CNTの場合には、ジェットミル装置のような装置を用いて分散することが良いと推察される。そこで本検討では、湿式高圧ジェットミルを用いたスケールアップ検討を行った。なお、湿式高圧ジェットミルは卓上式の小型装置から大型装置までが既に販売されており、設備導入のみでスケールアップが可能である。小型湿式高圧ジェットミルを用いてSGCNT分散液を作成し、上記記載のラテックス法にて作製した複合体の導電性能を評価した。その結果、超音波処理により得た複合材料よりも、湿式高圧ジェットミル処理により得た複合材料の方が、SGCNT系、多層CNT（NC7000、Nanocyl社）双方の複合材料の導電性能が向上した（図2.3.1.1.1-12）。

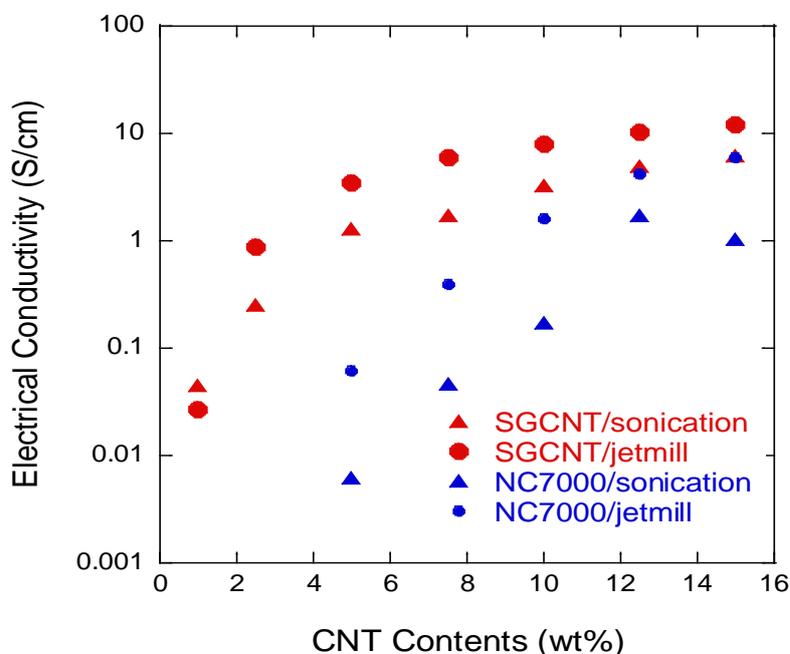


図 2.3.1.1.1-12 各種分散装置で作製した複合体の導電性能の違い

さらに、各種分散装置で作製した複合材料の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図2.3.1.1.1-13に示すが、分散装置間で複合材料中におけるSGCNTの分散状態の違いは認められなかった。

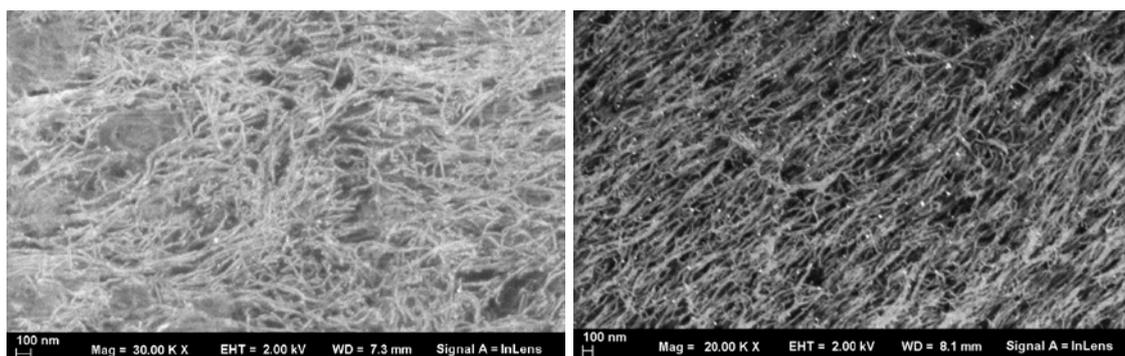


図 2.3.1.1.1-13 超音波で作製した分散液から作ったNBR複合体（左）、
湿式高圧ジェットミルで作製した分散液から作ったNBR複合体（右）のSEM像

以上の検討から、湿式高圧ジェットミルはスルー putt 向上と複合材料の特性向上を両立できる有用な装置であると判断した。

次に、さらなる生産性の向上を目指し検討を実施した。ラボにおける複合材料製造は、専任オペレーターが作業しても 100g/月程度であるが、ゴム加工会社において一次評価を実施する場合には、一条件あたり 200g 程度の複合材料が必要となるため、ラボ製造サンプルで加工条件の評価を行うのは困難であった。そこで、製造受託企業にサンプル製造を委託し、kg スケールでのサンプルを製造し、サンプル提供希望企業へサンプルを提供し、結果についてフィードバックを受けるスキームの構築を試みた。検討を行ったスキームを図 2.3.1.1.1-14 に示す。

業務フロー概要

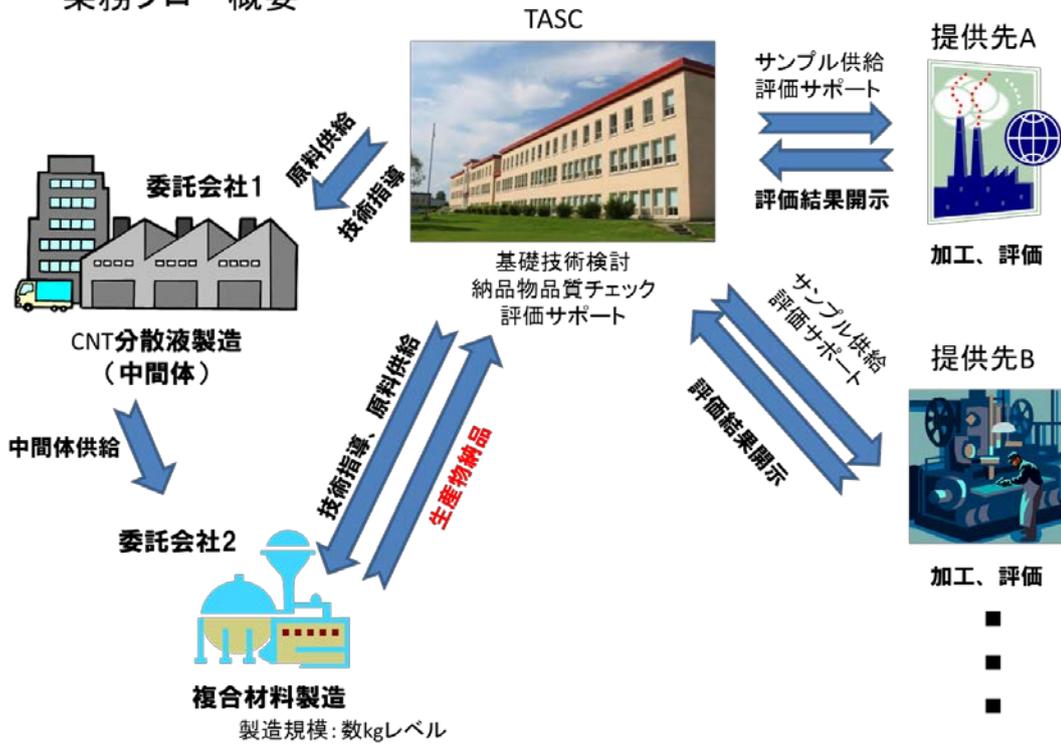


図 2.3.1.1.1-14 委託生産およびサンプル提供スキーム

大型の湿式高圧ジェットミルを所有するCNT分散液製造業者と、凝固乾燥工程を受託する複合材料製造業者を選定し、上記体制を構築した。また、実際の委託製造検討においては、kgスケールのサンプルを確保するだけでなく、製造プロセスの改良も実施した。

さらに、当該プロセスのロバスト性を確認するため、複数回サンプル製造を実施した。その結果、電性のバラツキの少ない複合材料が得られることが確認され（ニトリルゴムベースで平均導電率:1.4S/cm、管理限界(3σ):0.4962)、走査型電子顕微鏡によって観察されるSGCNTの分散状態も、大量生産品とラボ品で同様であった。この複合体をゴム加工業者に提供したところ、加工後のゴムサンプルも導電率が良好であり、複合体は実用化で必須となる加工にも耐えうることが示唆された。(図2.3.1.1.1-15, 16)。

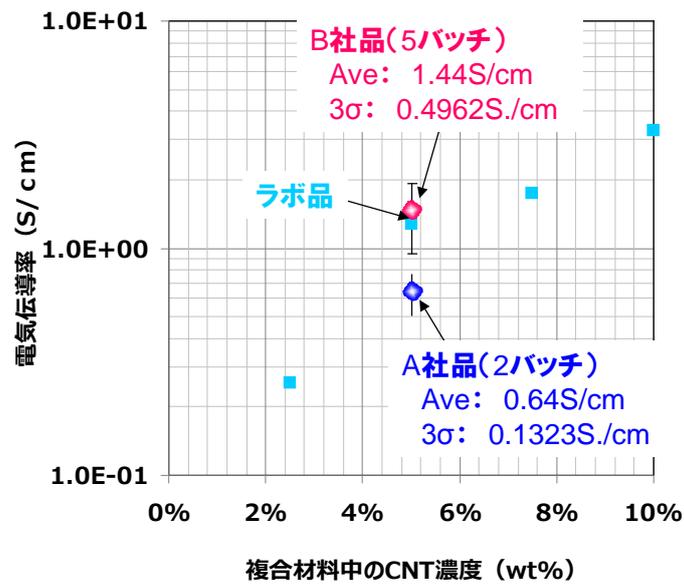


図 2.3.1.1.1-15 委託製造した複合材料の特性

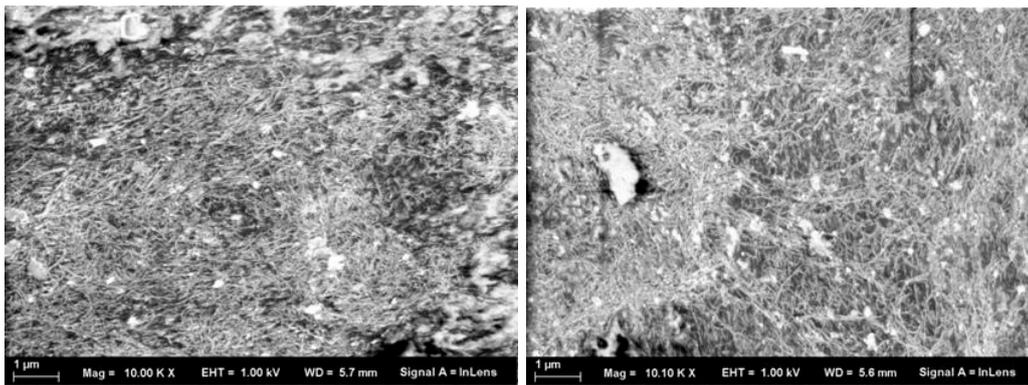


図 2.3.1.1.1-16 委託製造で作製した複合材料のSEM像

検討により作製した加工物を図 2.3.1.1.1-17 に示す。



図 2.3.1.1.1-17 SG CNT 複合材料加工物外観

上記検討により、SGCNT 複合材料を工業レベルで製造できる基盤プロセスを確立す

ることができた。図 2.3.1.1.1-18 にゴム複合材料を用いた加工部材のプロセス例を示すが、工業製品として市場に提供するためには、これらすべての工程を安定にする必要があり、それに必要な評価技術の確立が必須となる。評価技術については、最終プロセスを想定し評価技術を構築する必要があるため、評価技術を含めた今後の開発については個別企業での対応となる。

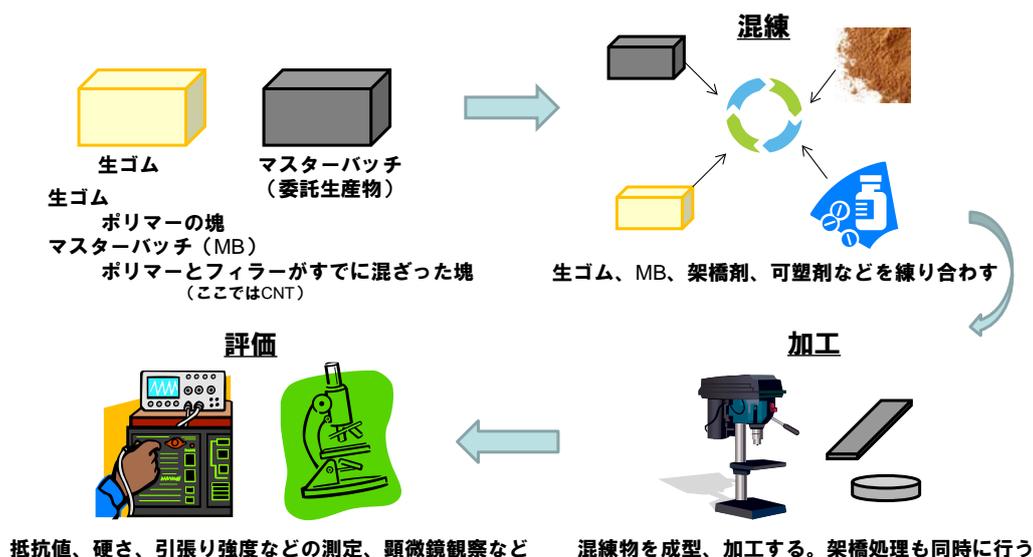


図 2.3.1.1.1-18 ゴム複合材料後工程プロセス概念図

上記検討において基盤技術を確立したラテックス法は、大量生産と複合材料の性能を両立できる方法であるが、使用するポリマー種によっては、ラテックス状態を作れない場合もある。その場合には、ポリマーが溶解する溶媒を用いてポリマーとCNTを分散するプロセスを用いることになるが、一般的にCNTは有機溶媒への分散性が乏しいため有機溶媒にCNTを分散させる分散剤を用いる形になる。しかしながら、現時点においてSGCNTに好適な分散剤についての知見がほとんどないため、SGCNTに好適な分散剤を探ることとした。

まず初めに、市販汎用ポリマーをSGCNT用分散剤として評価した。比較を容易にするため、エチレン鎖を主鎖とするポリマー5種類、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ酢酸ビニル (PVAc)、ポリアクリロニトリル (PAN) を評価対象とした。各種ポリマーの分散能評価は以下の手順で行った。初めに、各種ポリマー溶液を作製し、所定量のSGCNTをポリマー溶液に添加し、超音波分散処理装置を用いて所定時間分散処理を行い、分散状態を評価した。その結果、検討に用いたポリマー5種のうち、ジメチルアセトアミド (DMAc) およびN-メチルピロリドン (NMP) 中でPVP、PS、PVCが高い分散能を示し、分散処理後は凝集物のない均一な分散液が得られた。一方、PVAc、PANは分散能が低く、視認できる凝集物

が分散処理後も多数残った (図 2.3.1.1.1-19)。

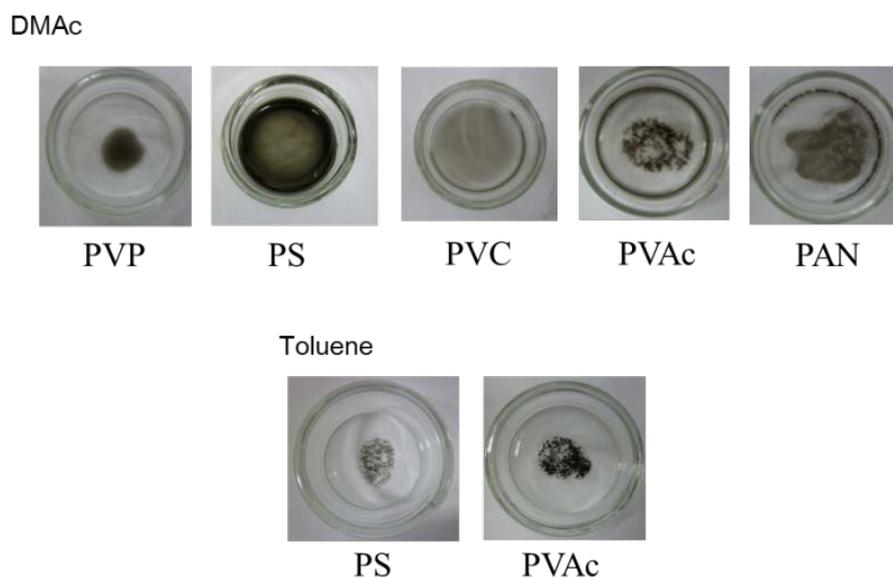


図 2.3.1.1.1-19 超音波照射後のSGCNT分散液写真

次に、各種分散液に関して遠心分離処理を行い、処理後の分散液吸光度を測定した。その結果、目視で高い分散能を示したPVP、PS、PVCを用いた分散液は高い吸光度を示した。(図 2.3.1.1.1-20)。

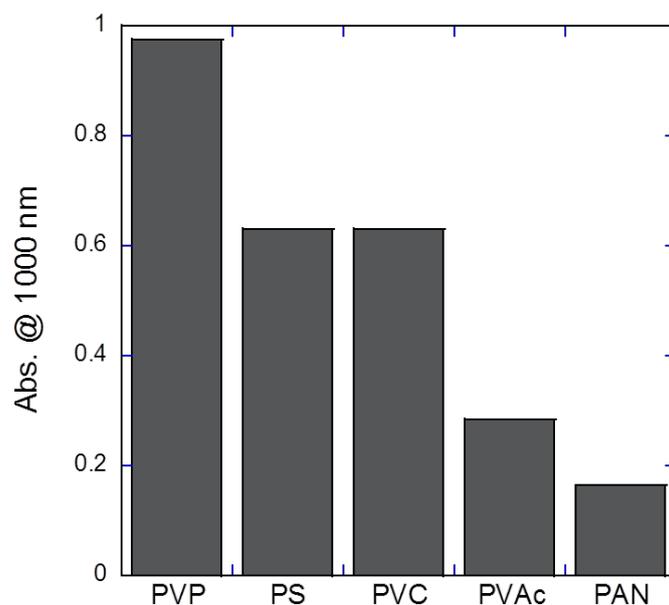


図 2.3.1.1.1-20 各種分散液の1000nmにおける吸光度

SGCNTに対して良好な分散特性を示したこれらポリマーが、SGCNT分散剤とし

て作用する機構を推定するため、九州大学が開発したCNTコーティングシリカ粒子充填カラムを活用し、評価を行った。当該技術は、高速液体クロマトグラフ装置に評価対象のCNTをシリカ表面に吸着（修飾）させた後、作製したシリカをカラム内充填し、高速液体クロマトグラフ装置に装着、CNTとの親和性を評価したい化合物を含む溶液を流す方法である。評価対象のCNTと化合物の相互作用が強い場合には化合物の溶出時間が長くなり、相互作用が小さい場合には、化合物の溶出時間が遅くなるため、その時間を測定することによりCNTとの相互作用を定量評価することができる（図 2.3.1.1.1-21）。

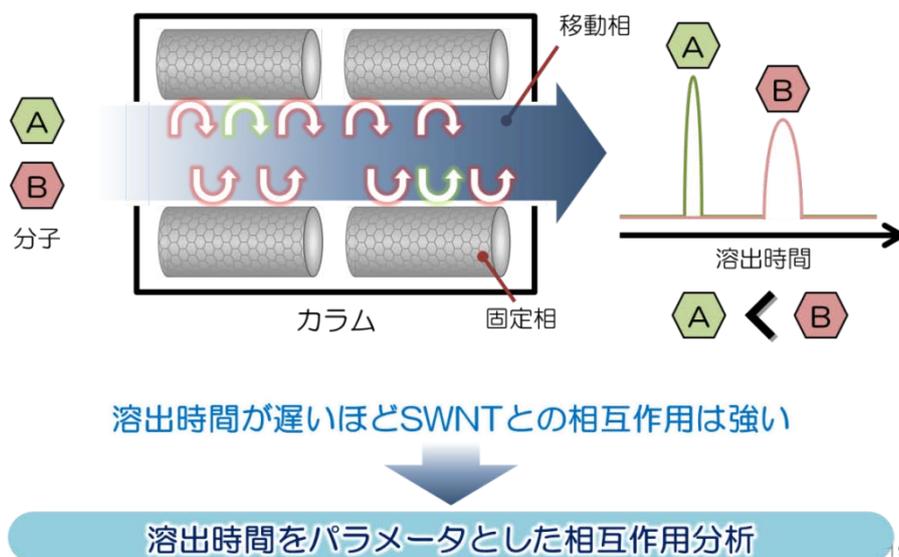
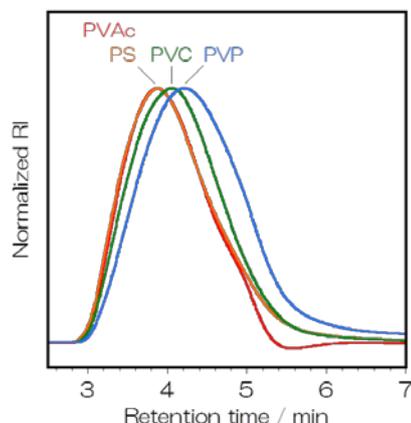


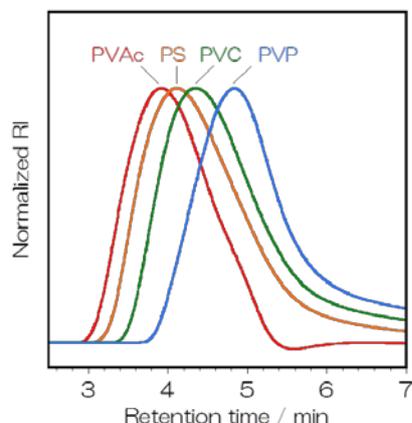
図 2.3.1.1.1-21 CNT修飾カラムによる相互作用分析の原理

新たに九州大学でSGCNT修飾シリカ粒子を充填したカラムを作製し、先ほど検討に用いた各種ポリマーとSGCNT間の相互作用を測定した。その結果、先の検討でSGCNTの分散能に乏しいPVAの溶出時間が最も短く、SGCNTを良く分散したPVPの溶出時間が最も長いことが確認された。（図 2.3.1.1.1-22）。

NH_2 -column (SGSWNTなし)



SGSWNT-column (SGSWNTあり)



SGSWNTによって明確な溶出時間の差が出現

図 2.3.1.1.1-22 高速液体クロマトグラフィーでのポリマー溶出時間

以上から、SGCNT 充填カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーは、SGCNT の分散剤候補化合物のスクリーニングに有用であることが確認された。本技術開発により、SGCNT の分散剤候補となるポリマー（化合物）を効率よくスクリーニングでき、SGCNT 複合材料開発の加速が見込まれる。

さらに、上記高分子材料中から、ポリスチレン（PS）に注目し、高分子材料骨格がSGCNT の分散性に与える影響を評価した。具体的には、①高分子材料の分子量、②高分子材料構成（ランダム、ブロック、原料組成比）を変えたポリスチレンおよびスチレン共重合体を用い、SGCNT 分散性の確認を行った。その結果、SGCNT の分散性は、高分子材料の分子量、組成に大きく影響を受けることが確認された。

（2）複合材料のさらなる高性能化を達成するための基盤技術開発

工業的に製造されたポリマーラテックスだけでなく、SGCNT 水分散液中で乳化重合を実施することにより、ポリマー複合材料作製の検討を実施した。その結果、SGCNT と重合法を組み合わせることにより、SGCNT を表面に吸着したポリマー粒子、SGCNT を内包したポリマー粒子の作り分けが可能であることを見出した（図 2.3.1.1.1-23）。

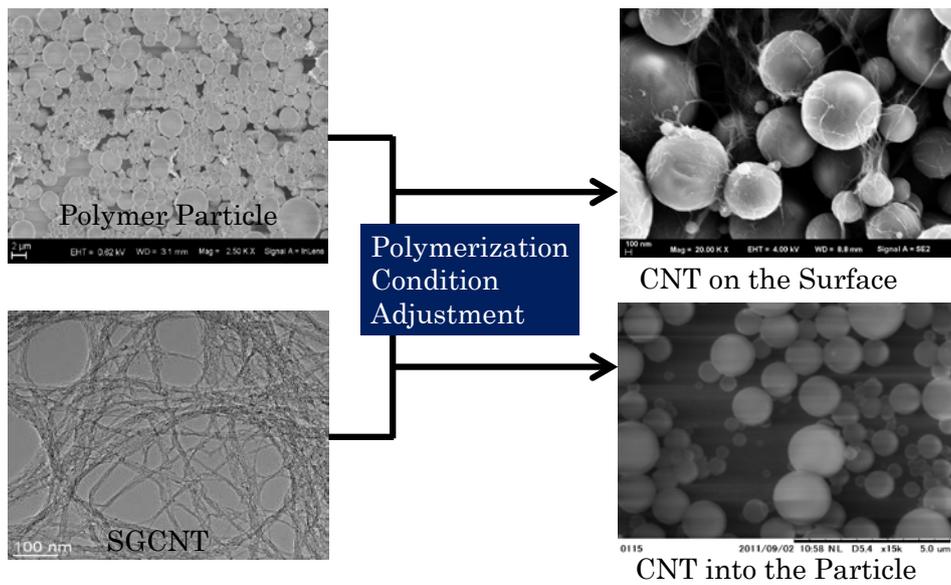


図 2.3.1.1.1-23 ポリマー合成技術を活用したSGCNTポリマー複合粒子合成

当該技術開発により、SGCNTを表面に吸着したポリマー粒子が作製可能であることが確認され、導電性粒子への応用、或いは複合材料中でのSGCNTパーコレーション形成向上のメリットが期待される。

次に、電気導電性に優れた複合材料を具現化するための基本配合確立を目的とし研究を実施した。優れた特性の複合材料が得られるSGCNT、並びにマトリックスポリマーとしては高電気伝導複合材料が得られている既知のフッ素ゴムに注目し予備検討を行った。溶液法を用いて複合材料を作製した結果を図 2.3.1.1.1-24 に示す。

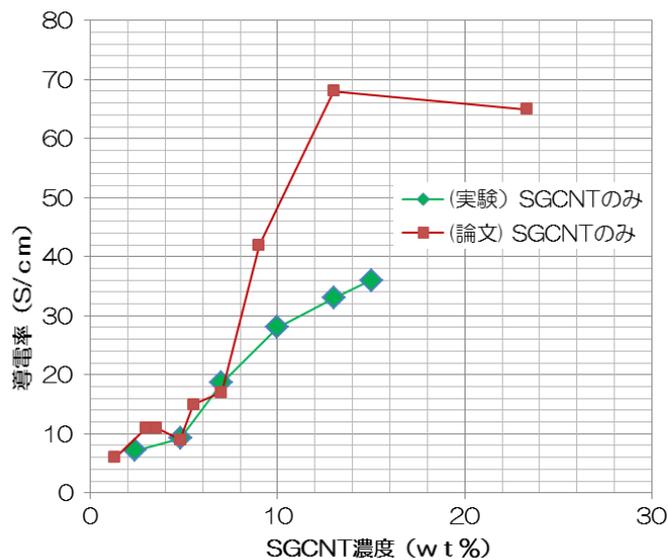


図 2.3.1.1.1-24 フッ素ゴム/SGCNT複合材料の電気伝導率

検討を実施したところ、単純なフッ素ゴム／SGCNT複合材料ではSGCNT量を増加しても70S/cm以上の導電性を付与することができない上に、複合材料の加工性が著しく低下することが確認され、当該手法では100S/cm以上の高い導電性を付与することが困難であると判断した。

そこで次に、SGCNTの長い導電パスを効率良く形成させるといった目的で、安価でありかつ高い導電性を示す粒子状の導電性添加剤との併用についての検討を行った。ポリマー構造、導電性添加剤の最適化検討を実施した結果、フッ素系ポリマー（フッ素ゴム）／導電性添加剤／SGCNTの系において、100S/cm以上（最大145S/cm）の導電性の高い複合材料を得ることに成功した（図2.3.1.1.1-25）。

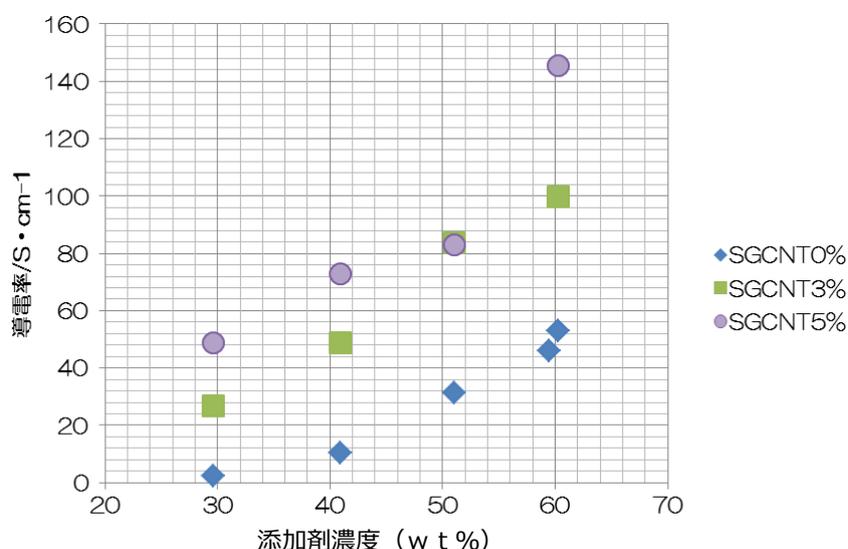


図 2.3.1.1.1-25 フッ素ゴム／導電性添加剤／SGCNT複合材料の電気導電率

当該手法の効果について、他のCNT（単層CNT、多層CNT）を用いて同様の検討を実施した。フッ素ゴム／導電性添加剤を固定し、使用するCNTをSGCNTから多層CNTに変えた以外は同様の操作、配合で検討を行った。その結果を図2.3.1.1.1-26に示す。その結果、他の単層CNT、多層CNTではSGCNT同等の性能の発現は見られず、SGCNTを用いた場合にのみ非常に高い電気導電性を発現することが確認された。これは、SGCNTが非常に長い形状を維持した形で複合材料中に分散しており、その結果、高い導電性が発現されたと考えられる。

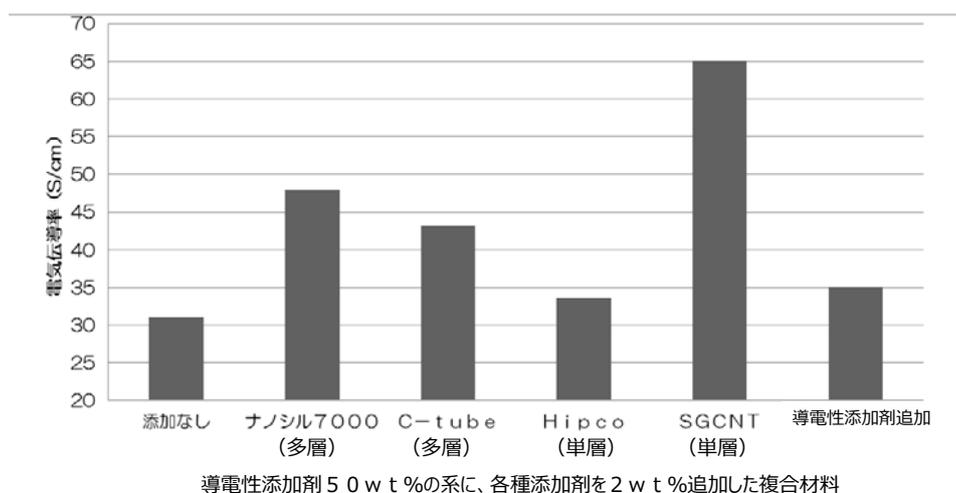


図 2.3.1.1.1-26 フッ素ゴム／導電性添加剤／各種CNT複合材料の電気伝導率

本検討で得られた複合材料は、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効果もあり、現時点で電気伝導率 80S/cm、材料コスト 6,000 円/kg (SGCNT 単独の複合材料の 1/3 以下のコスト) の成形加工可能な複合材料が得られている。また、同様の方法で得られた複合材料は、面内方向の熱伝導率を 20W/mK 以上への向上が目標のところ、24W/mK の複合材料を得ることに成功した。

しかしながら、現組成ではポリマーが持つ特性 (引張、曲げ特性等) が犠牲になっているため、用途に応じた配合設計、分散プロセスを開発する必要がある。

また、本検討では、複合材料の導電性を改善するための他の手法として、①ポリマー中へのゲル成分の導入、②他の無機フィラーの添加効果についての検討を行った。当該手法の概念図を図 2.3.1.1.1-27 に示す。

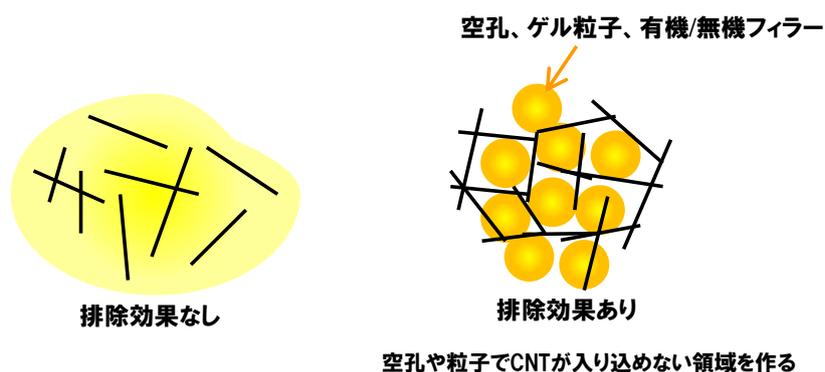


図 2.3.1.1.1-27 複合材料特性改善のための技術

上記①ポリマー中へのゲル成分の導入の効果を確認するため、ゲル成分有、無の NBR ラテックスを用いて、前述したラテックス法により複合材料を作製し、得られた複合材料の導電率を測定した。その結果を図 2.3.1.1.1-28 に示す。

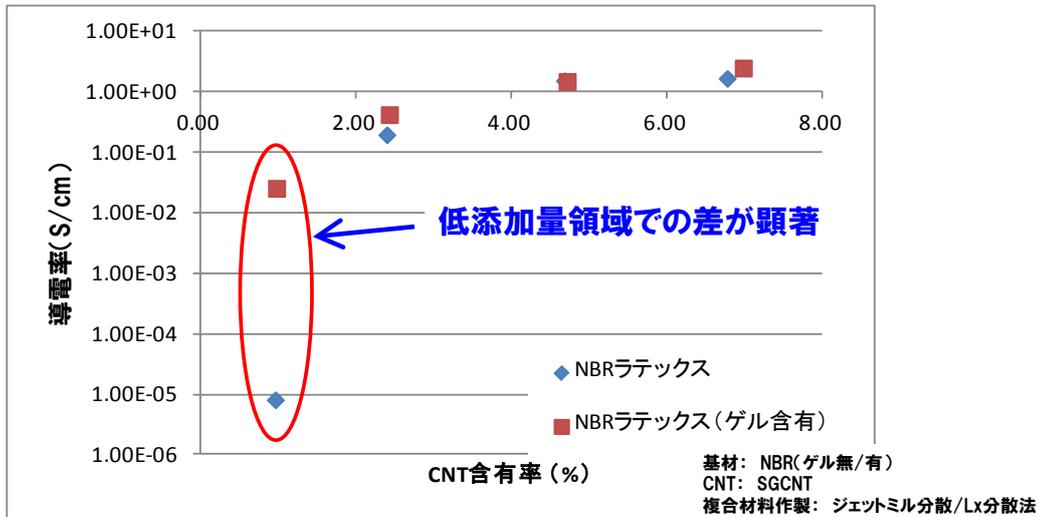


図 2.3.1.1.1-28 NBRラテックス中のゲル成分の効果

その結果、NBRラテックス中にゲル成分を導入することにより、SGCNTの添加量が少ない領域で3ケタ程度導電性を改善できることが確認された。

次に、上記②他の無機フィラーの添加効果を確認するため、イオン性液体を含むエポキシ樹脂中に無機フィラーであるアルミナを添加し、複合材料の特性評価を行った。その結果、無機フィラー添加により複合材料の導電性が向上することが確認された（図 2.3.1.1.1-29）。

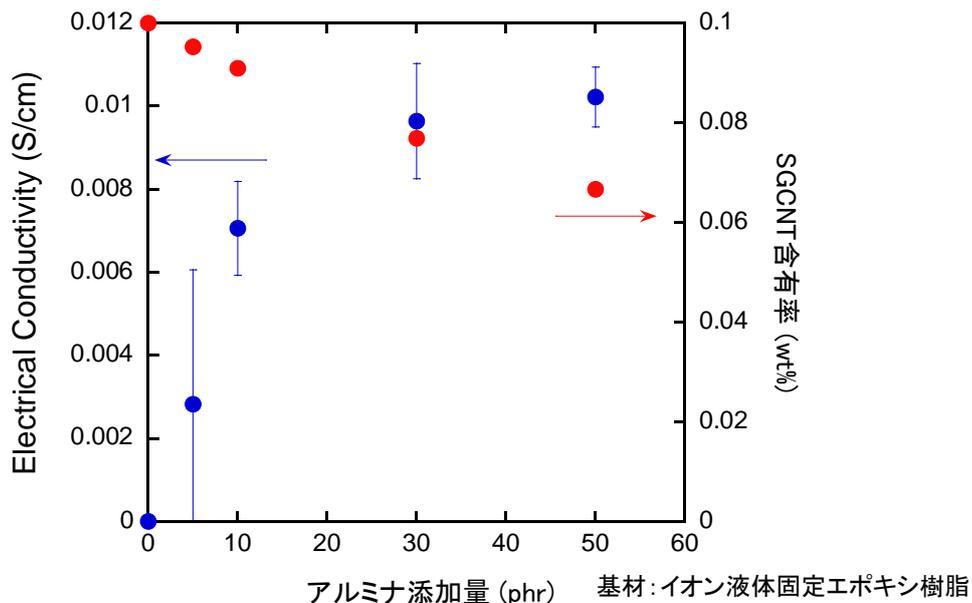


図 2.3.1.1.1-29 エポキシ樹脂複合材料へのアルミナ添加効果

当該技術は、SGCNTを単独で用いた場合より最大4ケタ導電性を改善し、なおかつ複合体中の導電性のばらつきを抑制できるといった利点がある。また、開発した技術は、エポキシ樹脂、フッ素ゴム、ポリスチレンなど、様々な基材ポリマーに適用でき、汎用性を備えた技術であることが確認されている。また、使用する無機フィラーはアルミナや炭酸カルシウムなどの一般的なものをを用いることができ、実用化が容易であることが確認されている（図2.3.1.1.1-30）。と考えている。

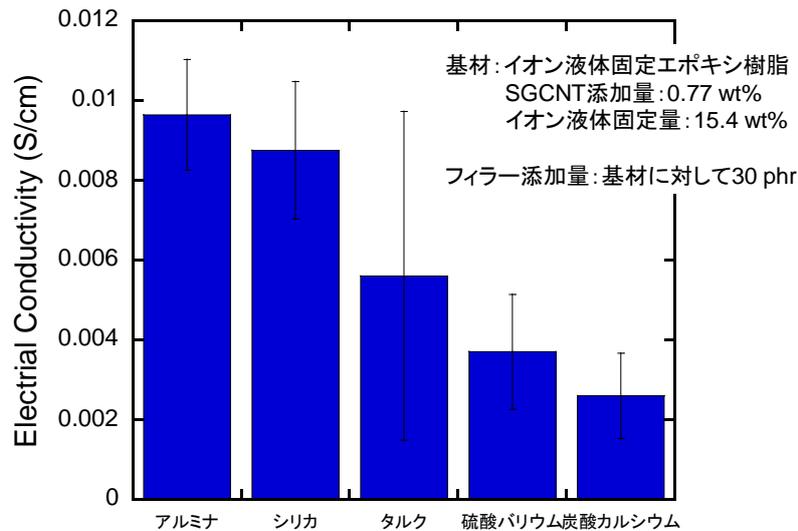


図 2.3.1.1.1-30 各種フィラーを用いた複合材料の電気特性

また、エポキシ樹脂／SGCNT複合材料系で、反応基を有するイオン液体を併用することにより、SGCNTの分散性が向上、その結果導電性が改善（0.001S/cm→0.1S/cm）されることを見出した（図2.3.1.1.1-31）。

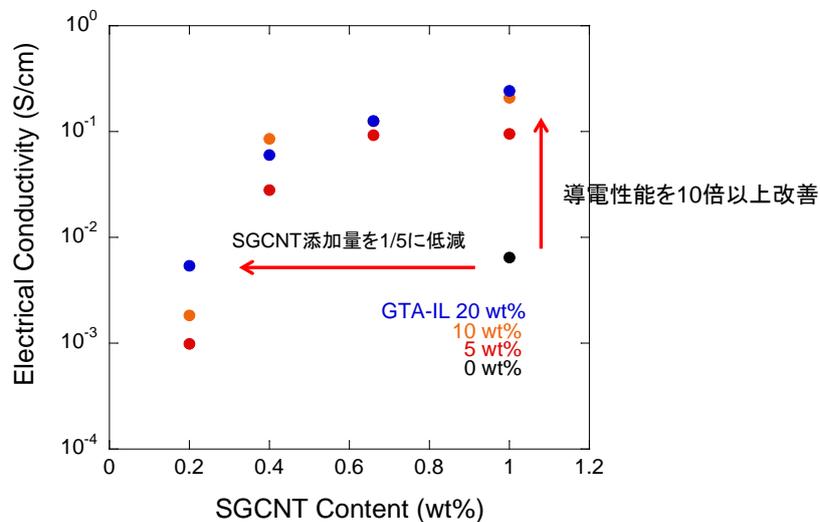


図 2.3.1.1.1-31 エポキシ複合材料への反応性イオン性液体添加効果

従来法では、複合体中のイオン性液体は反応基を有していないため、複合体中のイオン性液体が滲出していたが、本技術で用いたイオン性液体はエポキシ基を含むことから、樹脂中に固定化できる。これによって、エポキシ樹脂からイオン液体が滲出しないという、従来にない特性付与に成功した。

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

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 100S/cm を達成する

: SGCNT と導電性添加剤を併用することにより、最大 145S/cm を達成した。

: 達成

(まとめ)

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。

(今後の展開)

今後は助成研究を行う企業をはじめとし、国内企業を中心にサンプル提供を積極的に行い、用途開拓を促進させる。また当該事業において確立した技術を用途開発企業に技術提供し、国内企業の開発スピードを向上させると共に、企業における事業化をサポートする。

2. 3. 1. 1. 2 「分散剤の設計、合成技術の開発」

1) 研究開発成果の概要

中嶋（九州大学）は、カーボンナノチューブ（CNT）を溶媒に分散する種々の手法開発を展開して、これまで多彩な種類のCNT可溶化剤を開発してきた。溶媒にCNTを可溶化することで、カーボンナノチューブ溶液（以下「溶解CNT」）が作製出来る。これらを素材とすることで、CNTの未解明物性の解明等の基礎／基盤研究、およびそれらをベースとした応用（実用化）研究が可能となる。

本研究においてはスーパーグロースカーボンナノチューブ（以下SGCNT）の工業化に向けて重要なステップとなるSGCNT樹脂分散技術確立を目指した。SGCNT分散のためには、SGCNTと樹脂との相互作用の大きさを系統だてて理解することが極めて重要となるために、九州大学で開発されたCNT・分子界面相互作用解析技術を導入した。樹脂の化学構造とSGCNT分散性の相関が明らかになることは、の工業化を強力にサポートし得る。開発の初期は解析ツールとなるSGCNTを固定相とするカラムの作製に取り組んだ。カラムの作製に成功した後に、開発後半においては実際に樹脂複合化が想定されている汎用高分子を検体として相互作用解析を実施した。ここではこれらの検討結果について詳細をまとめた。

最初に重要な成果をまとめた。

(1) スーパーグロースCNT（以下SGCNT）のシリカビーズへのコーティングを行い、単層の被覆の条件を見出した。（当研究室開発技術がSGCNTへ応用可能であった）

(2) SGCNTコーティングシリカゲルを固定相とする新規クロマトグラフィー用カラム（SCCNTカラム）の作製に成功した。

(3) SGCNTカラムによる4種類の汎用高分子とSGCNTとの親和性解析を行った結果、ポリビニルアセテート（PVAc）＜ポリスチレン（PS）＜ポリ塩化ビニル（PVC）＜ポリビニルピロリドン（PVP）の順に溶出時間が長くなる結果が得られた。これはこの順にSGCNTとの相互作用が強くなることを示している。別途行ったSGCNT可溶化の実験においてもこの順に可溶化量が増加したことから、SGCNTカラムを用いて相互作用の大きさが評価できたことを意味している。従って、SGCNTカラムを用いた網羅的解析により、実際の可溶化を行わなくてもSGCNTと相性の良い高分子の探索が簡便かつ少量でできることが明らかとなった。

2) 研究開発成果

a) 背景

ベンゼン環のみからなる一次元円筒状物質として知られるカーボンナノチューブ（以下

CNT)は優れた電気伝導性、熱伝導性、機械的強度等から様々なアプリケーションが提案されている。最近ではレアアースの重要性の再認識からITO(酸化インジウムスズ)の代替材料として導電性透明性基板への応用が盛んに研究されている。しかし、CNT材料開発を困難にする固有の問題としてその強い凝集性に起因する難溶性・不溶性が常につきまとう。これを解決する手段としてCNTに強く吸着する物質を分散剤として添加して用いるいわゆる「物理的可溶化」が行われている。これまでに分散剤としては界面活性剤や芳香族化合物等が知られている。分散度や分散量はこれら分散剤の種類によって異なるが、どのような分子がどの程度の分散能を持つかという疑問に対する系統だった知見はこれまでになかった。CNTの「溶解」プロセスにおいて分散剤とCNT表面の相互作用がプロセス全体を支配している。この相互作用を定量的もしくは定性的に理解する手法の開拓が重要となる。本研究においてCNTの「溶解」プロセスの理解が必要となる。特に、新たな分散剤の探索、選択的分離メカニズムの解明、複合体創製に対して重要な知見を与える可能性が高く、研究を開始した。その結果、分光分析を駆使した相互作用熱力学解析手法やアフィニティークロマトグラフィー技術をベースとした相互作用定性分析法を確立した。

分光分析を駆使した相互作用熱力学解析手法では、分散剤の分子鎖長が、短くなるほど平衡定数は小さく、エントロピー変化量は正から負に、エンタルピー変化量は負から正に変化する。また、CNTの直径がおよそ0.2nm大きくなることで、平衡定数が100倍程度も大きくなる。これらの基礎データは、CNT可溶化剤がCNTのわずか0.1nmの直径の違いを認識していることを示している。

当グループでは、CNTを固定相とするアフィニティークロマトグラフィー法を開発した。クロマトグラフィーによる評価では、サンプルは少量かつ低濃度で、測定は短時間でCNTと多彩な化合物の相互作用の評価ができるメリットがあり、これまでに利用されてきたCNT可溶化量による評価、分子吸着後のCNTラマンシフトを用いた解析、可溶化剤のCNT表面への吸着による蛍光の消光等と比べて定量性が高い。この手法により高分子との相互作用を解析し、高分子/CNT複合体作製の指針を得ることを目的とした。

この技術をもとにCNTを表面に持つシリカ担体をカラムに充填し「CNTを固定相とするアフィニティークロマトカラム」を作製した。この単層CNT被覆シリカゲルを充填したカラム(単層CNTカラム)を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)システムに連結しアフィニティークロマトグラフィーを行った結果、ベンゼン環数の異なる種々の芳香族系分子(ポリアセン類, ポリフェニル類)に対し、benzene < naphthalene < biphenyl < fluorene < phenanthrene < anthracene ≈ pyrene < triphenylene < p-terphenyl < tetraphene < tetracene の順に相互作用が強いことが明らかとなった(図2.3.1.1.2-1)。

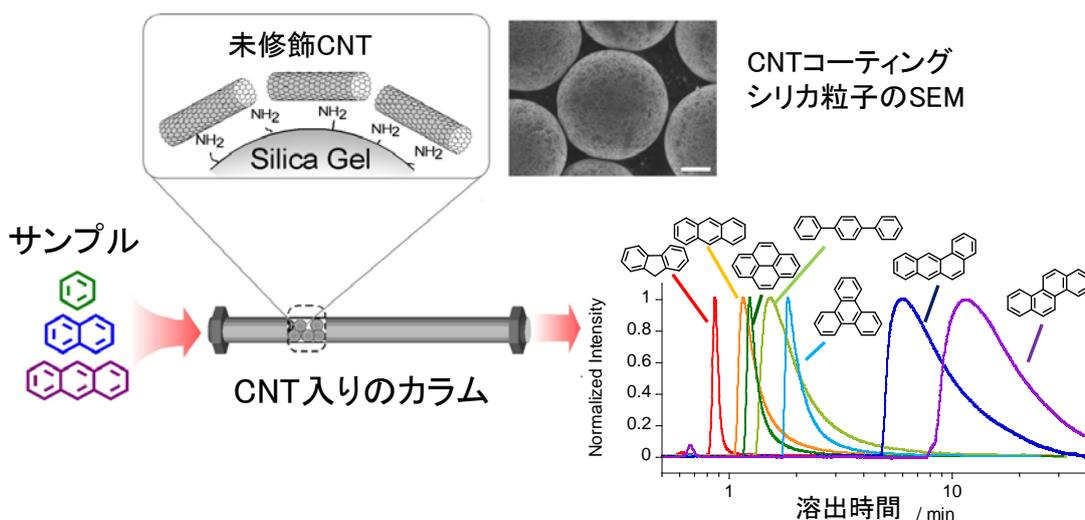


図 2.3.1.1.2-1 CNTアフィニティークロマトグラフィーの概念図、およびSWNTカラムにおける種々の芳香族分子に対するクロマトグラム。

この結果は、これまで分かっていた可溶化剤の分子構造の違いによるCNT分散量の違いを非常に良く説明できた。本手法が分散剤設計や複合体作製に対して極めて有用な情報を与えてくれることを意味している。特に一次元的芳香族構造が特異的に強い相互作用を示すことを明らかにした。さらに1次元ポリフェニル構造（ここではP-terphenyl）のCNT曲率認識能など単層CNTの直径分離抽出に繋がる興味深い発見をした。また、シリカ担体上SWNTのバンドル度を制御することにより、一次元異方性分子のみにおいて孤立SWNTとバンドルSWNTで分子認識挙動が異なる極めて興味深い現象を発見した。これは一次元異方性分子によるバンドル間の「溝」を認識しているためだと考えられる。CNTの分子認識化学に新しい知見を与える。

b) スーパーグロースCNT（以下SGCNT）のシリカビーズへのコーティング

SGCNTを素材とした固定相とするカラムの作製を行なった。SGCNTの充てんされたカラムを作製するに当たり、SGCNTそのものを充てんする選択肢もあるが、充てんする際のスラリーの作りにくさを考慮して、ここでは、シリカビーズ表面にCNTを固定化する方法を選択した。この方法では使用するCNTが少量で済むという利点がある。まずSGCNTのN-メチルピロリドン（NMP）分散溶液（0.01mg/mL）をバス型超音波照射装置で30分照射を行うことにより調整した。短尺のCNTと異なり、SGCNTの場合は凝集体が残っていたことから、さらにプローブ型超音波照射装置で分散処理を行い、均一なSGCNT溶液を作製した。良好な分散状態が実現でき、NMPによりSGCNTが分散可能であることがわかった。この分散液にシリカビーズ（直径5 μ m）を添加した。するとすぐさま灰色の沈殿が生じた。ここではシリカビーズとしてCNTと強く相互作用

することが知られるアミノ基を修飾した修飾シリカビーズ ($\text{NH}_2\text{-silica}$) を用いた。沈殿を PTFE フィルターを用いたろ過により回収し、乾燥後、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。その結果、原料に用いた $\text{NH}_2\text{-silica}$ がスムーズな表面を有していたのに対し、混合後の Silica はファイバー状のネットワーク構造を表面に有し SGCNT が固定化されていることが示唆された (図 2.3.1.1.2-2)。本研究室の過去の知見から、SGCNT の NMP 分散溶液濃度を変化させることで、コーティングされる SGCNT の密度やバンドル度等を調整可能ということが明らかになっている。アフィニティー解析結果次第では調整することも念頭に入れ、今回はまずこのコーティング密度で解析を行った。

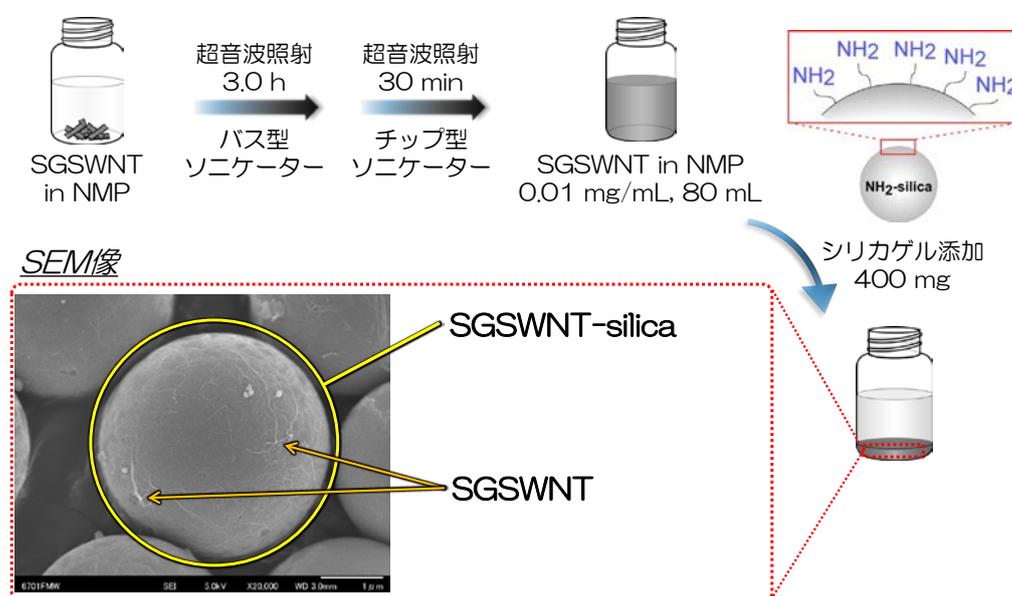


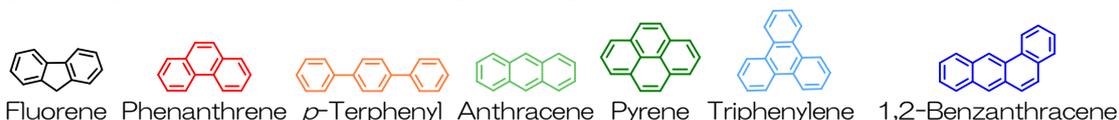
図 2.3.1.1.2-2 SGCNT 被覆シリカ粒子の作製手順と粒子の SEM 写真

c) SGCNT シリカビーズを固定相とするクロマトグラフィーによる分子と SGCNT との相互作用解析

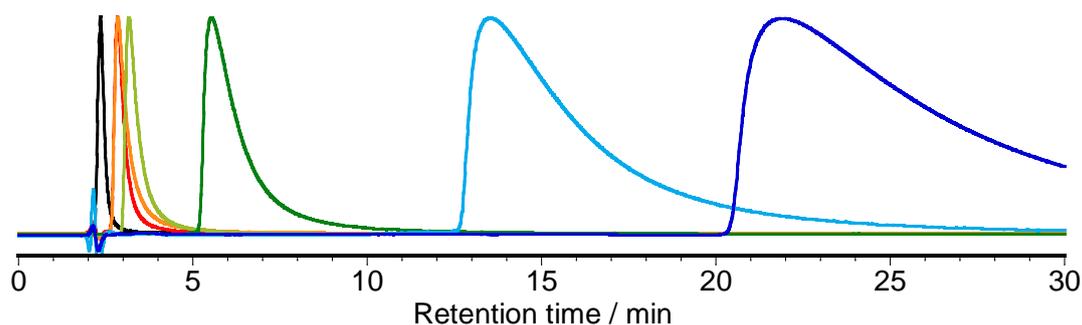
目的の SGCNT コーティングシリカビーズが作製できたので、このシリカビーズをスラリーにし空カラムに充てんすることでカラム (SGCNT カラム) を作製した。充填条件は過去の成果に基づいて市販の HiPco 型 SWNT コーティングシリカと同様の条件で行った。この SGCNT カラムを HPLC システムに接続しクロマトグラフィー分析を行った。

(ア) 多環芳香族分子とSGCNTとの相互作用解析

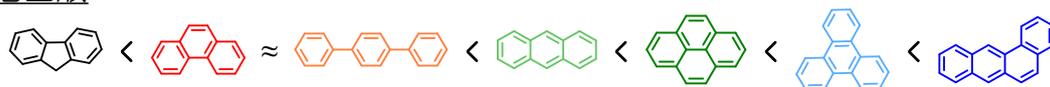
これまでに当グループで行って来たHiPcoタイプSWNTを用いた解析結果との比較からHiPcoと比較して太くて長いことが特長のSGCNTについて相互作用に特異性が見出せるかについて検討を行った。このような検証によりSGCNTならではの高分子分散剤をカスタマイズできる可能性が拓けると期待した。図 2.3.1.1.2-3 に示す多環芳香族分子を試料として解析を行った結果、図 2.3.1.1.2-3 に示すクロマトグラムが得られた。fluorene < phenanthrene ≈ P-terphenyl < anthracene < pyrene < triphenylene < tetraphene の順に溶出したことが分かる。SGCNTコーティングのないシリカゲルを用いたコントロール実験においてこれらの試料で溶出時間の差が見られなかったことから (図 2.3.1.1.2-4)、図 2.3.1.1.2-3 で得られた結果はSGCNTと多環芳香族分子との相互作用を反映したものである。



・濃度：0.1 mM ・流量：0.2 mL/min ・移動相：THF ・サンプルループ：20 μ L



溶出順

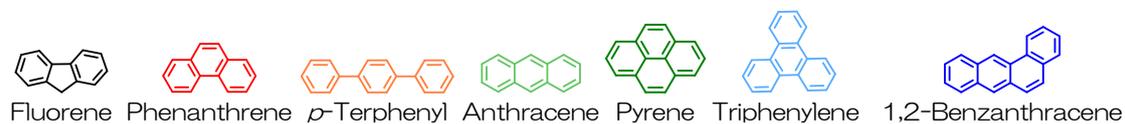


ベンゼン環の数の増加に伴い相互作用が大きくなる傾向

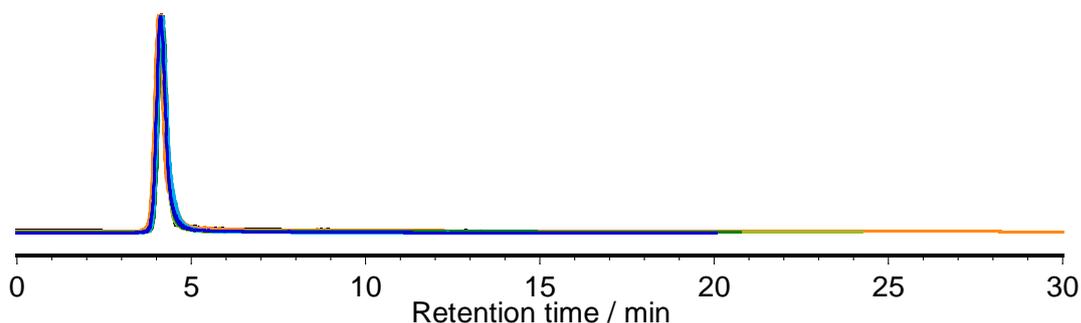
図 2.3.1.1.2-3 SGCNTを固定相としたアフィニティークロマトグラフィーのクロマトグラム

次に比較として直径がより補足、かつ最も広く用いられているHiPcoを固定相とするカラムとの比較を行った。すでに報告しているように、HiPcoに対しては fluorene < phenanthrene < anthracene ≈ pyrene < triphenylene < P-terphenyl < tetraphene の溶出順で得られた (図 2.3.1.1.2-5)。過去の報告と同様の結果が得られたことは本手法が高い再現性を持つ信頼度の高い評価法であることを示している。SGCNTとHiPcoの結果の比較からいくつか興味深い点が明らかになった。その結果を図 2.3.1.1.2-6 にまとめてある。まず顕著なのが p-terphenyl の特異性である。HiPcoに

においてはベンゼン環のひとつ多い tetraphene にも匹敵する相互作用を示すのに対し（図 2.3.1.1.2-5）、SGCNTにおいてはベンゼン環の数が等しい phenanthrene とほぼ同様の相互作用を示した（図 2.3.1.1.2-3）。

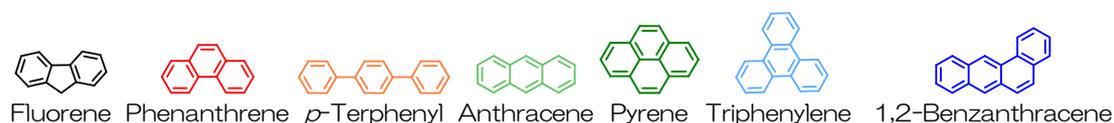


・濃度：0.1 mM ・流量：0.1 mL/min ・移動相：THF ・サンプルループ：5 μ L



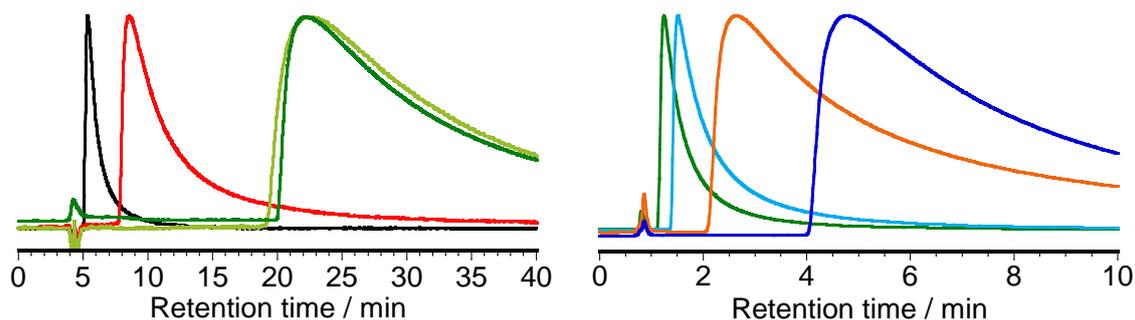
全ての分子が相互作用せず、 t_0 に溶出

図 2.3.1.1.2-4 SGCNTのアフィニティークロマトグラフィーのクロマトグラム



・濃度：0.5 mM ・流量：0.1 mL/min
 ・移動相：THF ・サンプルループ：5 μ L

・濃度：0.5 mM ・流量：0.5 mL/min
 ・移動相：THF ・サンプルループ：5 μ L



溶出順

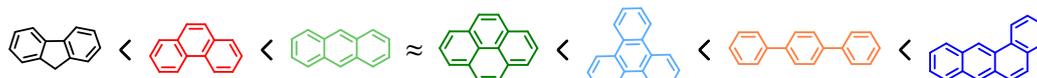
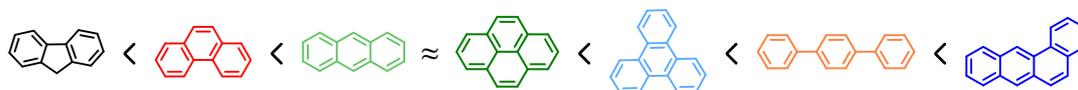
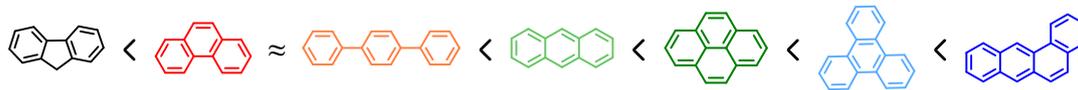


図 2.3.1.1.2-5 HiPcoを固定相としたアフィニティークロマトグラフィーのクロマトグラム

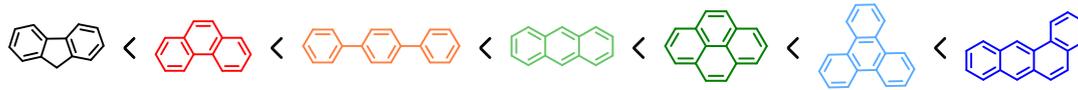
HiPcoカラムにおける溶出順



SGSWNT-columnにおける溶出順



グラファイトにおける溶出順



SGSWNT表面における相互作用の特性

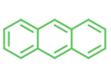
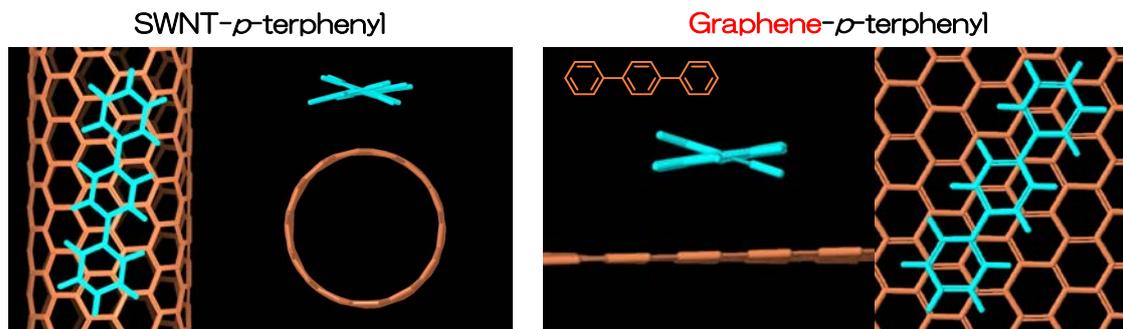
1.  *p*-terphenylの相互作用が激しく減少
 2.  ≈   < 
- HiPco スーパーグロス

図 2.3.1.1.2-6 各固定相における相互作用解析結果の比較

HiPcoにおいて *p*-terphenyl はフェニル基同士の二面角がちょうどSWNT表面の曲率にフィットする形で相互作用しているために特異的に大きな相互作用を獲得していることが当グループの動力学計算からも明らかになっている(図 2.3.1.1.2-7)。その事実から考察すると、SGCNTにおいては曲率が *p*-terphenyl の二面角とフィットしていないことが考えられる。事実、曲率ゼロのグラファイトを用いて行った相互作用解析においてはSGCNTと *p*-terphenyl は同様に特異的な相互作用は示さなかった(図 2.3.1.1.2-6)。SGCNTが「太い」という事実が分子との相互作用から間接的に感じることができたのは大変興味深い。

細いHiPcoと太いSGCNTとの違いについて2点目は、アントラセンとピレンとの差である。細いHiPco型SWNTにおいて、ベンゼン環3つのアントラセンとベンゼン4つのピレンはほぼ同様の相互作用を示したのに対して、太いSGCNTにおいてはピレンの方がより強い相互作用を示した(図 2.3.1.1.2-6)。細いHiPcoにおいて4つのベンゼン環は有効に重なりを獲得できなかったのに対して、太いSGCNTにおいてピレンはより大きな重なりを獲得できるので4つのベンゼン環が有効に相互作用できたためだと考察している。分子は直径の大きさをしっかり認識していることが明らかとなり、可溶化高分子の分子設計においても可溶化するCNTの直径を十分に意識した方が効果的であることを物語っており、極めて貴重な知見が得られたといえる。

分子力学から求めたSWNT (HiPco) とPAHsの最安定構造



p-terphenylの最安定構造は『ピンセット型』

⇒ π 共役の平らな表面より曲率のある表面とより強く相互作用

p-terphenylとの相互作用

<p>HiPco</p> <p>・直径：平均1.0 nm ⇒ 曲率 大</p>	>	<p>スーパーグロス</p> <p>・直径：2.0 nm以上 ⇒ 曲率 小</p>
--	---	--

図 2.3.1.1.2-7 *p*-terphenyl の曲面に対する特異的相互作用と平面に対する相互作用のモデル

(イ) 汎用高分子とSGCNTとの相互作用解析

次に分散技術を汎用高分子とのブレンドに生かすために、汎用高分子とSGCNTとの相互作用解析を行った。移動相としてジメチルアセトアミド(DMAc)、サンプルとして工業的に有用である種々のプラスチック材料を選択した(図2.3.1.1.2-8)。図2.3.1.1.2-8に、そのうち溶媒として選んだDMAcに可溶であった4種類(PVAc、PS、PVC、PVP)を試料として選択し、アフィニティークロマトグラフィー解析を行った(流速0.1 mL/min)。

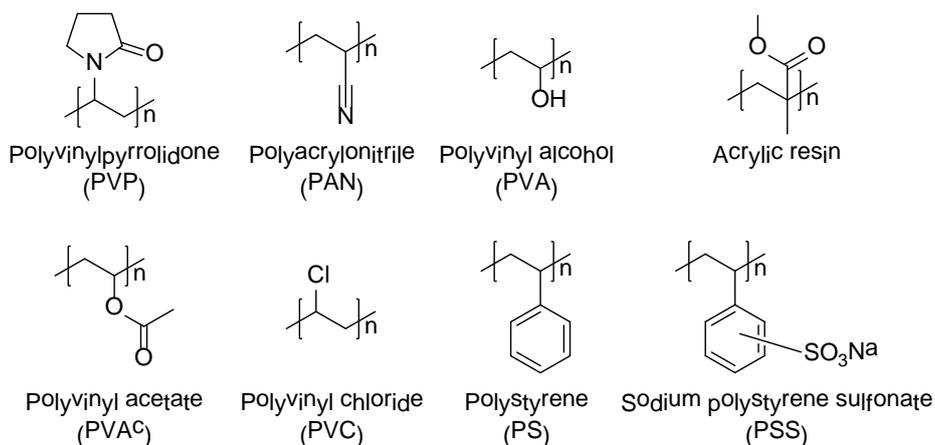


図 2.3.1.1.2-8 検体分子として評価に用いた高分子化合物

(A)SGSWNTなし

(B) SGSWNTあり

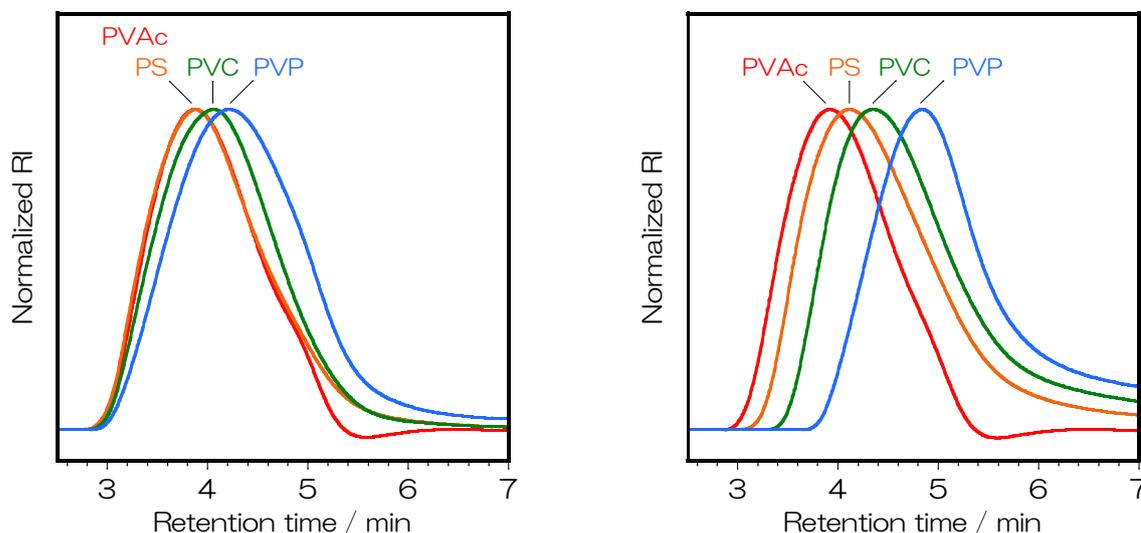


図 2.3.1.1.2-9 PVAc、PS、PVC、PVPのクロマトグラム (a) SG CNTなし (b) SG CNTあり

その結果を図 2.3.1.1.2-9 右に示す。クロマトグラムより分かるようにPVAc < PS < PVC < PVPの順に溶出時間が遅くなった。図 2.3.1.1.2-9 左に示したSGCNTを持たない固定相を用いた時との比較からこれらの差は優位であると判断した。従ってSGCNTにおいてこの順に相互作用が強いことを意味し、PVPが最も分散能が高いことを示唆している。実際にPVPによるSWNTの可溶化に関する報告は多い。そこで、これら4つのポリマーを用いて可溶化を行った。実験は同濃度の高分子溶液を準備し、SGCNTを添加後、超音波照射で可溶化を行い、沈殿を除去した後の上澄みの吸光度を測定して行った。より多く可溶化するほどより「濃く」なるために吸光度が大きくなるはずである。結果を図 2.3.1.1.2-10 に示した。吸光度はPVAc < PS < PVC < PVPの順に大きくなり、クロマトグラフィーの溶出順と良い一致を示した。

ポリビニル系ポリマーによるSGSWNT分散

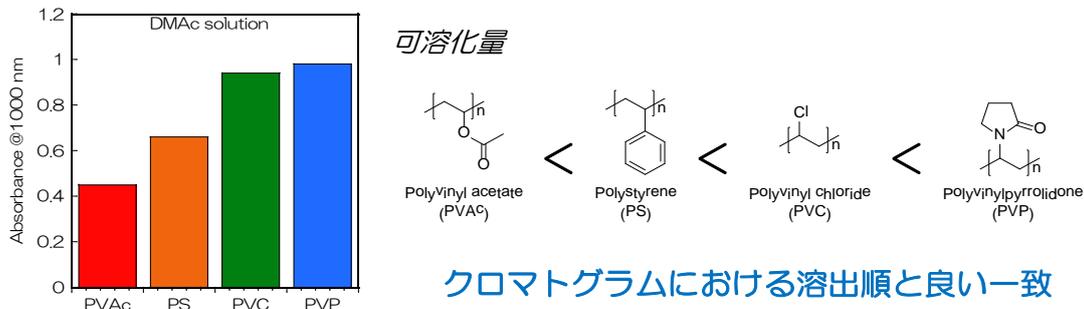


図 2.3.1.1.2-10. 可溶化量実験の結果 (左) と用いた高分子の化学構造 (右)

図 2.3.1.1.2-10 の可溶化結果は別途 T A S C 内で行われた可溶化実験による可溶化量定量実験の結果と合致している。これらの可溶化実験の結果と当グループ独自のアフィニティークロマトグラフィーによる相互作用解析結果が高分子系においても良い一致を示したことは、本手法が高分子系可溶化剤探索にも有用であることを示している。今回は新たに P V P や P V C が複合体作製に有用である確証を与えてくれた。このような知見は効率的な S G C N T 可溶化剤探索に対して強力なライブラリーを与えてくれると期待できる。今後、さらに理論段数向上の工夫をすることで定量性精度の向上などを目指している。また、同じポリマーにおける分子量の影響も評価軸としなければならない。以上のように同時に解析に用いる高分子の種類を増やすことによりさらなるライブラリー強化を実施していく。

3) 成果のまとめと今後の展開

(まとめ)

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 S G C N T 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 S G C N T との相互作用においては S G C N T 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 S G C N T との相互作用解析においては P V C や P V P 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解明した。

従来、樹脂と C N T 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・S G C N T 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。

(今後の展開)

今後、理論段数の向上や温調などによりさらに幅広い混練環境に対応した相互作用解析法へと展開が必要であろう。また、本成果を基に、新規 C N T 可溶化剤の分子設計、合成、高効率 C N T 可溶化挙動の解析にフィードバックする。

2. 3. 1. 2 「スーパーグロース単層CNT樹脂・ゴム複合材料技術の開発」

1) 研究成果の概要

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) 紙抄き法によるA3サイズ単層CNT厚膜成形技術を開発
- (2) スプレーコート法による微細加工可能な板状単層CNT成膜技術の開発
- (3) 厚み制御した板状単層CNTの開発
- (4) 塗工・印刷による単層カーボンナノチューブ成形法開発
- (5) 機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム
- (6) フッ素ゴムを相容化材とし、様々なゴムを母材とした高導電性ゴム
- (7) CNT充填量0.1wt%で 10^{-3} S/cm以上の体積導電率のゴム材料
- (8) チタン並の熱伝導性を持つ炭素繊維/CNT/ゴムハイブリッド材料および垂直方向の熱伝導率が20W/mK以上の高熱伝導性・単層CNTゴム複合材料の開発
- (9) ゼータ電位およびLDを用いたCNT網目評価技術の開発
- (10) スーパーグロース法CNTの分散状態と物性の相関の解明
- (11) 20社との技術相談および4社へのCNT試料提供、3社への技術移転
- (12) 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。

2) 研究開発成果

(1) 紙抄き法によるA3サイズ単層CNT厚膜成形技術を開発

スーパーグロース法により作製した単層CNTフォレストから作製した単層CNT網目分散液を用い、大面積板状成形加工技術の開発を行った。成形法としてキャスト法、紙抄き法(ろ過法)、スプレーコート法、スピコート法、ディップコート法の各種成膜法を試みたところ、紙抄き法が大面積化に有効なことが明らかとなった。脱水・圧搾・乾燥工程の工夫により、A3サイズ(297mm×420mm)で自立性がある板状単層CNT(不織布)を成形することに成功した。その厚さは数十 μ mであった。作製した板状単層CNTの物性評価・構造解析を開始し、水分除去に関する成形加工条件がその物性・構造に大きな影響を与えることが分かった。A3サイズ不織布試作品を産総研オープンラボで展示し、用途開発に興味を持った企業への試料提供を行った。今後も試料提供などの連携を予定している。

(2) スプレーコート法による微細加工可能な板状単層CNT成膜技術の開発

単層CNTデバイス作成に向けて、リソグラフィプロセスによる微細加工可能な平坦性を有する板状単層CNT成形方法の探索を行った。スプレーコート法について、その成膜条件と単層CNT網目分散液の分散状態を制御することによって、レジスト塗布が可能

な平坦性・均一性を有した、厚さ数 μm の単層CNT薄膜の成形に成功した。

配列化のための微細加工性について検討を開始し、反応性イオンエッチングを用いて残渣を残さずCNT薄膜の微細加工が可能であることを確認した。さらに、配列化した板状単層CNT部材を、構築した基板から他基板への転写基盤技術の開発をした。

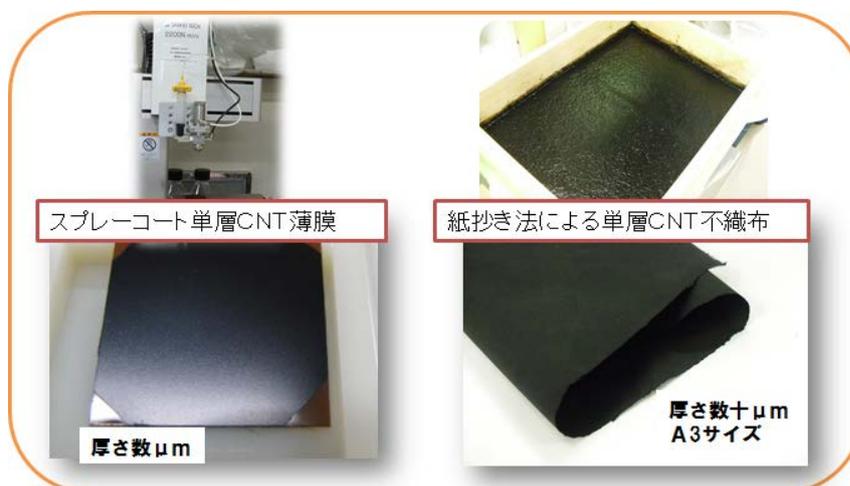


図 2.3.1.2-1 単層CNT集合体の板状成形加工技術

(3) 厚み制御した板状単層CNTの開発

スーパーグローブ法で作製する単層CNTを合成するSi基板に、ZEP520Aをスピンコートし、電子線描画装置において、 $4\sim 16\mu\text{m}$ 幅の線を描画し、ZEP520Aを現像して、Si基板の上に $4\sim 16\mu\text{m}$ 幅にSi基板を露出させた線を用意する。この線が入り現像したZEP520Aをマスクパターンとして、Si基板に単層CNTを合成するのに適した触媒 Al_2O_3 及びFeを、スパッタ装置に於いて成膜する。成膜後、マスクパターンを剥離液で除去し、Si基板の上に $4\sim 16\mu\text{m}$ 幅に制御された単層CNTを合成する触媒の線を形成する。この触媒の線を形成した基板をスーパーグローブ法の合成炉に入れ、線状の触媒から、各種触媒線幅に合った単層CNTの垂直配向膜を形成した(図2.3.1.2-2)。

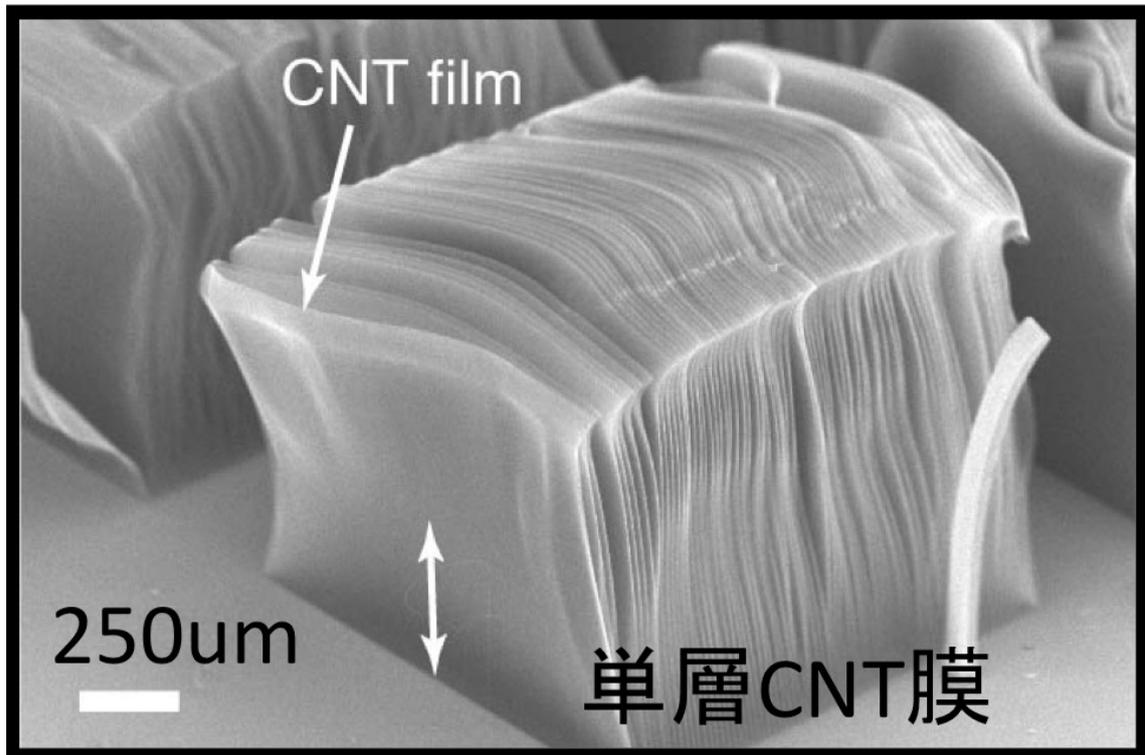


図 2.3.1.2-2 スーパーグロース法で作製した単層CNT膜

この合成した基板から単層CNT膜を取り出し、別のSi基板上の任意の位置に載せ、溶液を滴下して単層CNT膜内に溶液が浸潤した後、その溶液が蒸発する際に単層CNT膜内のCNT同士及びCNTと基板を引き付け密着させ、板状CNTを形成する（図2.3.1.2-3）。



図 2.3.1.2-3 板状CNTの作製方法

図 2.3.1.2-4 に触媒の線幅と形成した板状CNTのレーザー顕微鏡での膜厚の関係を示す。その結果、触媒の線幅と、測定した板状CNTの膜厚とに良い相関を示した。線幅に対し、板状CNTは

$$\text{板状CNT膜厚} [\mu\text{m}] = 0.092 \times \text{触媒線幅} [\mu\text{m}] \quad [\text{式 2.3.1.2-1}]$$

の関係となった。

我々が本研究で用いた電子線描画装置は 100nm の精度で描画可能であることから、今回の結果から板状CNTを少なくとも 10nm の厚み精度で作成することが可能であり、基本計画の最終目標である平成 26 年度までに成形加工された板状CNTにおいて、厚み精度 50nm 以下の配列化技術を確立した。

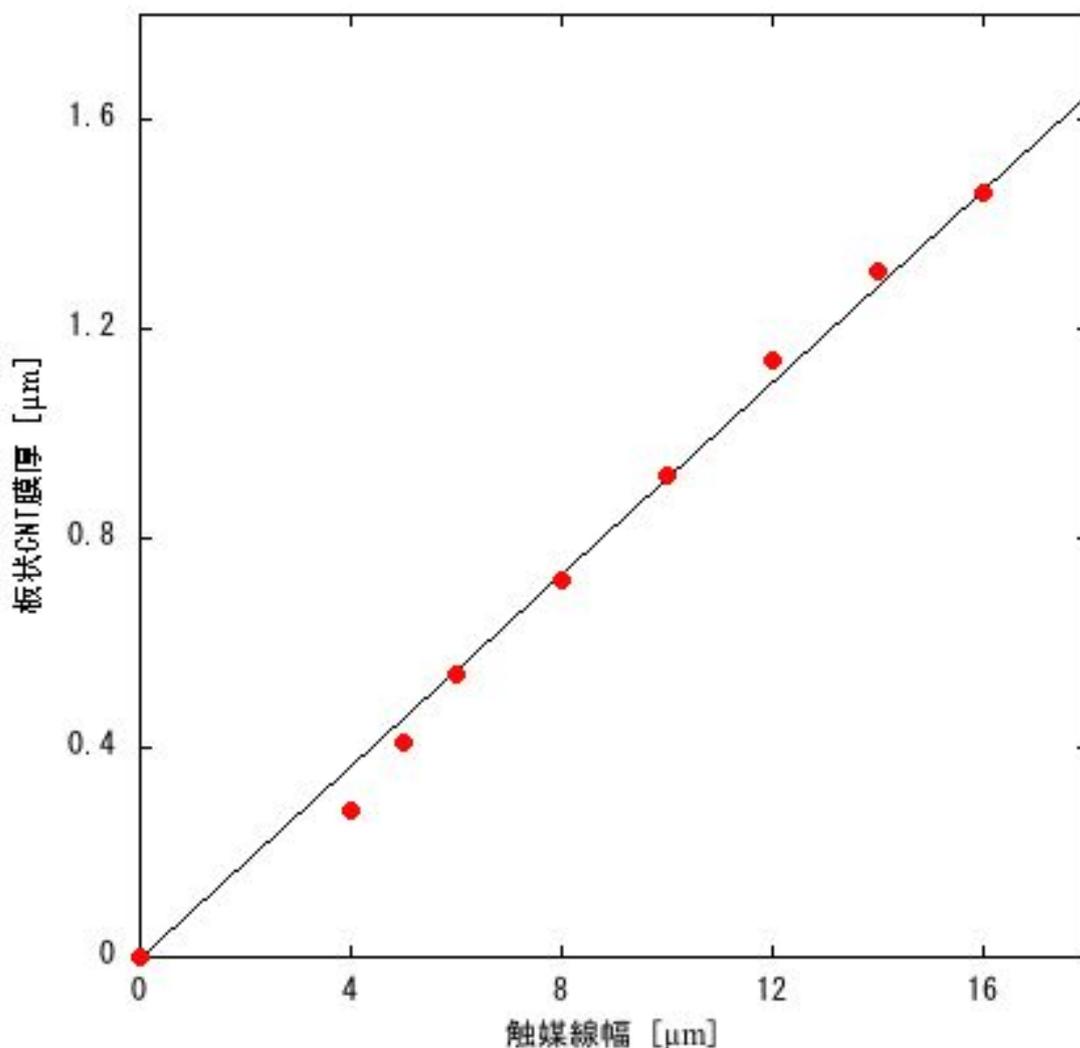


図 2.3.1.2-4 触媒線幅と板状CNT膜厚との相関

(4) 塗工・印刷による単層カーボンナノチューブ成形法開発

単層CNTは、多層CNTにはない種々の機能を発現するため、産総研で量産技術を開発したスーパーグロスCNTは、高機能電子部材、光学部材、高強度部材等としての応用が注目されている。その一方でスーパーグロスCNTの用途開発を進める上では、合成時にはCNTが絡まり合ったバンドルとして得られるスーパーグロスCNT集合体を、所望の形状に加工する技術の開発が強く求められていた。工業化への適用が容易な方法としては、塗工法や印刷法が挙げられるが、従来技術で得られるCNT塗工膜は、膜厚がナノメートルオーダーの範囲にある透明導電膜や薄膜トランジスタ用途に限られていた。キ

ャパシタの電極材料など広い用途に対応するための、任意の厚さやパターンを有する大面積の膜を形成できる、新たな単層CNT加工技術の開発が求められていた。

今回、スーパーグロスCNTの分散手法を鋭意検討することによって、基板の上に塗布・印刷が可能な単層CNTペーストを得ることに成功し、これによってスーパーグロスCNTの大面積塗工膜の作成や、スクリーン印刷による微細パターン形成を実現した（図2.3.1.2-5）。

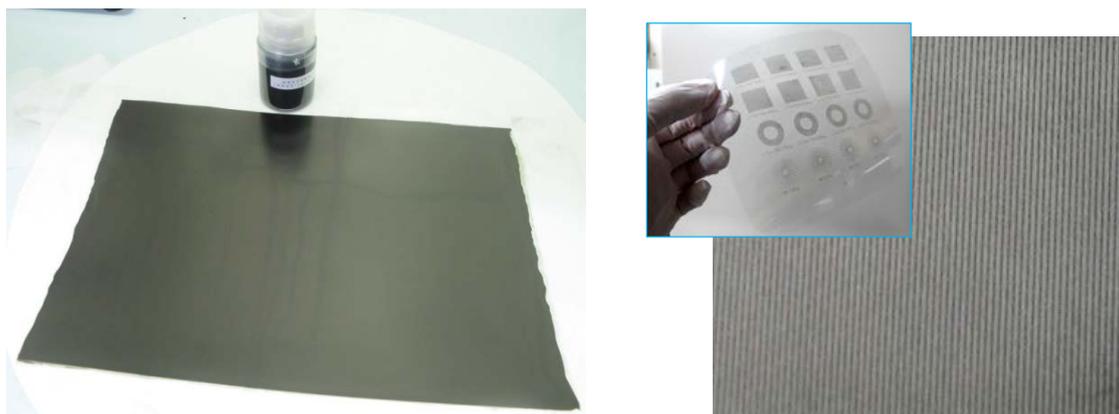


図 2.3.1.2-5 単層カーボンナノチューブの（左）大面積塗工膜と（右）微細パターン

図 2.3.1.2-6 には、今回開発した技術で得た膜の一例として、単層CNTペーストをPET基板上にブレードコーティングすることで得たA4サイズの単層CNT厚膜の写真を示す。ここで用いているPET基板の他にも、無機材料有機材料問わず様々な基板上に塗工することができることを確かめている。

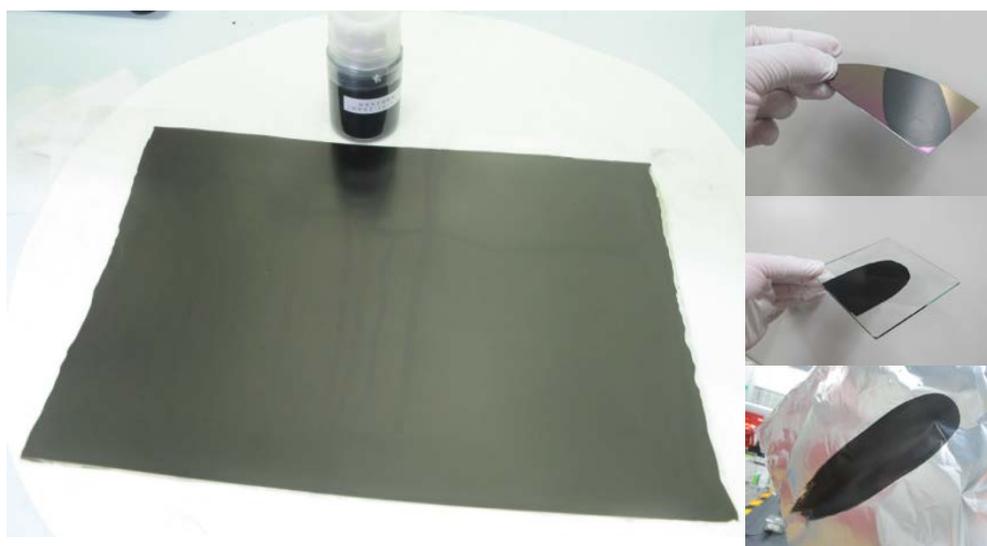


図 2.3.1.2-6 代表的な単層CNT塗工膜の写真。左：PET基板上に成膜したA4サイズCNT塗工膜。右：上から、シリコンウエハ・ガラス・アルミホイル上に成膜したCNT塗工膜。

強調すべきは、CNT分散液が示す塗工性には、用いられるCNTの分散構造が大きい影響を与えることを明らかにした点である。すなわち、市販の短尺多層CNT分散液から得られた膜は、乾燥時に無数の亀裂が観察されたのに対し、今回開発した分散液からは極めて平坦性に優れた膜が得られた。

単層CNT膜の厚さは、塗工時のブレードと基板間の距離を調整することにより膜厚を数百nmから数十マイクロメートルの広い範囲で制御可能である。表面の平坦性にも優れており、触診高さ測定機で測定される表面粗さは10%以下である。

また、単層CNTペーストを用いたスクリーン印刷法により、単層CNTの微細パターンを様々な基板上に形成することも可能である。実際に行ったデモ実験では最小幅 50 μ mの細線パターンを印刷することに成功している（図 2.3.1.2-7）。

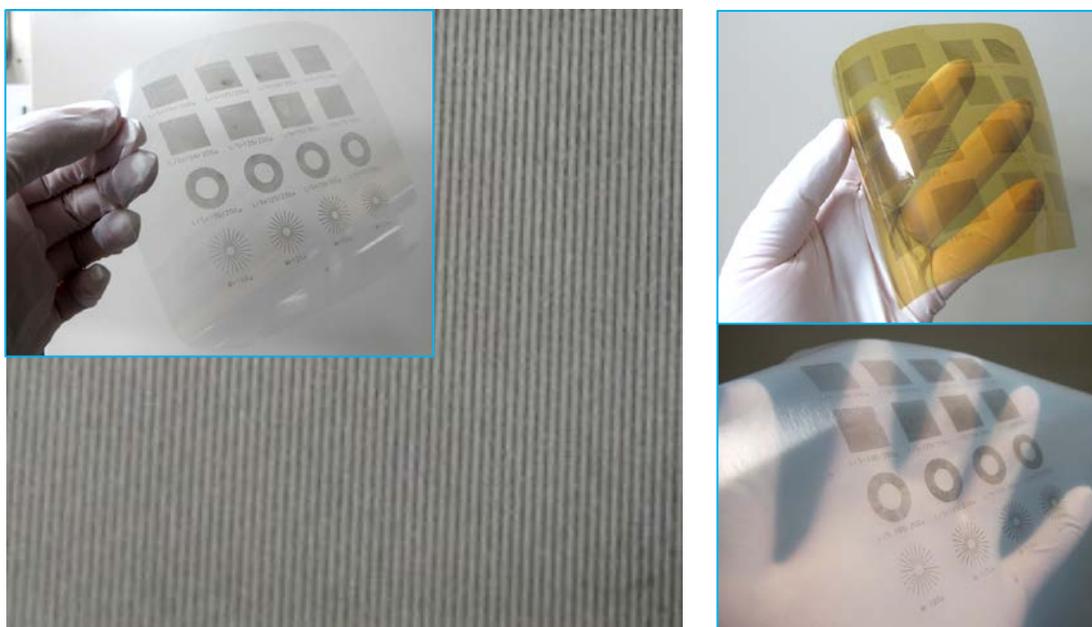


図 2.3.1.2-7 スクリーン印刷した単層CNT細線パターンの写真。
左：PET基板、右上：ポリイミドシート、右下：シリコンゴムシート

今回開発したプロセスのもう一つの特徴としては、単層CNTコート剤を構成する溶媒として、多様な種類の溶媒を選択可能だということである。現在、水やいくつかの有機溶媒からなる、塗工成膜が可能なCNTコート剤が得られることを確認している。この点を活用することにより、まず、各種溶媒に溶解可能な異種物質との単層CNT複合材料膜を塗工することが可能になる。

さらに、界面活性剤などの分散剤を用いずに単層CNTを塗工することも可能となるので、純度の高い単層CNT膜を得ることが可能になる。具体的には、デオキシコール酸ナトリウム（分散剤）水溶液にCNTを分散させた分散液を塗工して得た単層CNT膜については数重量%の不純物の混入が熱重量分析から示唆されたが、分散剤なしで有機溶媒（N-メチルピロリドンなど）に分散させた分散液を塗工することで、99%以上の高純度での単

層CNT膜を得ることができる。これにより、電極材料など、不純物の除去が強く求められる用途においても適用されることが期待される。

また、使用する溶媒種類や乾燥方法を変更することで、塗布・乾燥後に得られる単層CNT膜の密度を調整することも可能になる。例えば、デオキシコール酸ナトリウム水溶液にCNTを分散させた分散液を塗工し、さらにエタノールでデオキシコール酸ナトリウムを洗浄したのち、室温大気中で乾燥させると、密度 0.6g/cm^3 程度の比較的緻密な膜が得られる。一方、乾燥時に凍結乾燥などの手法を導入することで 0.1g/cm^3 以下の低密度CNT膜を形成することにも成功した。

これらの技術の社会利用を促進するために、本技術の技術移転 1 件、試料提供を 8 件実施した。

(5) 機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム

スーパーグロス法による単層CNTは従来のCNTに比べて長軸方向に長く、高純度であるという特徴を有している。従来CNTを樹脂などに複合化するためには、CNTが数本から数十本連なったバンドルといわれる凝集体を超音波処理などにより処理しCNTを樹脂中に一本一本が独立して分散した状態、すなわち孤立分散させることが最も良いと考えられてきた。これはモンテカルロ法に代表されるような計算機科学によって、孤立分散が最も導電パスの形成に有利であることが示されていたためである。しかし、孤立分散状態を実現するためには、CNTに非常に強いせん断力を印可する必要がある。このつよいせん断力によってCNTは解繊されるだけでなく、長さ方向に切断されるため、CNTの特性が十分に発現されないという問題があった。さらに、高分子の中では一度解繊したCNT同士が再凝集してしまい、解繊することそのものへの意義が薄くなることが知られていた。そこで今回、単層CNTの持つ長尺という特徴を最大限に生かす分散手法を明らかにするために、10種類以上の分散器を用いて分散したCNTの構造と、それを用いて作成した複合材料の物性を比較することにより、SGSWNTの分散に最も適した分散方法を明らかにすることに成功した。

以下に、使用した分散装置の一覧およびその分散条件を示す（表 2.3.1.2-1）。

表 2. 3. 1. 2-1 使用した分散装置と分散条件の一覧

Dispersion method	Dispersion condition
High-pressure Jet-mill	100 Mpa → 120 Mpa
Thin-film Spin Mixer	25 m/s, 30 min
Paint Shaker	750 rpm, 60 min
Nanomizer	30 Mpa → 100 Mpa → 120 Mpa
Bead-mill	8 m/s, 120 min
Cone-mill	8.5 m/s, 120 min
Ball-mill	200 rpm, 45min
Rotor-mill	10,000 rpm, 1 min
Probe Sonicator	Amplitude 100%, 10 min
Ultra-turrax	14,600 rpm, 30 min
Ball-collision Chamber	100 Mpa → 120 Mpa

作製した分散液を用いて、ゴム溶液を加えよく攪拌したのちに、溶媒キャスト法により製膜し、自立膜を作製した。

複合材料作製方法

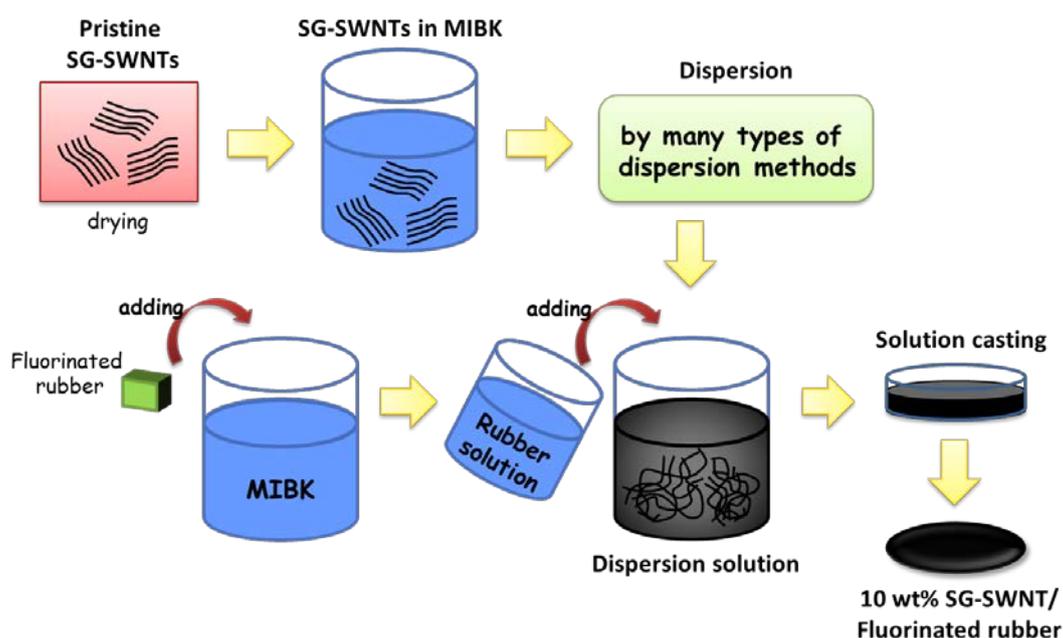


図 2. 3. 1. 2-8 複合材料作成のフローチャート

次に、図 2.3.1.2-8 に作成した複合材料の導電率の一覧を示す。本研究項目においては導電率の最も発現しやすいことが確認されているフッ素ゴムをマトリックスとして実用化研究を進めた。以下は、フッ素ゴム（G912、Daikin社）にSGSWNTを10wt%添加した際の導電率である。

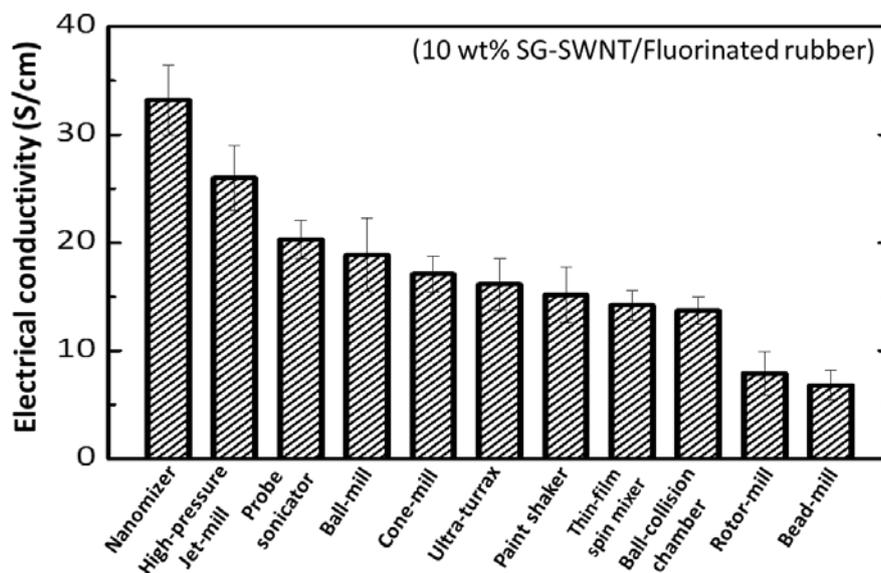


図 2.3.1.2-9 フッ素ゴムとSGSWNT複合材料の導電率

図 2.3.1.2-9 は、分散手法が異なると導電率が 5 倍程度も異なることを示しており、CNT複合材料において正しい手法で分散することが高い機能を発現させることにおいて重要であることを端的に示している。

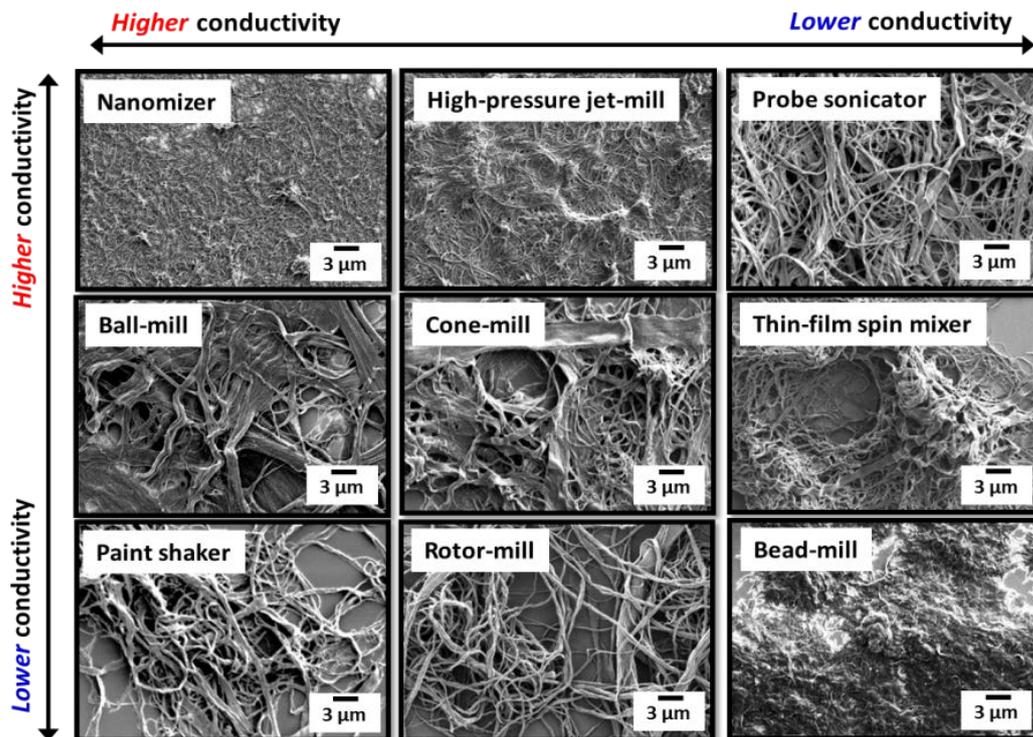


図 2.3.1.2-10 分散手法によるCNTの形態の違い
 左上から右下に行くにしたがって、複合材料の導電率は低下する。

このように分散状態がCNTの導電率に大きく影響を与えることから(図 2.3.1.2-10)、最適な分散状態を決定するためには、分散状態を定量化する必要が発生した。そこで、CNTへのダメージの評価方法としてラマン分光法によるG/D比の評価を導入した。図 2.3.1.2-11 に、複合材料の導電率と、CNT自身のG/D比の関係を示す。ラマン分光法での評価により、G/D比が大きいほど、すなわちCNTへの欠陥導入が少ないほど複合材料の導電率は高くなることが確認された。しかし、ウルトラタラックスなどいくつかの例外もあり、完全な定量的評価ではなかった。

G/D比と複合材料の体積導電率の関係 (10wt% SG-SWNT/Fluorinated rubber)

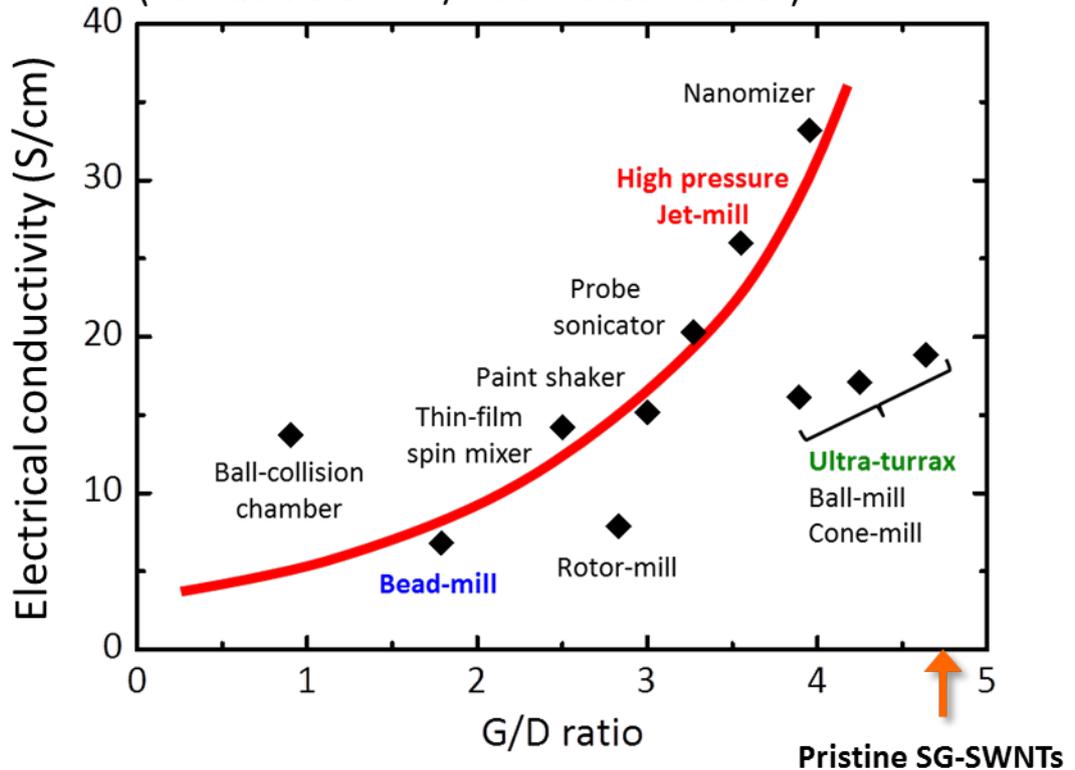


図 2.3.1.2-11 G/D比と複合材料の導電率の関係
多くの分散手法でG/D比が高いほど複合材料の導電率が高い傾向が確認された。

そこで次に、CNTの凝集体のサイズを評価するためにレーザー回折法（Laser Diffraction method, 以下LD）を用いて評価を行った（図2.3.1.2-12）。その結果を以下に示す。凝集体のサイズが小さいほど複合材料化した際の導電率が向上する傾向が確認された。このことは、分散を進めることにより解繊が進み、凝集体が小さくなり、結果として複合材料中で緻密なネットワーク構造が構築されやすくなることを意味している。しかしながら、この評価においても例外が存在し、たとえば、ビーズミルなどは凝集体径が小さいにもかかわらず導電率が良好ではない。それは、ビーズミルでは解繊の効果よりもダメージの効果の方が大きいために、そのような結果となったことが推測される。

分散体粒径と複合材料の体積導電率の関係

(10wt% SG-SWNT/Fluorinated rubber)

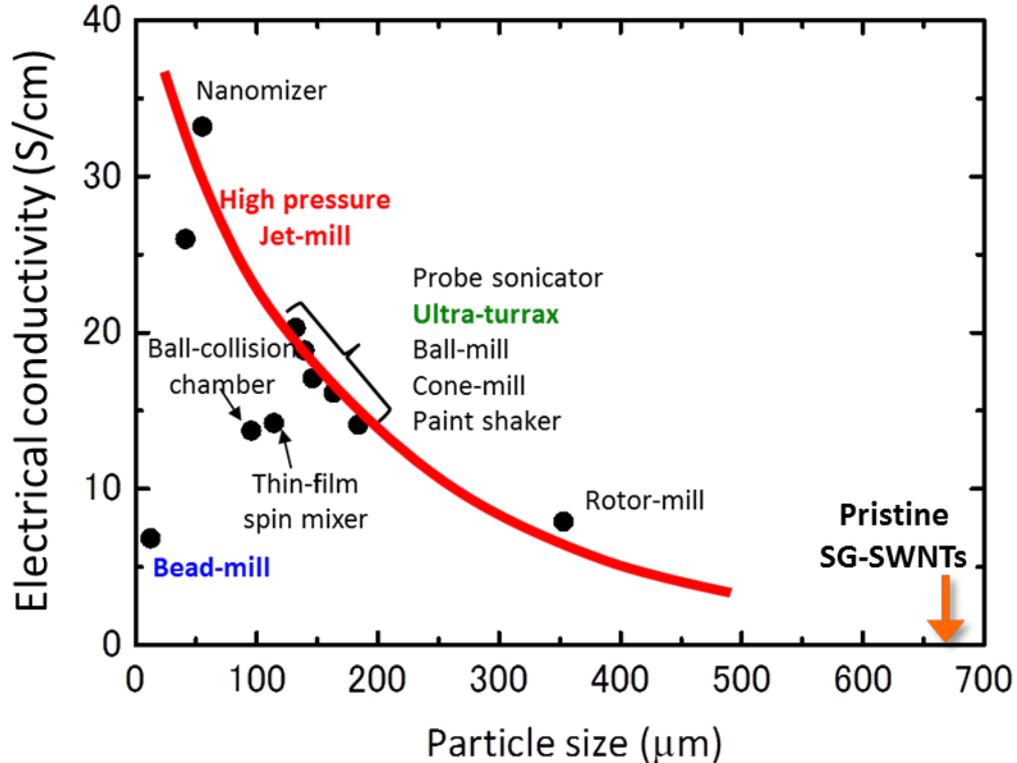


図 2.3.1.2-12 レーザー回折法で測定されたCNT粒子サイズと、それを用いて作成した複合材料の導電率の関係。粒子サイズが小さいほど複合材料の導電率は高くなる傾向が確認された。

またCNT同士の凝集を抑えながらゴム中に分散させることにより従来に比べて数十倍～数百倍の高い導電性を発現させることにも成功した。

一般に複合材料が高い導電性を発現する場合、フィラーが緻密に連なっており、このような場合ゴムの持つ柔らかく変形しやすいという特徴は失われる。これは、伸び縮みする母材の中に伸び縮みしないフィラーが張り巡らされていることが原因である。そのため母材とフィラーとの間で剥離がおり機械耐久性は著しく低下する。しかし長く広がった構造を持つ単層CNTはマジックハンドの様に変形できるという特徴を有しており、ゴム中で母材の変形に合わせてその形を変えることが出来る。このため、今回開発された導電性ゴムは5000回繰り返し歪みに耐えるという優れた性能を示した(図2.3.1.2-13)。

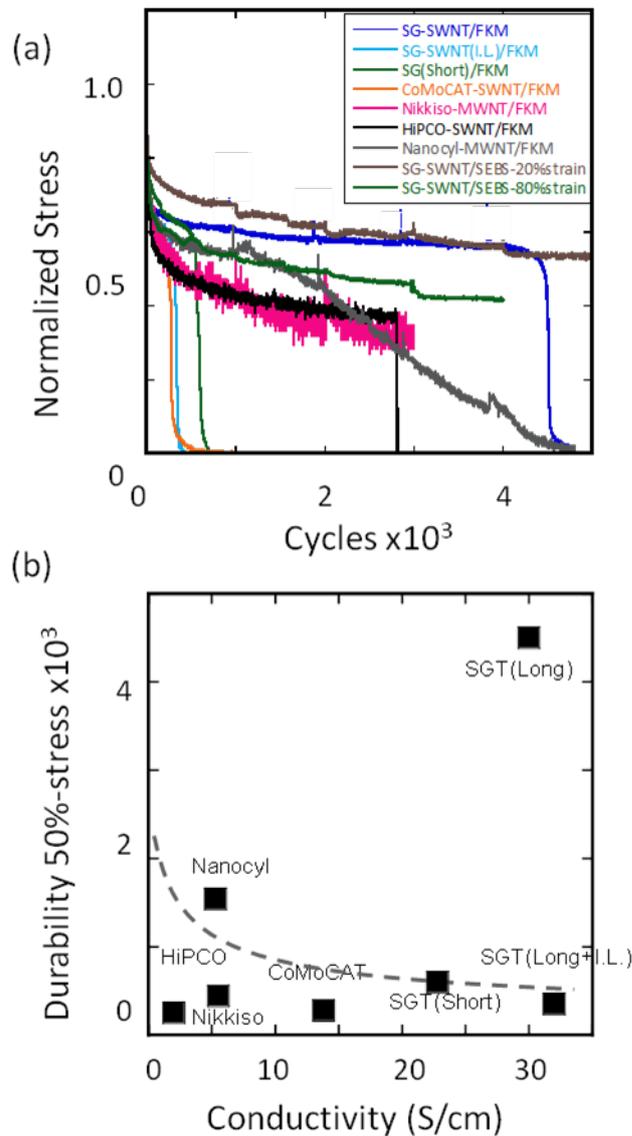


図 2.3.1.2-13 フッ素ゴムと各種 CNT 複合材料の耐久試験の結果 (複合材料の破断までに要したひずみ回数と導電率の関係)【ひずみは 10%、周波数は 10Hz.】
一般的に導電率が高いほど耐久性は低下するが、SGCNT 複合材料では高い導電率と耐久性の両立を達成した。

平成 22 年度においては、スーパーグロース法により合成される長尺の単層 CNT (SGCNT) を高度に発達した CNT ネットワーク構造の構築を行った。「カーボンナノチューブ網目構造製造装置」としてジェットミルを導入し、60MPa 以上の圧力で分散すると良好なネットワーク構造を形成することが明らかになった。また、これらスーパーグロース単層 CNT の構造を生かした材料開発を行うために、出口イメージの調査を行い、フレキシブル導電性材料、フレキシブル熱伝導性材料、機械特性向上 (破壊靱性) の三つの用途出口を設定した。以降、この用途出口を達成することを目標とした。

平成23年度は上記スーパーグロス単層CNTの網目構造体をエラストマーや樹脂材料と融合することにより、他のフィラー、および他の市販CNTと比較してスーパーグロス単層CNTを用いることで得られる長所の検討を行った。その結果、わずか0.013wt%でパーコレーション（ゴム内部にCNTの連続的な構造が形成されること）を達成し、母材の特性を保ちつつ、導電性を有する材料を開発（図2.3.1.2-12）。平成23年10月プレスリリース。また本材料は非常に高い機械耐久性を持つことも明らかになった。平成24年9月プレスリリース。本プレスリリースは日本経済新聞 平成23年度 実用・新規・話題部門 9位に選出された。

SGSWNTを用いた複合材料の導電率とCNTの添加量の関係を以下に示す。赤字は有機溶媒（MIBK）を用いてCNTを分散したケース。青地は水とSDOCを用いてSGSWNTを分散したケースを示している。

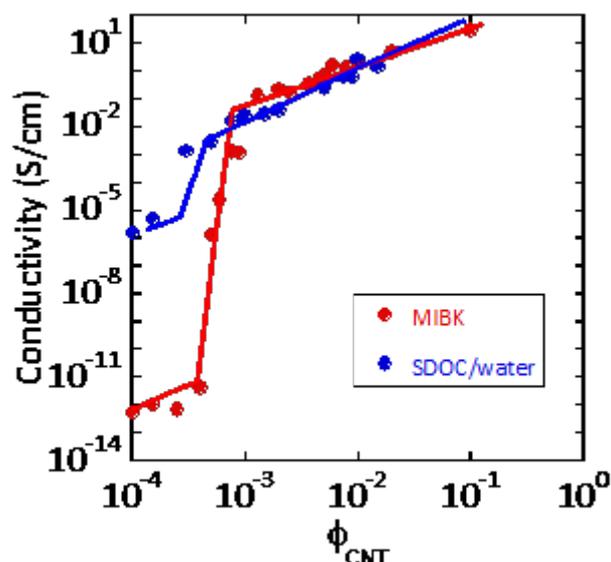


図 2.3.1.2-14 SG-CNTとフッ素ゴム複合材料のCNT添加量と導電率の関係
赤は有機溶媒を用いたプロセス：青地は水と界面活性剤を用いたプロセス

また、他社単層CNTを用いて同様の方法にて複合材料を作製し、その繰り返しひずみを与えながらその電気伝導性を測定したところ、他社製CNTを用いた場合比べて格段に電気抵抗の低下は抑えることに成功した（図2.3.1.2-15）。これまで課題であった高い導電性を発現させる際の課題であった耐久性を解決し（図2.3.1.2-16, 図2.3.1.2-17）、さらに変形時に導電性が低下しないという特徴から、今後フレキシブルデバイスを含む様々な分野においてブレイクスルーになることが期待されている。

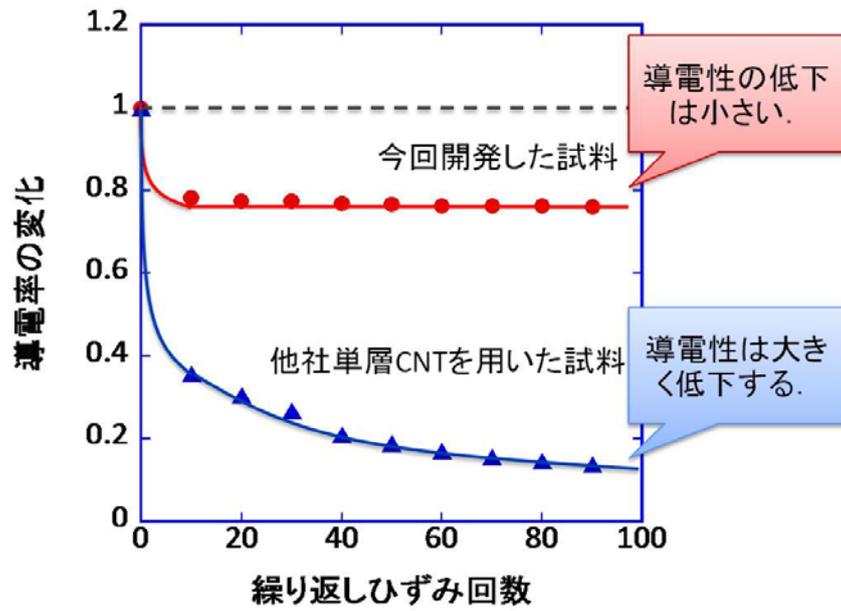


図 2.3.1.2-15 導電性ゴムに繰り返しひずみを与えた際の積導電率の変化 (縦軸は初期の体積導電率で規格化)

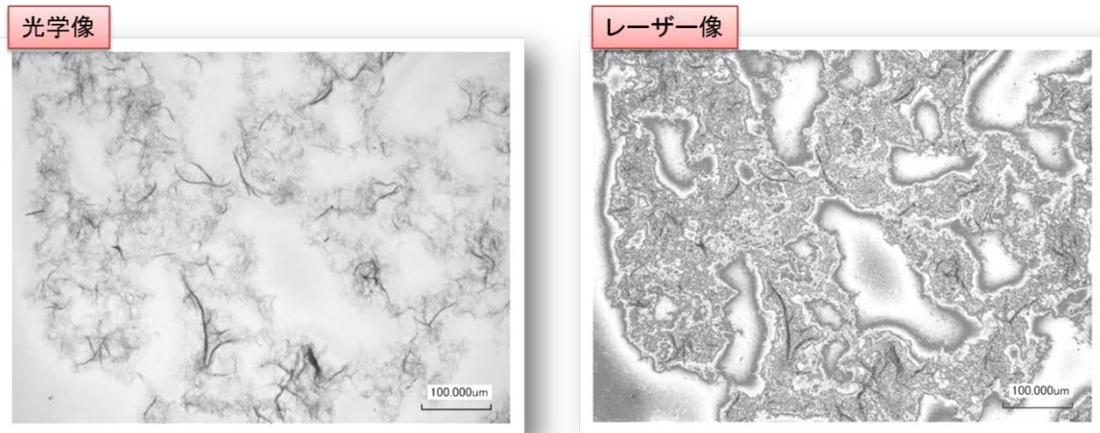


図 2.3.1.2-16 FKM・SGSWNT (1wt%) 複合材料におけるCNTのネットワーク ゴム領域とCNTの存在領域が分離することで優れた伸縮特性を示す

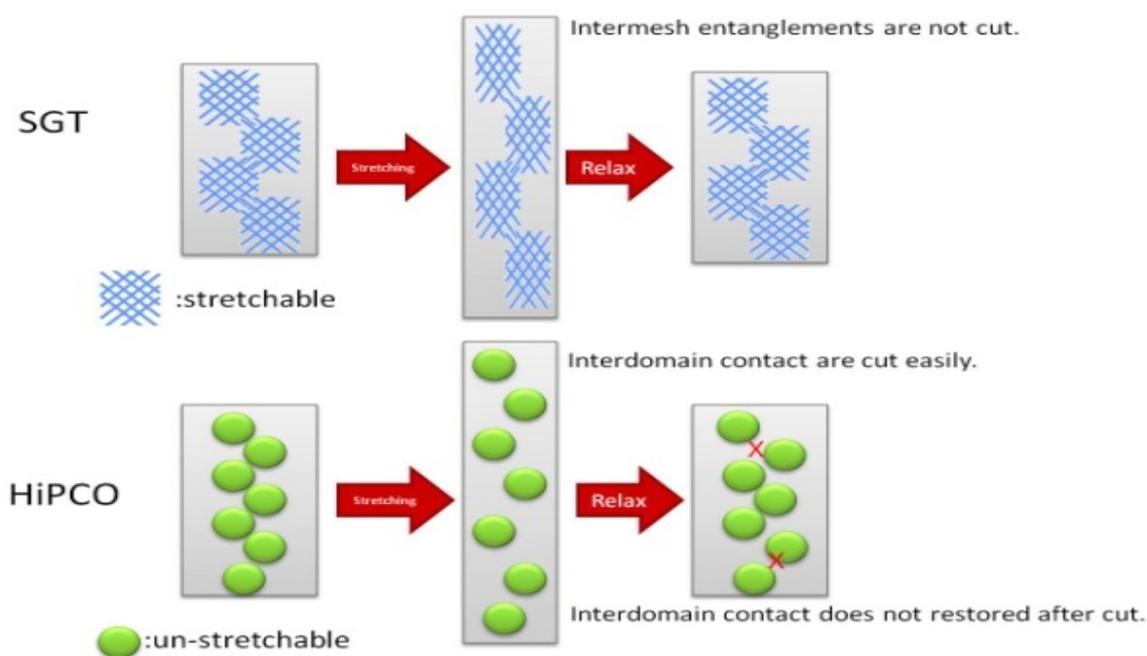


図 2.3.1.2-17 SGCNT 複合材料 (SGT) と他の CNT 複合材料 (HiPCO) で導電率の伸縮特性が異なることを示したモデル

(6) フッ素ゴムを相容化材とし、様々なゴムを母材とした高導電性ゴム

CNT 複合材料は、高分子材料に少量の CNT 添加によって電気・熱・機械特性の付与もしくは向上が行えることから活発に研究が行われている。CNT 複合材料は、その優れた特徴から今後幅広い用途へ応用がなされることが期待されている。母材となる高分子材料は、異なる使用温度、吸湿性、耐候性、耐オゾン性、最大ひずみ、ヤング率など異なる物性を持つことから、使用する用途に合わせて最適な高分子材料を母材として選択する必要がある。

スーパーグローブ法により作製した単層 CNT を成果 (5) 「機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム」で開発した方法を用いて、様々なゴムを母材として複合材料化 (CNT 含量は 10vol%) したところ、導電性に大きなばらつきが生じた (図 2.3.1.2-18)。

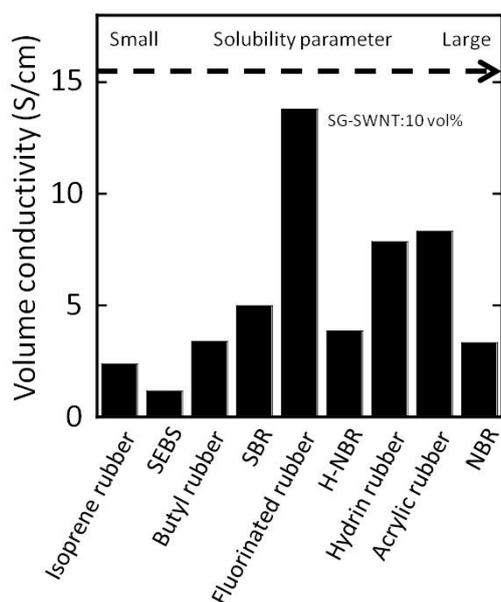


図 2.3.1.2-18 材の違いによる CNT 導電性ゴム (単層 CNT 10vol%) の体積導電率のばらつき。フッ素ゴムで最大値 15S/cm をとり、SEBS で最小値 2.0S/cm となった。

CNT 複合材料を様々な用途へ応用するためには、いかなる母材を用いても高い導電性が必要となる。そこで、CNT 複合材料の体積導電率をフッ素ゴムを相容化材として用いることにより向上させることを試みた。

フッ素ゴムを少量添加すると、フッ素ゴムは数 $10\mu\text{m}$ のドメインを形成する。フッ素ゴムと単層 CNT は熱力学的な親和性が高い。より詳しく述べれば両者の溶解度パラメーターが近いと推測されることから、CNT はフッ素ゴムドメインに多く集まり、結果的に単層 CNT 同士の接触が増加することが予想される。

図 2.3.1.2-18 に各種ゴムを 5 もしくは 10vol% 加えた際の体積導電率の変化を示す。各バースの色の薄い順にフッ素ゴム添加量は 0, 5, 10vol% である。母材の種類によらず、フッ素ゴムの添加量が増加するに従って体積導電率は向上しており、フッ素ゴム添加による体積導電率改善の効果がはっきりと現れている。また、ラマンマッピングとエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) の結果から、フッ素ゴムドメインに単層 CNT が集まっていることが確認された (図 2.3.1.2-20)。

一般的な相容化材は、低分子であるために複合材料の物性に対して悪影響を与える可能性がある (機械物性の低下や成分脱離)。一方、化学的に最も安定で、使用温度も広いフッ素ゴムを相容化材として使用することにより、脱離や高温下での使用に対して悪影響はおこらない。これらの点でフッ素ゴムを相容化材として使用する技術は優れている。

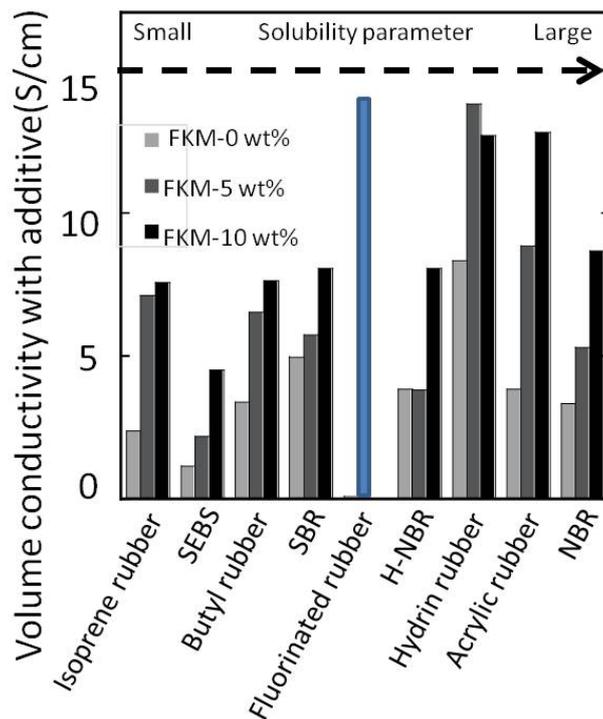


図 2.3.1.2-19： 各母材ゴムにフッ素ゴムを 5 および 10wt%加えた際の体積導電率 (CNT 充填量 10vol%)

では、実際に我々が考えていたような、フッ素ゴムドメインがCNTの濃度を向上させ、CNTの接点数を増加させることによって導電率を向上させるようなモデルは正しいのか。そのことを検証するために、フッ素ゴム、ゴム、SGCNTを作成し、それをクライオミクロトームを用いて切削し、超薄切片を作成し、EDXによって元素分析を行った。以下に示すように、フッ素ゴム、ゴム、SGCNTには炭素が含まれているが、フッ素はフッ素ゴムにしか含まれていない。そこで、フッ素を検出することによってフッ素ゴムの存在箇所を明らかにすることが可能となる。

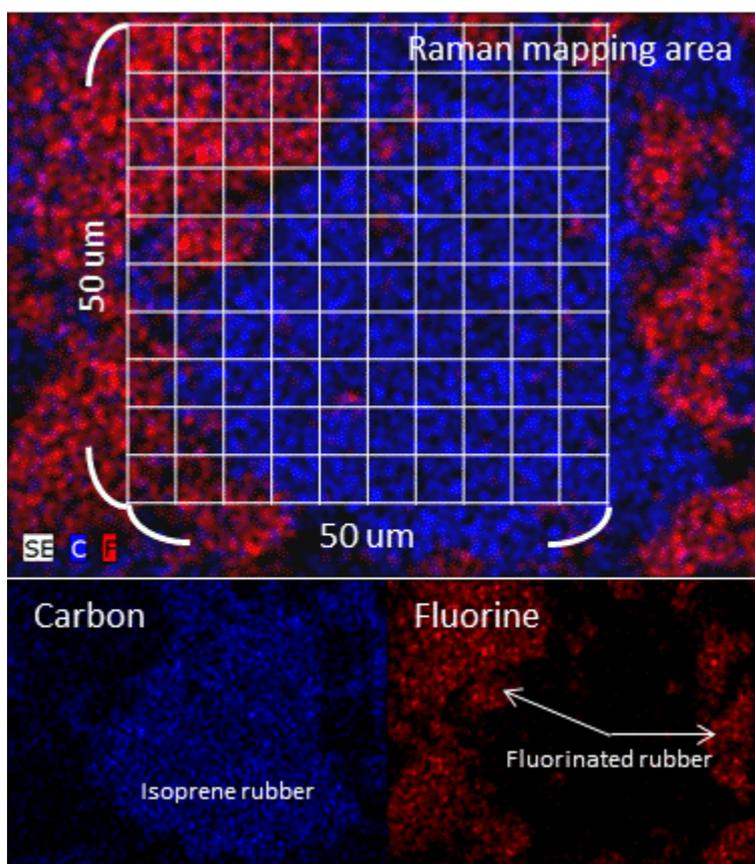


図 2.3.1.2-20 EDXで観察したフッ素ゴム、イソプレン、SGCNT複合材料超薄切片
フッ素ゴムは偏在化しており、海島構造上の相分離構造を形成していることが予想される。

次に、EDXで測定した同じ個所を顕微ラマンにより測定し、CNTの存在量を定量化した。その結果、フッ素ゴムの存在領域にはSGSWNTが偏在化しており、他のゴム領域におけるCNTの存在量よりも高い値を示した(図2.3.1.2-21)。この結果はまさに、フッ素ゴムがSGSWNTと親和性が高いために、SGSWNTがフッ素ゴムのドメインに偏在化し、そこにおいて導電パスを形成するため、導電率が向上したという当初のモデルの正当性を示している。本手法は、ほとんどすべてのマトリックスに対して適用できる手法であり、また低分子の界面活性剤を相溶加材として使用する過去の研究に比べて複合材料の物性を低下させないなどの優れた利点がある。

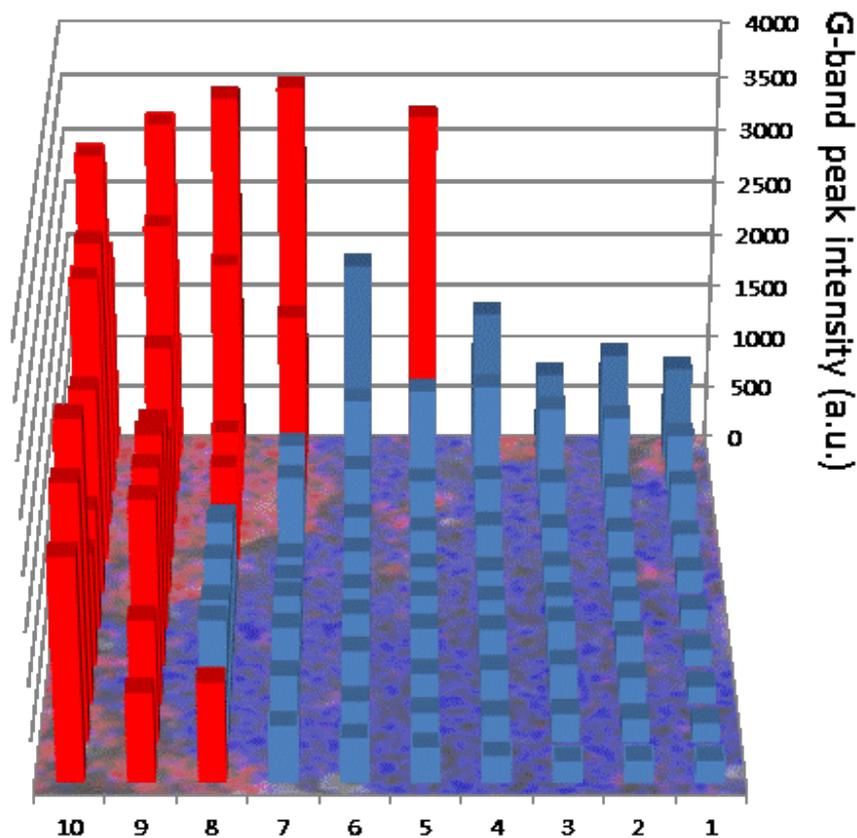


図 2.3.1.2-21 EDXで観察したフッ素ゴム、イソプレン、SGSWNT複合材料の超薄切片の結果と、顕微ラマンによりマッピングを合わせたもの。
赤色のフッ素ゴム領域により多くのCNTが偏在化していることが確認される。

(7) CNT充填量 0.1wt%で 10^{-3}S/cm 以上の体積導電率のゴム材料

今回開発した導電性ゴムは以下のようにして作製した。まずスーパーグローブ法により合成した単層CNTを有機溶媒中、あるいは界面活性剤を含む水中で $100\mu\text{m}$ 程度の凝集体状に分散させた。この凝集体では単層CNTが数十本凝集したバンドルと呼ばれる構造ではなく、綿状に広がった単層CNT同士が物理的に絡み合っている構造を形成している（図 2.3.1.2-23）。この構造は熱力学的な効果と物理的な相互の絡み合いの効果によってお互いに結びついている。この綿状の単層CNTに有機溶媒に溶解したゴムを加え、適切な条件下で乾燥することにより単層CNTの凝集を防ぎつつ、絡み合った単層CNTが含まれる導電領域が連続する構造を実現した。この領域は単層CNTが絡み合っている構造のため導電性が高い。導電領域が連続することで導電経路が形成されるので、この導電性ゴムは高い導電性を示す。また、この複合材料ゴムには単層CNTを含まずゴムだけからなる非導電領域も含まれている。この非導電領域により、ゴム本来の性質がほとんど保たれている。このような導電領域と非導電領域が混在する構造とすることによって少ない単層CNT添加量で、高い導電性を実現し、しかもゴムの物性を保持した導電性ゴムが実現した（図 2.3.1.2-24）。

これまでも単層CNTを用いて、少ない添加量で高い導電性を実現させる試みがなされてきた。しかし、これまでは単層CNTが1本1本でばらばらに存在するような分散が理想的とされていたため、単層CNTの導電経路が形成されるぎりぎりの濃度（パーコレーションしきい値）では導電性は 10^{-5}S/cm 前後に留まっていた。これは単層CNTをばらばらにするためには単層CNTを短くしてしまい、結果として導電性の改善が難しくなっていたためである。今回の開発では、発想を転換して、ばらばらの単層CNTが均一に分散した構造ではなく、絡み合った長い単層CNTを含む導電領域と単層CNTを含まない非導電領域をうまく混在させた構造とすることで、パーコレーションしきい値での導電率を 10^{-3}S/cm 、すなわちこれまでの100倍にまで向上させ、しかも、ゴム本来の特性を保持させることができた。

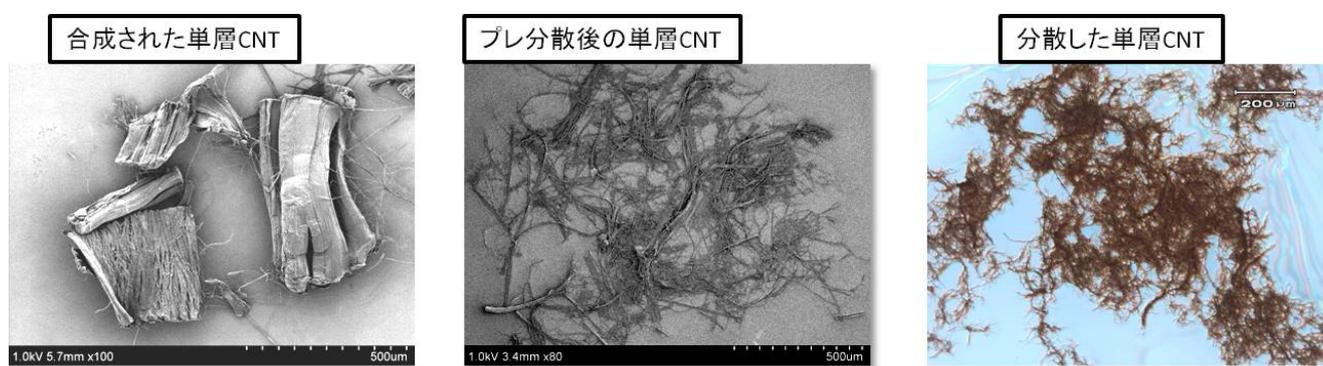


図 2.3.1.2-22 単層CNTの分散の様子

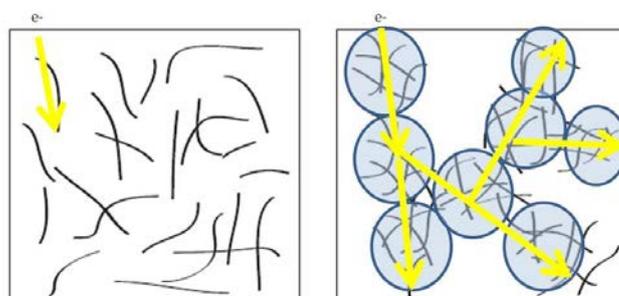


図 2.3.1.2-23 分散状態の模式図

(左) 単分散では単層CNTは独立して存在するため、材料全体では絶縁体である。
 (右) 単層CNT凝集体[青枠]が連なることによって導電性を示す。また単層CNTを含まない領域があるため添加量の低減やゴムの特性の保持が可能になる。

しかし、SGSWNTが通常凝集しない原因として、物理的な排除効果が考えられている。すなわちお互いに押し合うことによりCNTの凝集を抑制している。CNTの低濃度複合材料を作る際に、問題となるのはCNTの凝集である。大分子量のCNTとゴムを複合化する際にはエントロピー的利得はほとんど期待できず、エンタルピー的な一致が求められる。しかし、このようなエンタルピーの合致は非常に難しいために、CNTは複合材料形成の過程において凝集してしまう(図2.3.1.2-23)。

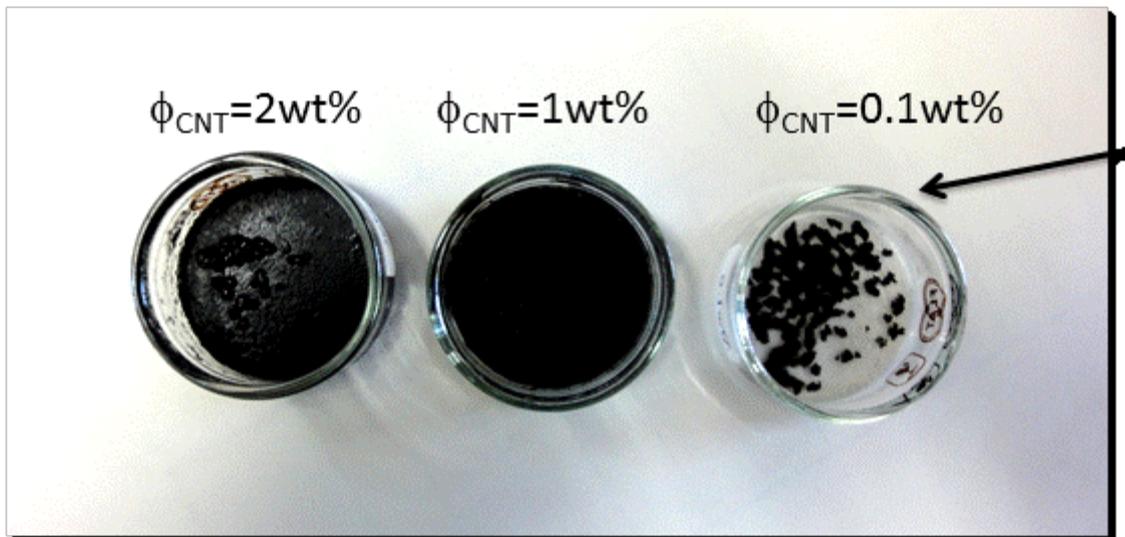


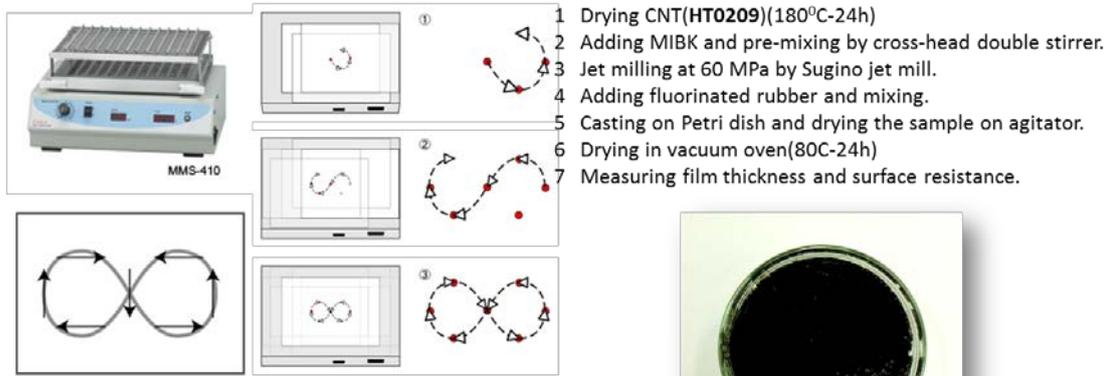
図 2.3.1.2-24 CNT 濃度と分散状態

CNT 濃度が 0.1wt% 近くの複合材料では CNT がしま状のドメインを形成するために、CNT の濃度が少なくなると CNT が凝集し均質な複合材料を作成できなくなる。

そこで我々は CNT の添加量が低い領域においても CNT を均質、均一に分散させることのできる複合材料開発を行った。CNT の凝集を抑えるために、化学的な安定性を求めることは可能であるが、先述したように材料選択の自由度を著しく低下させることとなる。そのため、我々は物理的な力によって CNT を低濃度であっても均一に分散させる手法の開発を行った。種々の方法を用いて、CNT の凝集を緩和させることのできる手法の開発を行った結果、最も CNT を均質に、また CNT 複合材料の表面をもっとも平滑にする物理的な攪拌力として 8 の字振盪式の攪拌装置が最も適していることを明らかにした。通常、物質の攪拌には攪拌部を試料中に挿入して処理を行う方法が一般的であるが、この方法では表面が均一にならない、粘度が増粘した際に対処ができないなどの諸問題があった。

そのため 8 の字振盪方式ではシャーレを載せた基材ごと攪拌することによって系内の CNT を均質に分散、分配することを目的としている (図 2.3.1.2-25)。

Sample preparation



To prevent CNT aggregation during drying process, we introduce agitator which move like figure of 8.



•0.25wt%-CNT rubber. CNT well disperse in matrix.

図 2.3.1.2-25 8の字振盪方式の概略図

右下は8の字振盪方式を用いて作成されたCNT濃度0.25wt%の複合材料の図。
CNTが均一に分散している。

図 2.3.1.2-26 はCNTのパーコレーション濃度をまとめた論文との比較である。我々が作成したCNT複合材料のパーコレーションしきいはこれまで報告された他のCNT複合材料のパーコレーションしきいに比べて低いことが示されており、非常に少ないCNT添加量で導電ネットワークを形成することを示している。さらに物性面では非常に少ないCNT添加量で導電性を達成できるため、マトリックスの物性を変化させることなく導電性を添加できる利点がある。例えば図 2.3.1.2-27 にPC/CNT複合材料の導電率とヤング率の関係を示す。ヤング率は導電パスが形成されたのちもほとんど変動しておらず、物性が保たれていることが示されている。

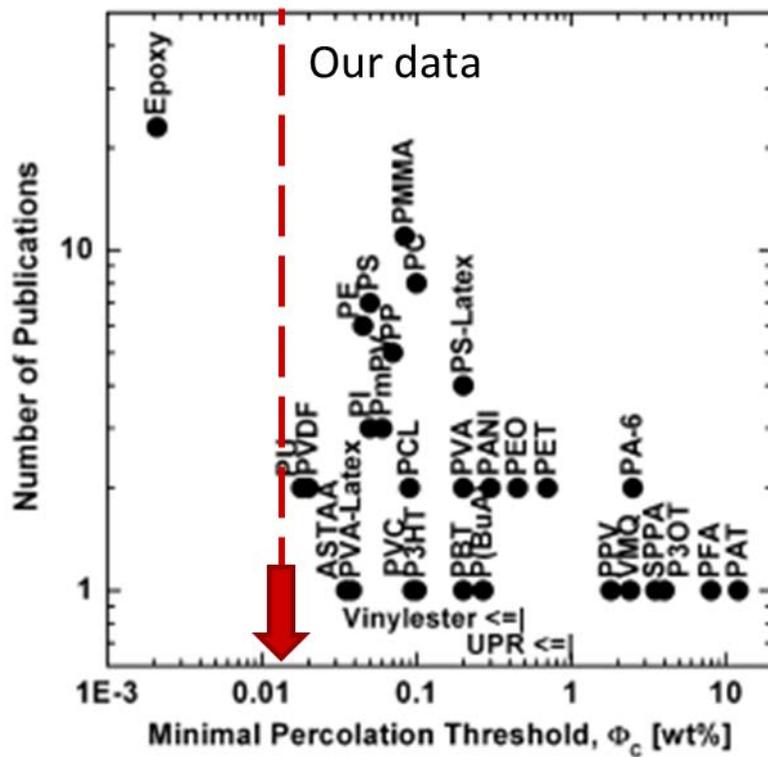


Fig. 1. Plot of the total number of publications per polymer system versus the minimum percolation threshold achieved with the respective system.

図 2. 3. 1. 2-26 過去と我々のパーコレーションしきい値との比較

縦軸はそのマトリックス研究が活発に行われているかの指標であり、横軸はパーコレーションしきい値におけるCNTの濃度である。

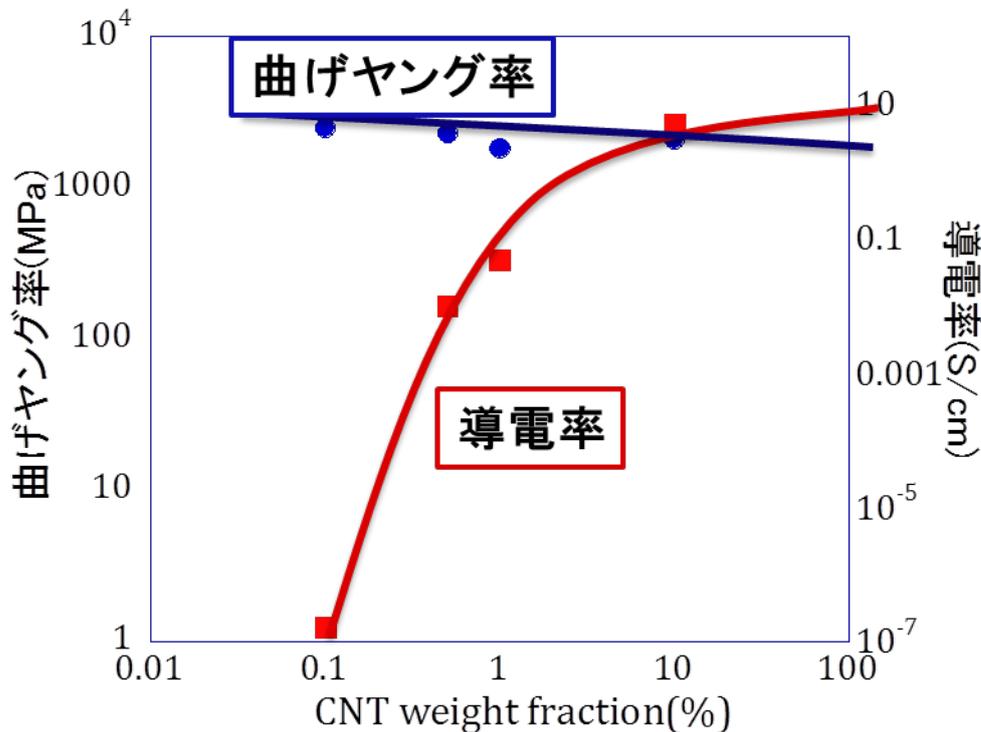


図 2.3.1.2-27 PC・SGCNT 複合材料の CNT 添加量に対する導電率とヤング率

次に、図 2.3.1.2-28 に各種 CNT の CNT 濃度と CNT 複合材料の導電率の関係を示す。SGSWNT と Nanocyl、Cnano で比較を行った。SGSWNT は他の CNT に比べより低濃度でパーコレーションを起こしている。また注目すべき点として、パーコレーションが上がり切った地点における導電率が他の CNT に比べて高いことが示されている。これは非常に優れた特徴であるといえる。CNT のパーコレーションは CNT の凝集体が連続的につらなり、マクロレンジにおける導電性が発現することである。しかし、マクロレンジでの連続導電パスは一気に形成されるのではなく、徐々に形成されることが一般的である。そのため、パーコレーション後の導電率は実際にはそれほど高くないケースが多い。特にこの傾向は、低濃度でパーコレーションを起こす、CNT のような繊維状のフィラーで顕著である。しかし、SGSWNT ではパーコレーションしきい値が他の CNT に比べて低いにもかかわらず、導電率が高いといった優れた特徴を示した。

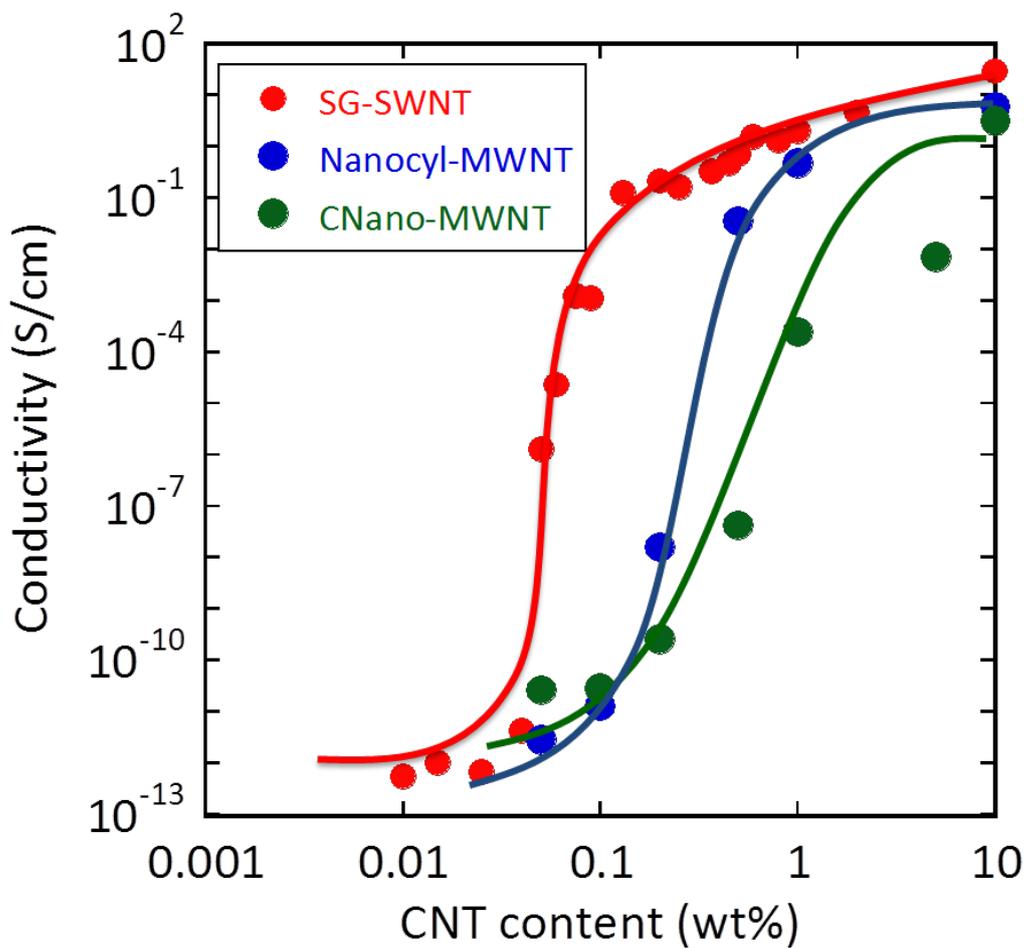


図 2.3.1.2-28 フッ素ゴムとSGCNT、Nanocyl、CNanoの複合材料の導電率とその際のCNT濃度の関係。

そこで、SGCNTのパーコレーションしきい値をこれまで報告されたCNT複合材料の導電率とパーコレーションしきい値と比較することにした。文献検索によって種々の報告例から導電率とパーコレーションしきい値を抜き出し、図表として作成した。その結果を図 2.3.1.2-29 に示す。

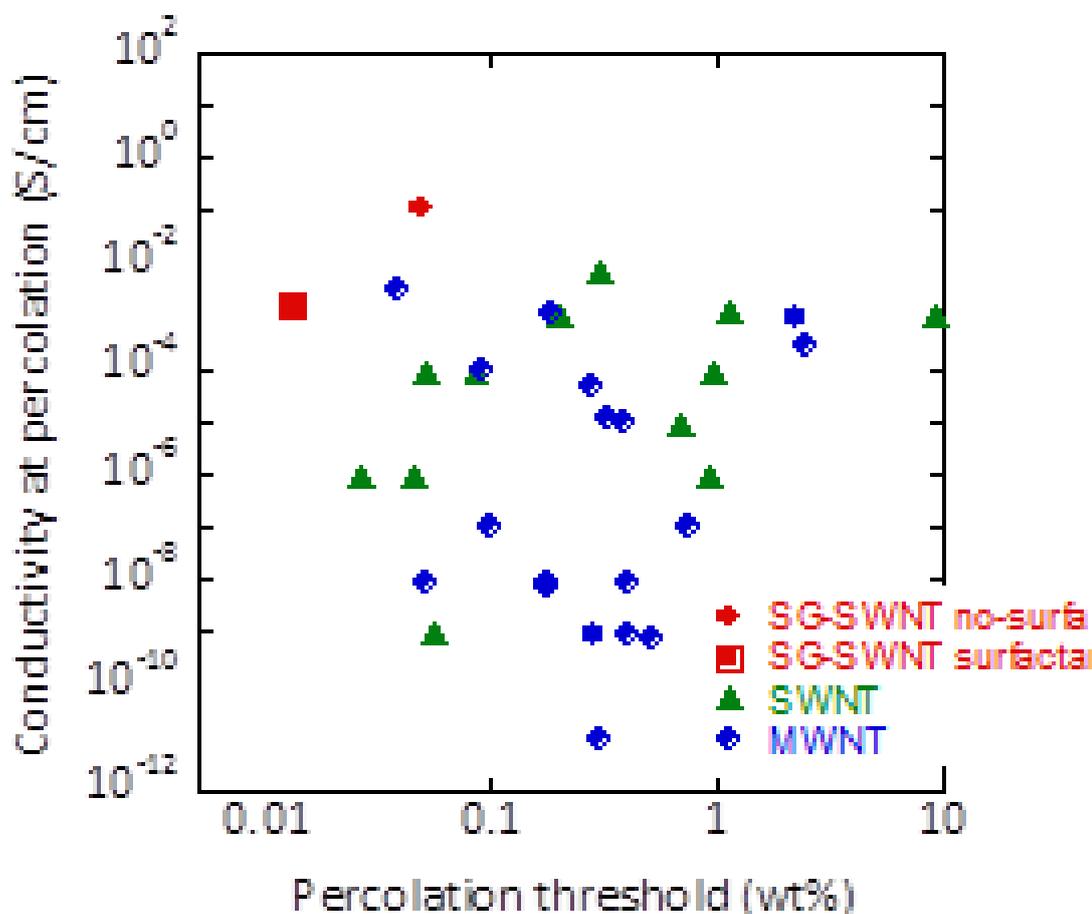


図 2.3.1.2-29 過去の報告例におけるパーコレーションしきいと導電率のプロット。
赤い点は我々の作成したフッ素ゴムとSGCNTの複合材料の結果。

図 2.3.1.2-29 の、赤い点は我々の結果を示している。他の結果と比較すると、パーコレーションしき値が低く、またパーコレーション時の導電率が最も高いことを示している。図中では、左上に行けばいくほど優れた特徴であるため、この結果は我々が作成した複合材料が他のCNT複合材料に比べてすぐれた特徴を持っていることを意味している。

(8) チタン並の熱伝導性を持つ炭素繊維/CNT/ゴムハイブリッド材料および垂直方向の熱伝導率が20W/mK以上の高熱伝導性・単層CNTゴム複合材料の開発

CFと単層CNTは共に高い熱伝導性をもつが、構造は全く異なる。CFは直径が10マイクロメートル(μm)と太く直線性が高い。一方、スーパーグロース法によって作製した単層CNTは直径が3nm程度であり(合成された際には配向した構造体)、比較的自由に曲げることができるという特徴がある。特に単層CNTは長さ数mmにまで成長し、お互いに絡み合った嵩高い網目構造を形成できる。

これら炭素材料の特徴を生かして構造の制御を行った。まず、単層CNTを特殊な方法で分散し、長さを保ちながら網目状に広がったネットワーク構造を形成した。その結果、単層CNTは嵩高い状態になる。このように分散した単層CNTにピッチ系のCFおよび母材であるゴム材料を加え、均一に分散させ成形することにより、フィルム状の成形体を得た。フィルムの厚さは100 μ m~2000 μ mの範囲で調節できる。

炭素繊維とスーパーグロス単層CNTをフッ素ゴムと複合化することによりチタンに匹敵する熱伝導率(25W/mK)を有する熱伝導性ゴムを開発した。(ゴム本来の熱伝導率は0.01W/mK程度) 本材料はデバイスの放熱などの際に熱源から放熱板へ効率的に熱を輸送する界面熱材料(TIM)用途として期待される(図2.3.1.2-30)。

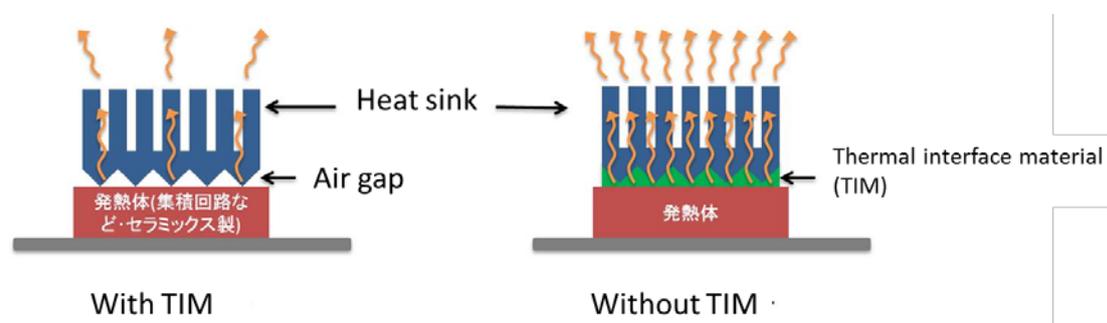


図 2.3.1.2-30 TIMの概念図。

空気層を排することにより高い熱伝導効率を実現できる。

しかし、実際には柔らかく熱伝導性の良い材料を得ることは困難である。なぜなら、一般的には熱伝導率と密度は相関しており、熱伝導率の高い材料は密度が高い。密度が高い材料は金属や無機物など堅いものが多い(図2.3.1.2-31)。そこで柔らかく、熱伝導性が高い材料を作製するためには、柔らかいエラストマーなどの材料をマトリックスとして使用し、これに熱伝導率の高いCNTなどの材料を加えることが重要である。

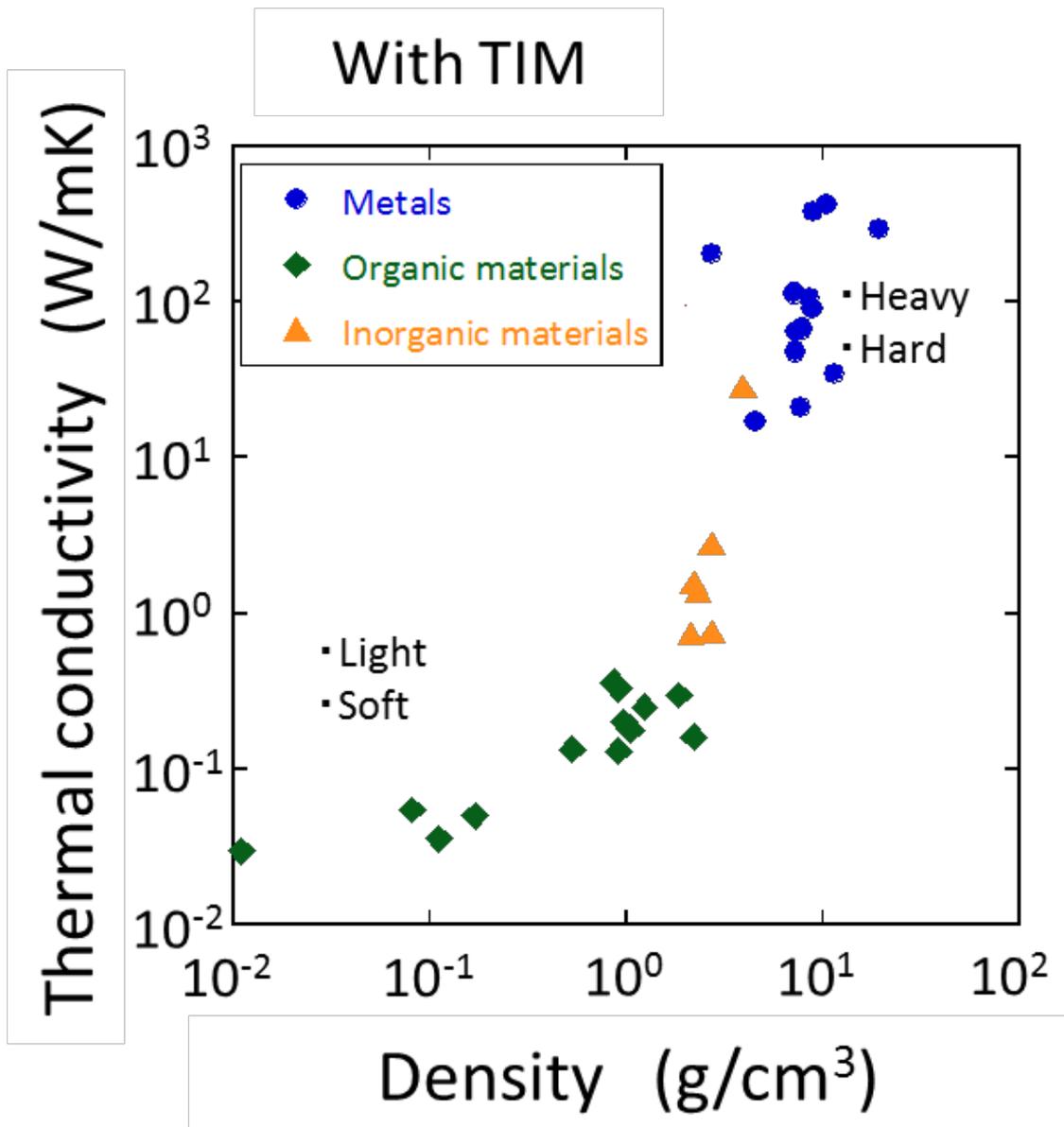


図 2.3.1.2-31 熱伝導率と密度の関係。

SG-SWNT/フッ素ゴム熱伝導率

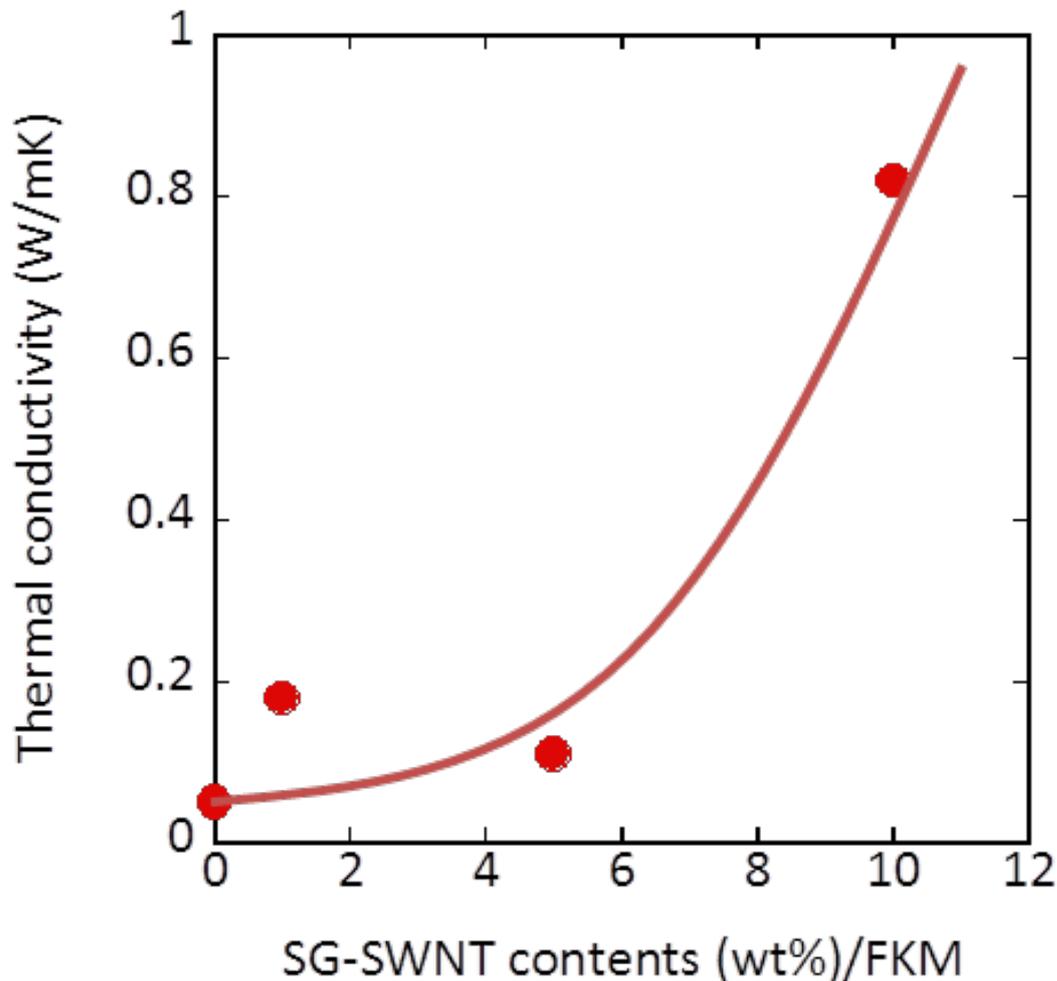


図 2.3.1.2-32 SG-SWNTの添加量と、フッ素ゴム複合材料の熱伝導率の関係

CNTは理論的には1000W/mKを超える熱伝導率を有していると考えられており、また、一説にはダイヤモンドよりも高い熱伝導率を持つことが報告されている。しかし欠陥が多いSG-SWNTは熱伝導率が低く、産総研の阿子島らが測定したSG-SWNTの熱伝導率は54W/mKであることが報告されている。

実際に我々はフッ素ゴムにCNTを加えて複合材料を作製し、その熱伝導率を測定したが、その値は10wt%添加で1W/mKとなった(図2.3.1.2-32)。目標とする値は10W/mKであるのでこの方法では目標値を達成することができない。そこで、炭素繊維とCNTのハイブリッド化を行うこととした。

炭素繊維、とくにピッチ由来の炭素繊維は熱伝導率に優れ、500W/mK以上の熱伝導率を有することが知られている。しかし、この炭素繊維をゴムと複合化しても熱伝導率を高めることはできない。

Thermal conductivity of CF/FKM

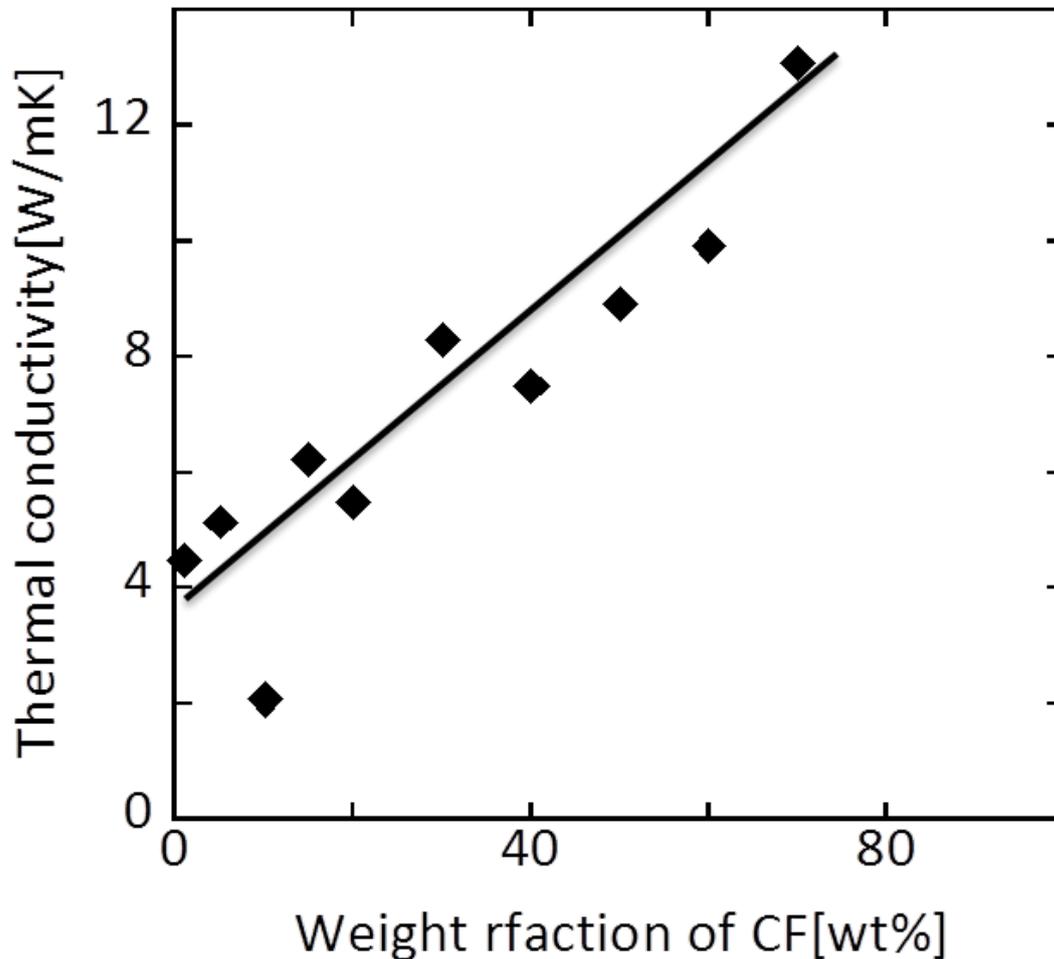


図 2.3.1.2-33 ピッチ系炭素繊維の添加量と熱伝導率の関係。

図 2.3.1.2-33 に示すように、炭素繊維を 80wt% 添加しても熱伝導率は 12W/mK にとどまっておき、目標とする 20W/mK を達成していない。これは、炭素繊維は直径が $10\mu\text{m}$ の太い円柱状の繊維であり、主に熱は格子振動によって輸送される。格子振動は電気的な熱伝導とは異なり、繊維間で移動することが非常に難しい。そのため、炭素繊維単体では熱輸送が効率化されず高い熱伝導率を得ることはできない。そこで、我々は SG SWNT と炭素繊維をフッ素ゴム中でハイブリッド化することによって高い熱伝導率を実現することを試みた。

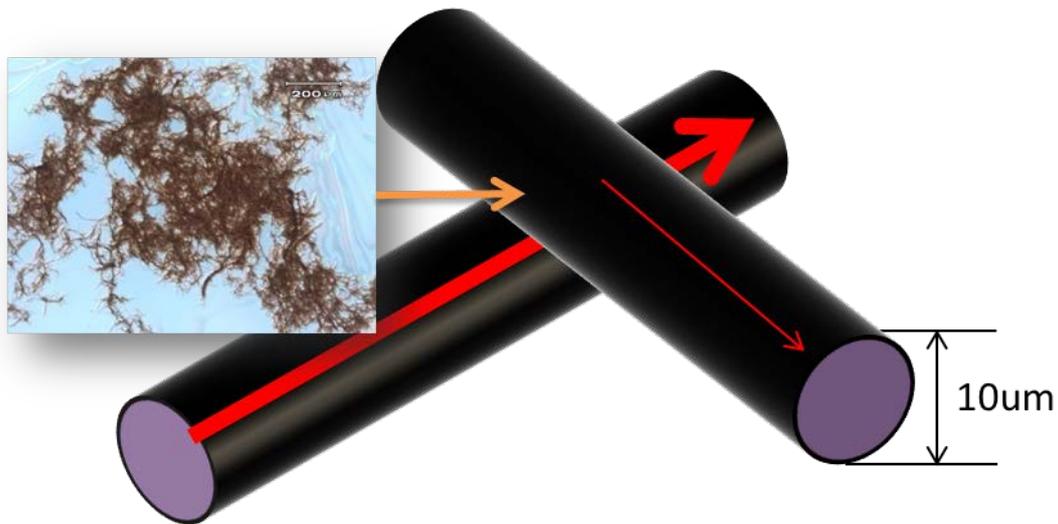


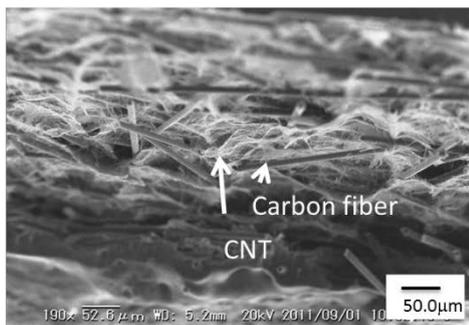
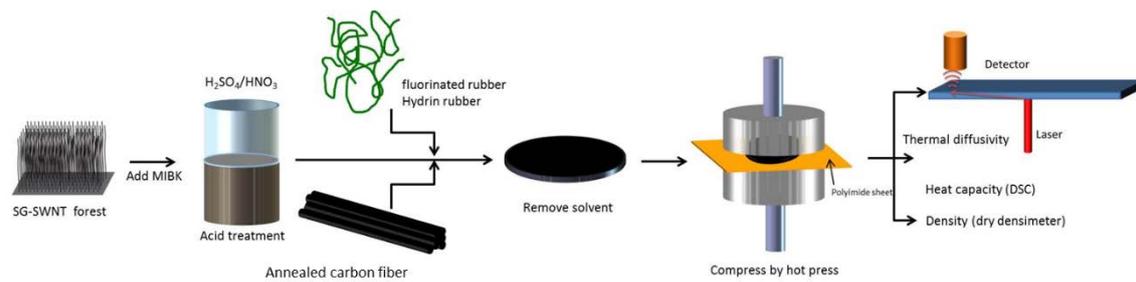
図 2.3.1.2-34 炭素繊維とCNTの接触のモデル図。

炭素繊維の接点にSGSWNTを導入する。

上図 2.3.1.2-34 に示すように、炭素繊維にSGCNTを導入することにより、炭素繊維間の格子振動による熱輸送、フォノン伝導を効率化することができるため、高い熱伝導率が期待される。

先年度導入したジェットミル装置の優位性を確認するために15種類以上の分散機を試用し、SGCNTを分散させ複合材料の導電性を評価した。その結果、ナノマイザーとジェットミルが最も適した分散法であることが明らかにした。また、スーパーグロース単層CNT10wt%含んだフッ素ゴム複合材料の導電率は最大と最小で5倍程度の開きがあった。この結果より、スーパーグロース単層CNT添加による物性向上の効果を得るためには、分散状態の制御が重要であることが示された。

図 2.3.1.2-35 に、熱伝導性複合材料の作製方法の簡単な模式図と作成された複合材料の界面SEM写真、および材料の写真を示す。凍結粉碎によって切りだした界面の写真では、棒状の炭素繊維の周辺に細かいCNTがまとわりついていることが示されており、目的とした構造が構築されていることが示されている。また、実際の材料は自立しており、自在に曲げたり伸ばしたりすることが可能であり、十分にTIMとして用いるだけの柔軟性を有している。



- Soft and flexible sheet.
- A4 size

図 2.3.1.2-35 【上】CNT 熱伝導材料の作成方法の模式図
 【下左】CNT/CF/ゴム複合材料の断面SEM写真
 【下右】実際の複合材料の写真

次に図 2.3.1.2-36 に熱伝導率の測定方法を示す。熱伝導率は直接測定することが難しいため、熱拡散率、比熱容量、および密度を測定し、これに乗ずることにより定義から熱伝導率を算出した。

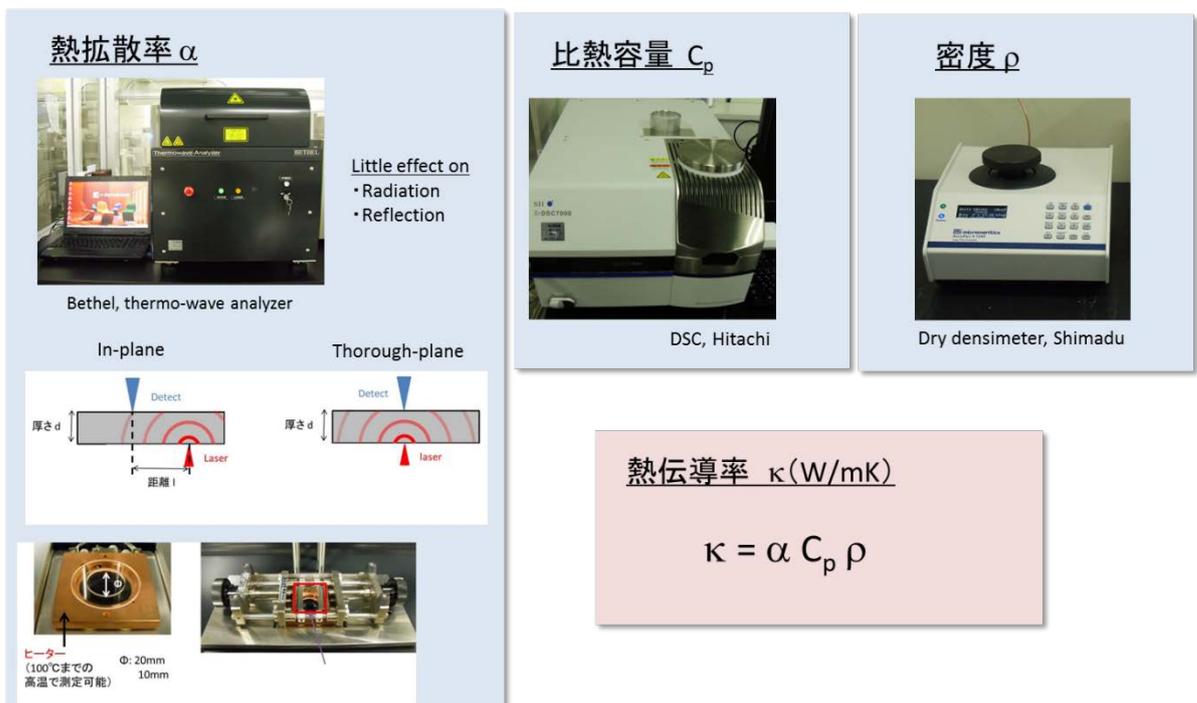


図 2. 3. 1. 2-36 熱伝導率測定概念図。

CFや単層CNTの組成をさまざまに変えながら試料を作製し、熱拡散率、密度、熱容量を測定し、それらの結果から熱伝導率を決定した。一例として単層CNT (4wt%) とピッチ系のCF (18wt%) を含むフッ素ゴム複合材料の熱伝導性を示す。熱伝導率を測定した結果、面内方向で 25W/mK、面に垂直方向で 2W/mK を示した (フッ素ゴム単体の熱伝導率は 0.2W/mK)。この熱伝導率はチタン (17W/mK) やクロム鋼 (19W/mK) を上回るものであり、アルミナ (29W/mK) にせまる値である (図 2. 3. 1. 2-37)。比較例としてCFのみを 20wt% 入れた試料の熱伝導率は、面内方向では約 5W/mK、面に垂直方向では 0.2W/mK であるので、約 5wt% の単層CNT を添加することによって熱伝導率を大幅に向上できた。また、単層CNT の代わりに多層CNT を添加した場合、熱伝導率は半分以下にまで低下した。

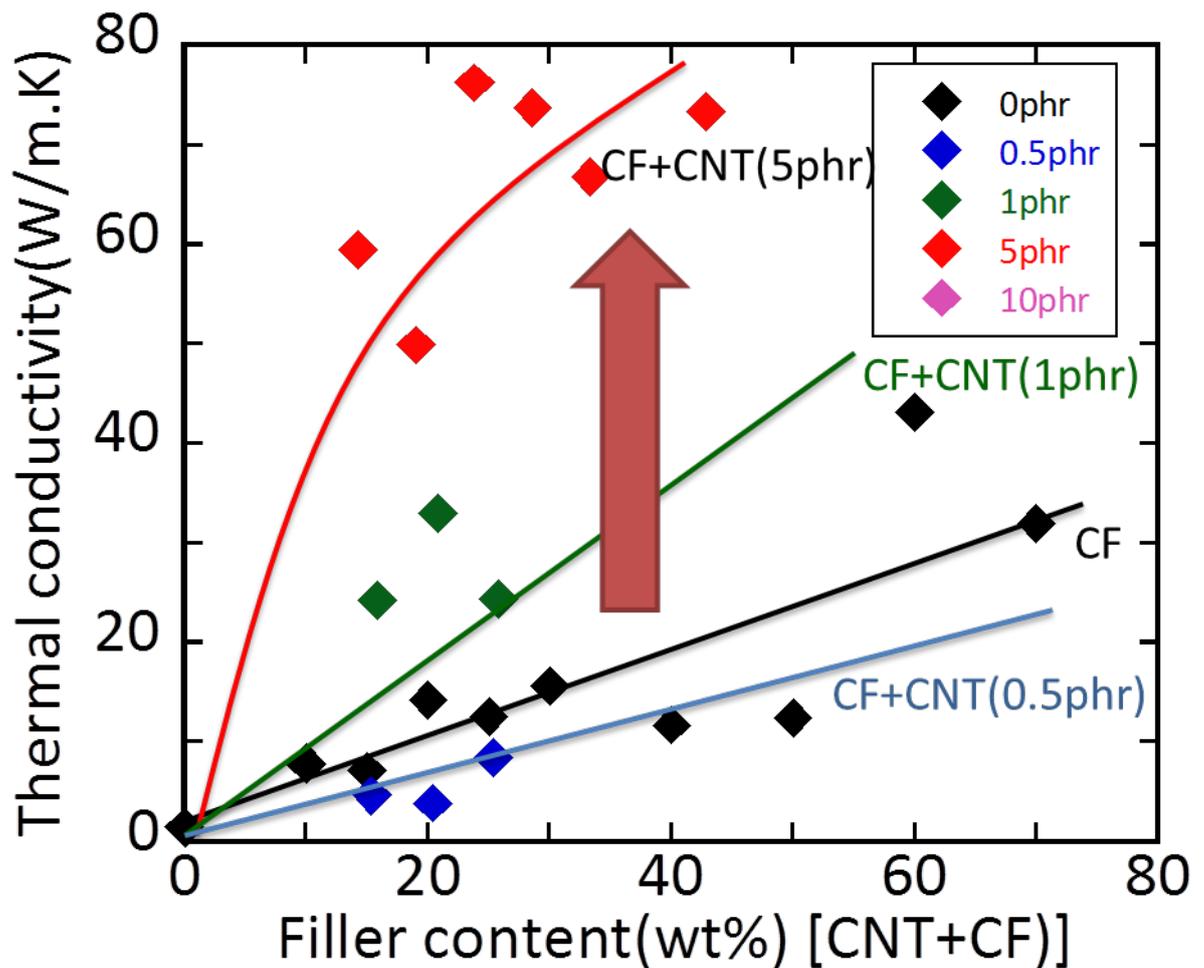


図 2.3.1.2-37 CNT/CF 添加量と熱伝導率

目標とする 20W/mK を大きく超える熱伝導率を得ることに成功した。

単層 CNT を用いてこれほど高い熱伝導性が発現した原因として、構造観察などの結果より、CF 間に嵩高い単層 CNT ネットワークが入り込むことにより CF の熱伝導率を橋渡ししたためと推測される。さらに、単層 CNT を加えた場合、CF が複合材料中に均一に分布しており、CNT の網目が CF の均一分散に寄与していることも明らかになった。また、単層 CNT は複合材料中に均一に分布するので、面に垂直方向の熱伝導の向上ももたらした。このように CF と単層 CNT のハイブリッド化により高い熱伝導性をもつ材料の開発に成功した。平成 24 年度は工業的量产を見据えて、有機溶媒を使用せずに CNT 複合材料の製造プロセスの確立を行った。これまでの複合材料研究においては有機溶媒を使用していたが、例えば 1g のスーパーグロース単層 CNT を分散するのに 1L の 4-メチル-2-ペンタノンが必要であり、工業化への展開は難しかった。そこで工業的量产で一般的に使用される二軸押出機を用いて、SGCNT 複合材料作成を行った。その結果、軸方向の移動速度を制御することにより、長尺の SGCNT を解繊することが可能となった。

その結果、従来の有機溶媒を用いる方法に対して約70%の導電率を達成した。

高熱伝導性複合材料の作成においては、より柔らかく、より高い熱伝導率をもつ材料の開発を行った。CNTと炭素繊維の接触効率の向上を行うことにより、フレキシブル性を保持したまま熱伝導率 96W/mK を達成した。この値は鉄の熱伝導率 (78W/mK) よりも高く、黄銅と同程度の熱伝導率である。また、当材料は単位重さあたりの熱伝導率 (比熱伝導率) が、すべての金属を凌駕する値であり、本材料を用いることで金属を用いた場合に比べ重量の削減が可能となっている (図 2.3.1.2-38)。

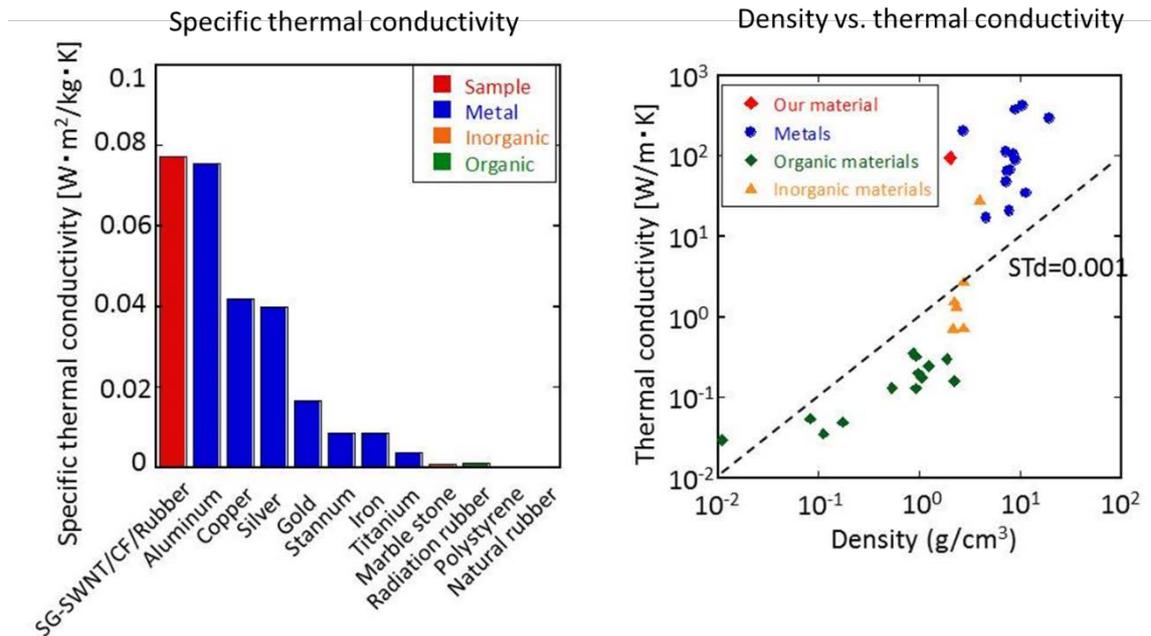


図 2.3.1.2-38 : (左) 比熱伝導率の比較 (右) 密度と比熱伝導率の関係。

今回作成した複合材料はアルミニウムなど他の金属よりも高い比熱伝導率を有している。

今回開発した材料では、同様のスペックをもつ複合材料に比べて、熱伝導性添加材の分散量を従来の 1/2 から 1/3 に低く抑えることができた。そのため、材料の脆化や硬化の影響が小さく、母材が本来もつゴム物性を保つことに成功した。また (図 2.3.1.2-38) に示すように、今回開発した熱伝導性ゴムは同様の熱伝導性をもつ材料に比べて密度が低いいため、軽量化も期待される。

また、本複合材料作成に当たって、試料を圧縮することの重要性も確認された。図 2.3.1.2-39 に示すように、複合材料の熱伝導性は、圧縮することにより向上する傾向を示した。これは、圧縮することによって、フィラー同士の接触が向上するためであると推測される。

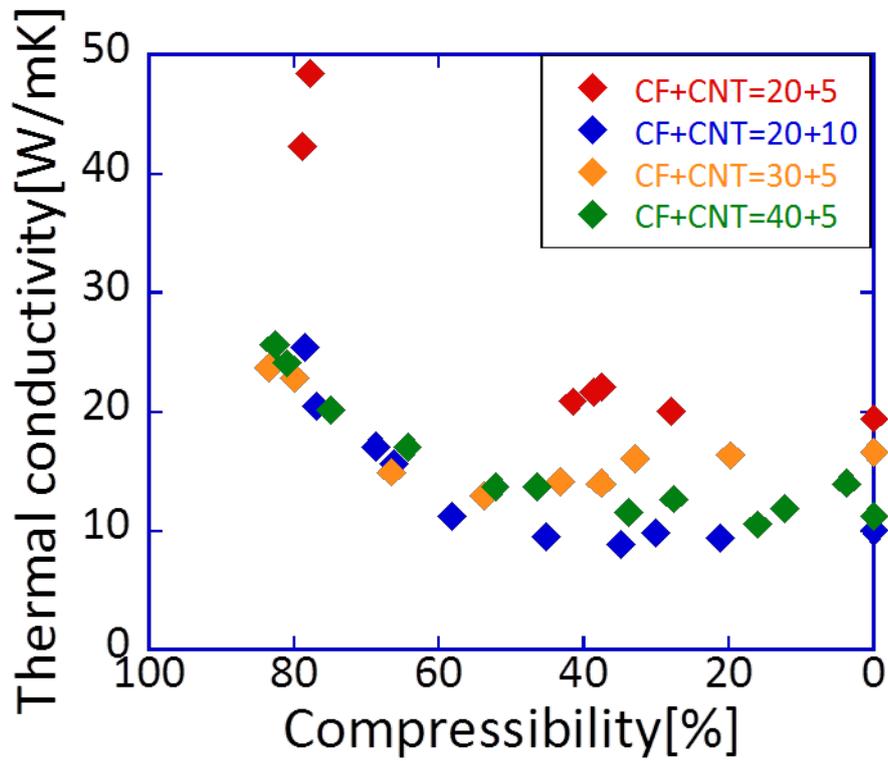


図 2. 3. 1. 2-39 試料作成時の圧縮率と熱伝導性の関係

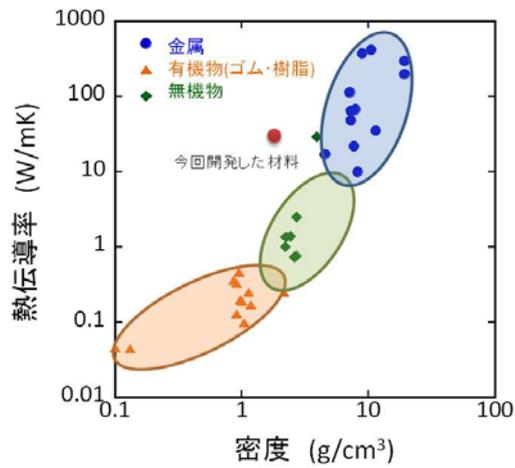


図 2. 3. 1. 2-40 各物質の熱伝導率と密度の関係。
今回開発した材料は低密度・高電導率という特徴をもつ。

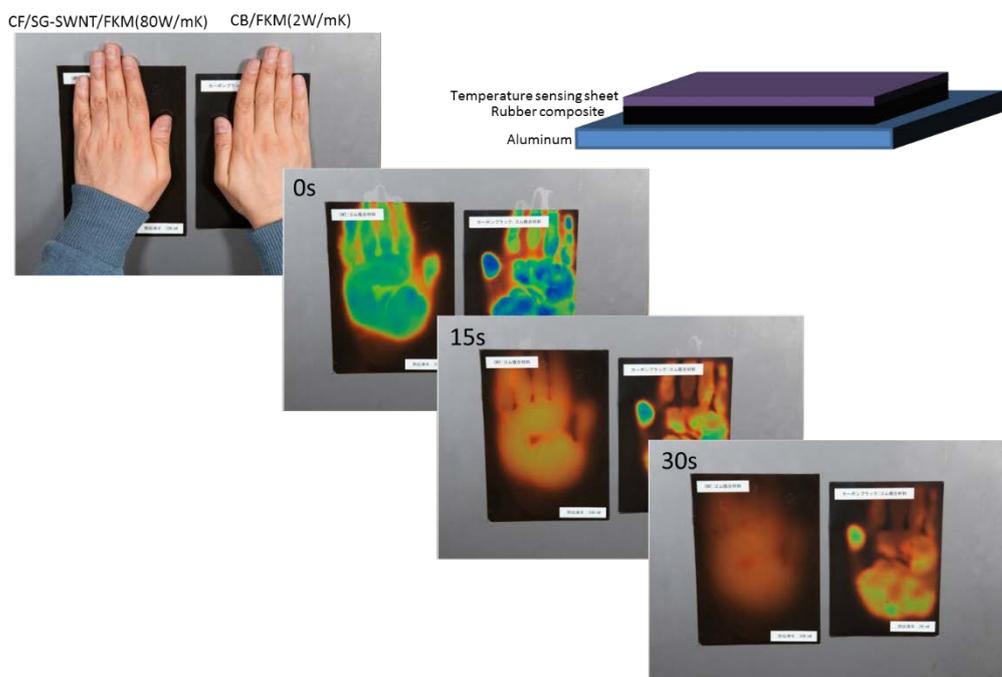


図 2.3.1.2-41 実際の材料を使ったデモンストレーションの様子。

左のSGCNT/CFハイブリッド材料は右のCB複合材料に比べ素早く熱を拡散している様子がわかる。

上図に、実際に材料を使ってデモンストレーションした際の様子を示す。手の熱をSGCNTとCFの複合材料が効率よく拡散させていることを示している（図2.3.1.2-41）。

次に、SGCNTの優位性を確認するためにSGSWNTの代わりに他のCNTを用いて同様の手順で複合材料を作製し、その熱伝導率の測定を行った。その結果、他のCNTを用いた場合に比べてSGCNTを用いた場合にはもっとも熱伝導率が高くなった（図2.3.1.2-42）。

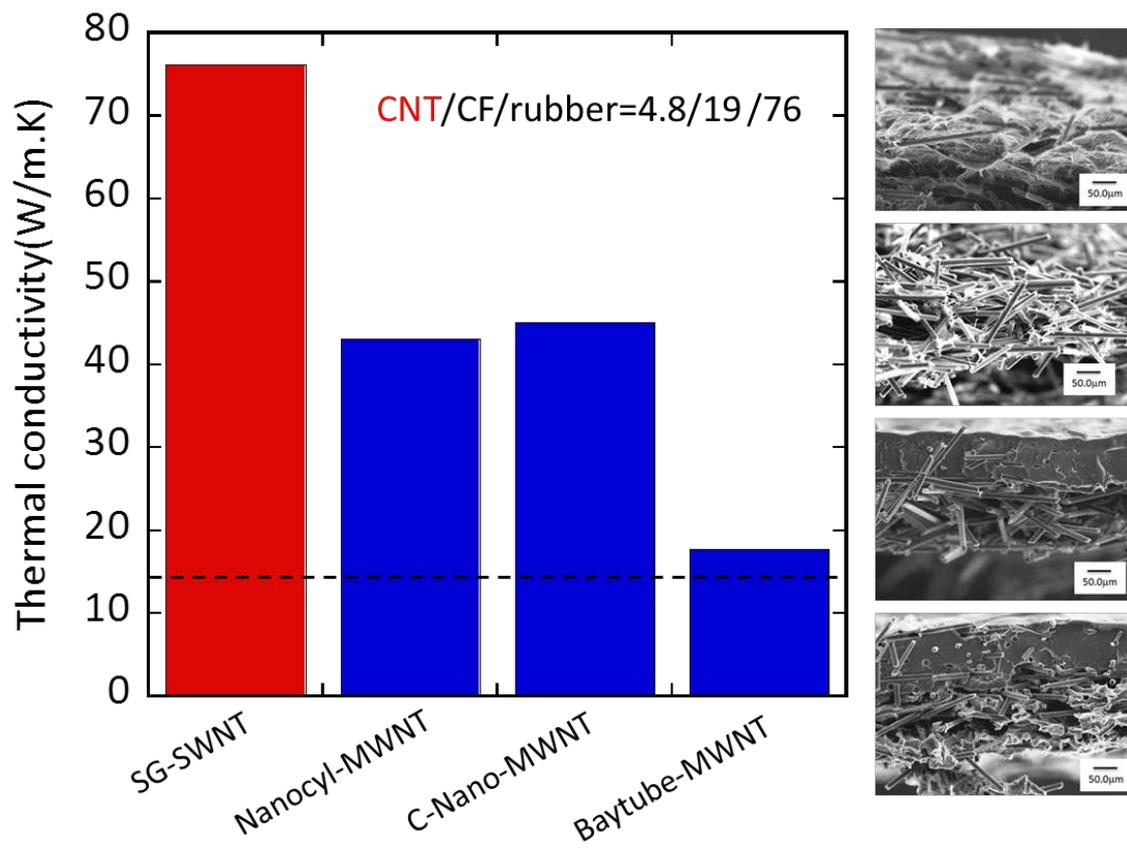


図 2.3.1.2-42 SGCNTの代わりに他のCNTを用いた際の熱伝導率。
SGSWNTが最も高い熱伝導率を示した。

このような結果が得られた原因は明らかではないが、SGCNTは他のCNTよりも長尺であり、かつ単層CNTであるために比表面積が大きいために他のCFとの接触割合が高くなったことが高い熱伝導率が得られた原因であると推測される。

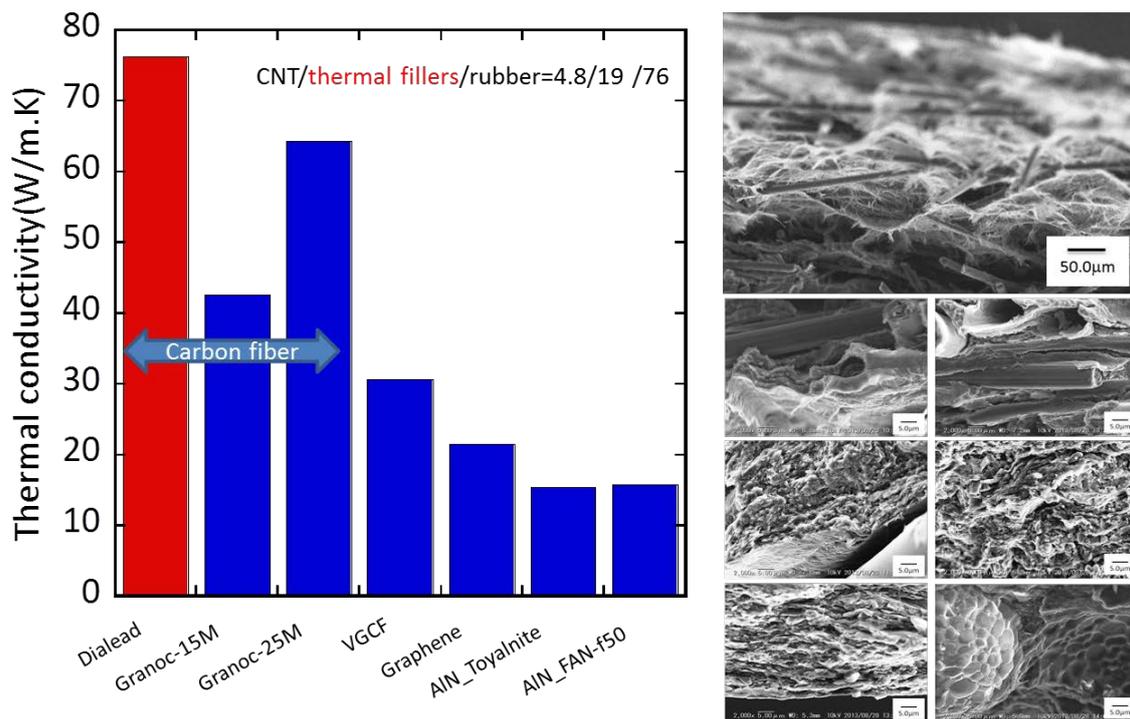
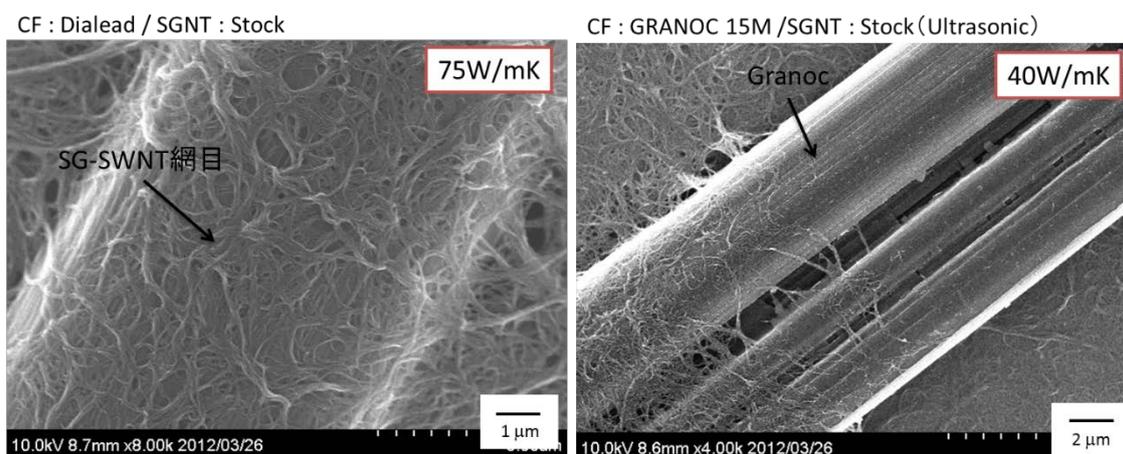


図 2.3.1.2-43 ピッチ系炭素繊維の代わりに他のフィラーを用いた場合の熱伝導率 Daiel、Granoc はピッチ系の炭素繊維であり、最も熱伝導率が良かった。

表 2.3.1.2-2 ピッチ系炭素繊維の代わりに用いたフィラーの一覧

	会社	製品	形状	サイズ	熱伝導性	価格	
窒化アルミニウム	古河電子	FAN-fシリーズ		3~10/20~40/35~60/65~90µm	170		
	東洋アルミニウム	トールナイト		D50 / 1.2µm	10		
グラフェン	インキュベーションアライアンス	グラフェンフラワー微粒子	微粒子			52500円 (10mg/ml,100ml)	
	株式会社ATR	Graphene nanopowder	フレーク状	3/8/12/60nm		920~84000円 (1g)	
グラファイト	パナソニック	PGSグラファイトシート	シート状		700~1600		
	カネカ	グラフィニティ	シート状		1500		
カーボンファイバー	三菱樹脂	ダイアリード-長繊維			700		
		ダイアリード-チョップドファイバー	繊維(円柱状)	Φ11-13µm×l 6mm	5-550		
		ダイアリード-プリプレグ					
		ダイアリード-ファブリック	平織り、綾織り				
	日本グラファイトファイバー	GRANOC-チョップドファイバー			1-25mm、3.6mm	140-900	
		GRANOC-ヤーン			7~10µ		
		GRANOC-クロス	平織、朱子織		幅500~1000mm		
		GRANOC-プリプレグ			幅1000mm		

次に、表 2.3.1.2-2 に SCWNT とハイブリット化するフィラーの選定を行った。当初ピッチ系の炭素繊維である Daiel を用いて実験を行っていたが、他のフィラーとの相性を確認することとした。AIN や Graphene、VGCF などを用いて同様の操作により複合材料を作製し、その熱伝導率を測定したが、現在用いている Daiel が最も高い熱伝導率を示した (図 2.3.1.2-43)。同じピッチ系炭素繊維である Granoc よりも高い熱伝導率を示した原因を探るために、Daiel と Granoc の界面の観察を行った。



・Affinity between CF and SG-SWNT is key of getting high thermal conductivity.

図 2.3.1.2-44 ピッチ系炭素繊維 Daiel、Granoc の界面写真 Daiel には SG CNT が密着しているにもかかわらず、Granoc には少ししか SG CNT が付着していない。

上図は Daiel 及び Granoc の界面写真である。明らかに Daiel のほうが多くの SG CNT が付着しており親和性が高いことが示されている (図 2.3.1.2-44)。CF は一般的にフィラーとの親和性を高めるために表面処理を行っていることから、このような処理によって SG CNT との相性が決定されている可能性がある。

次に、SG CNT の添加によって CF 間のフォノン伝導効率が上がったのかの検証を行った。まず、作成した材料の熱伝導性と電気伝導性の温度に対する依存性を測定した。

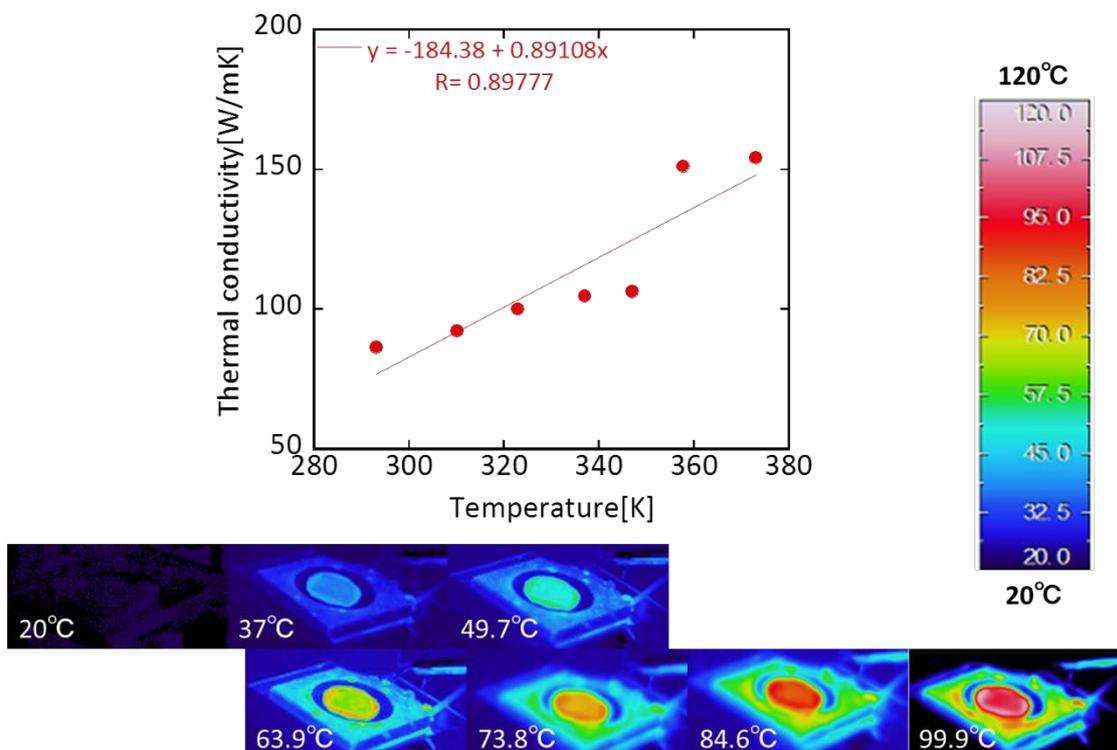


図 2.3.1.2-45 SG SWNT/CF/FKM 複合材料の熱伝導率と温度の関係

一例として、SG SWNT/CF/FKM 複合材料の熱伝導率と温度の関係を上図 2.3.1.2-45 に示す。傾向として、温度が高くなるにしたがって熱伝導率が向上している傾向が確認された。

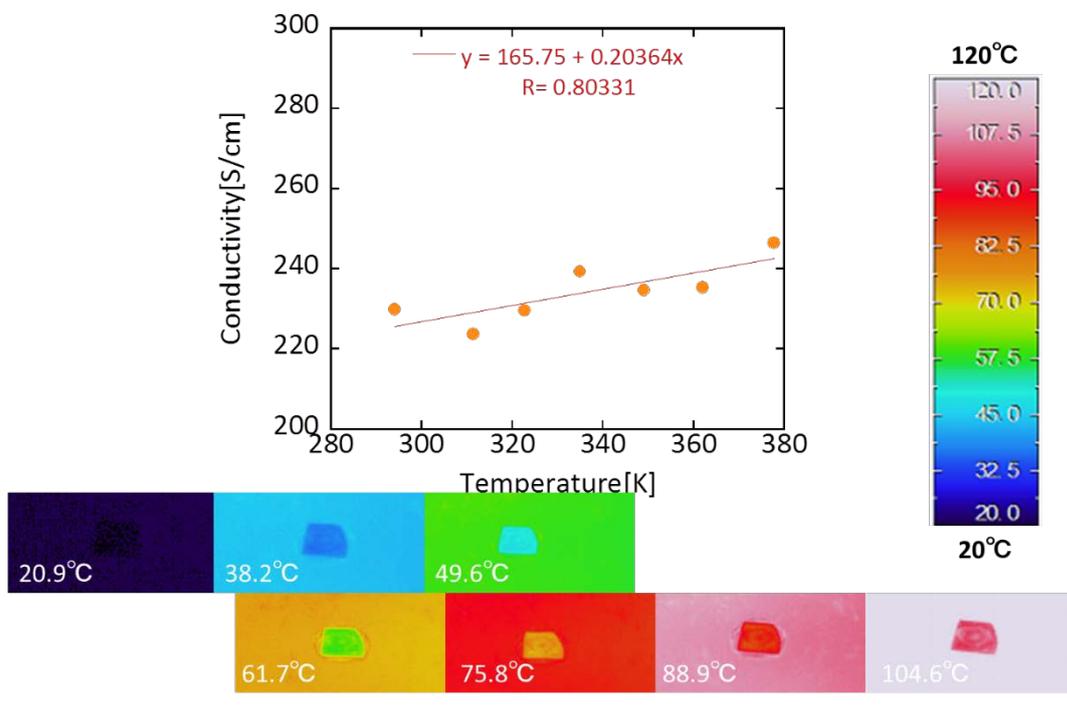


図 2.3.1.2-46 SGCNT/CF/FKM複合材料の電気導率と温度の関係

上図に示すように、導電率についても温度が上昇するにしたがって向上する傾向を示した（図 2.3.1.2-46）。次に熱伝導率と電気伝導率の温度依存性の関係から、Weidman-Franz式を用いて熱伝導率におけるフォノンの寄与を見積もった。その結果を以下に示す。

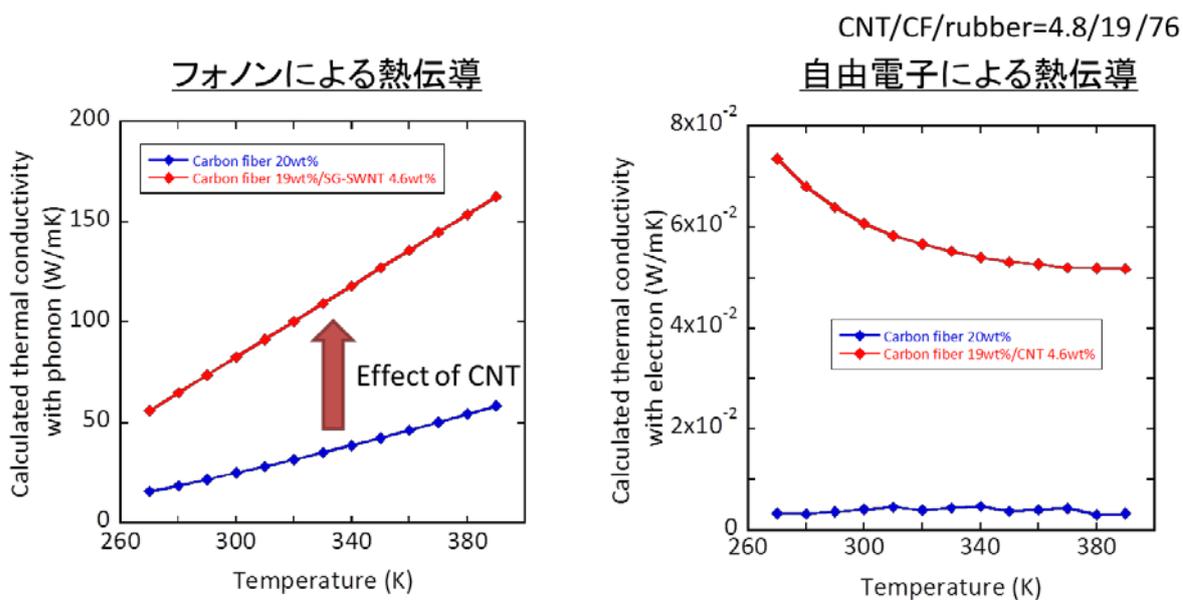


図 2.3.1.2-47 SGCNT/CF/FKM複合材料の熱伝導率に対するフォノン（左）と自由電子（右）の寄与

青地はCFのみの場合、赤字はCNTを加えた場合の結果である。このように、CNTを加えることによりフォノンの熱伝導性に対する寄与は大きく向上していることが確認された（図 2.3.1.2-47）。この結果は、CNTがCFの熱伝導率における接点の熱伝導効率を大きく向上させた結果であり、我々の検討が正しいことを示している。

放熱用途として今後大きな用途展開が見込まれるTIM（熱界面材料）用途に、本材料を展開するためには、シート面に対して垂直方向の熱伝導率を向上させる必要がある。しかし、既存方法であるキャスト法では、溶媒の蒸発過程において材料の厚みが減少しながら成膜される事から、中に含まれる炭素繊維およびCNTは基面に対して平行に配列する。そのため、熱伝導率は面に平行方向が高く、垂直方向は小さくなる。TIM用途に展開していくためには、フィラーを基面に対して垂直に配向させる製造法を開発する必要がある。そこで、フィラーを垂直配向させるために静電防止法を用いることにした。静電植毛法は絶縁物を基板に対して垂直に配向させるために利用されている手法であるが、導電物である炭素繊維、CNTに対して利用されてこなかった。導電材料は静電気を溜める能力が低いため静電植毛を行うことは困難である。そこで、基材と帯電部を近づけることにより静電植毛することに成功した。

静電植毛の概念図を以下図 2.3.1.2-48 に示す。

■ Electrostatic Flocking

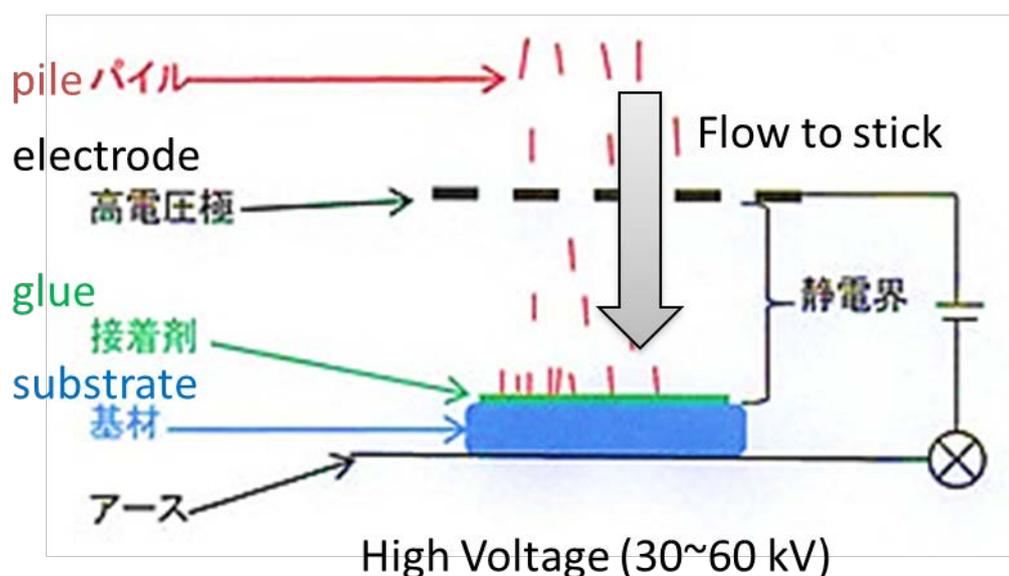


図 2.3.1.2-48 SGCNT/CFを垂直配向させるための静電植毛法の模式図

次に、基板に静電植毛した炭素繊維のSEM像を以下に示す（図 2.3.1.2-49）。

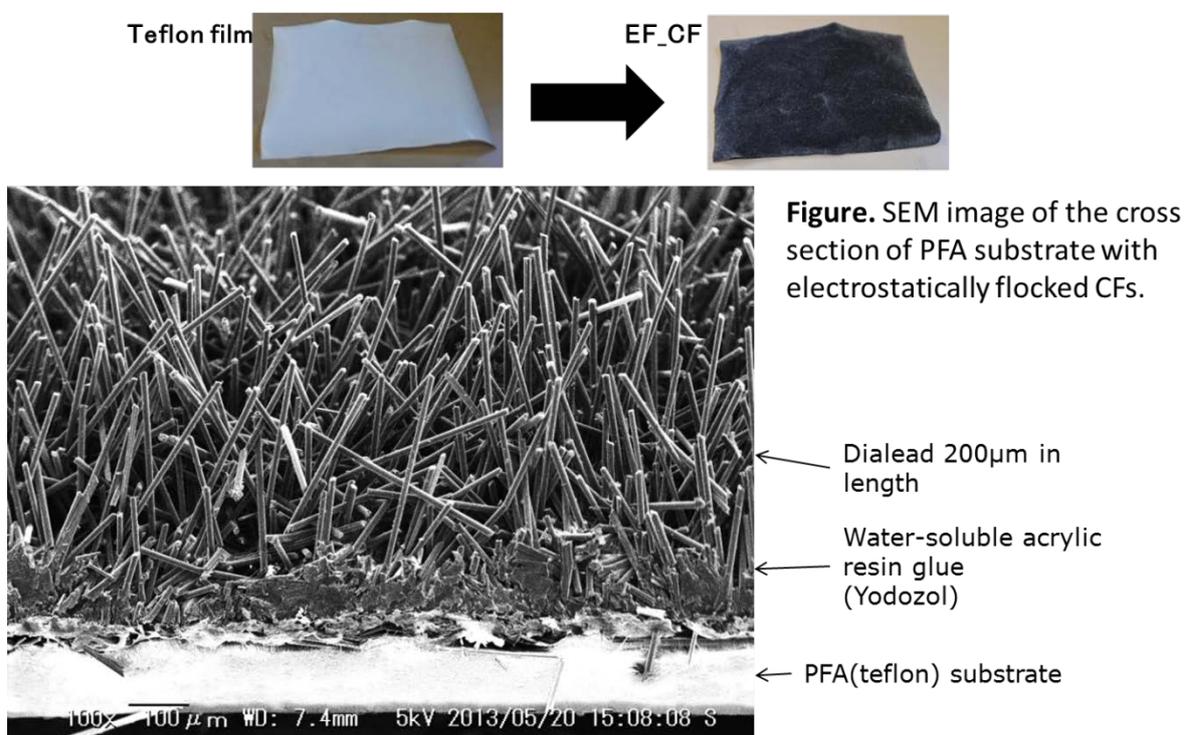


図 2.3.1.2-49 テフロンフィルムへの静電植毛における事前、事後の写真と、基板上に直立したフィラーの垂直配向像

静電植毛した基材部分にゴム溶液を流し込み、そこから有機溶媒を除去することにより垂直方向に耐熱伝導率を持つ材料を作製することが可能となる。流し込めるゴム材料はフッ素ゴム、H-NBR、NBR、SBRなど種々のゴム材料を用いることが可能である。

次に作製した材料の垂直方向の熱伝導率測定について述べる。熱伝導率（熱拡散率）の測定には非接触の熱測定装置を用いていることから、黒体放射する必要がある。そのため、材料表面には黒鉛層を積層する必要がある。そこで、膜厚 $380\mu\text{m}$ の材料に種々の膜厚を持つ黒鉛層をラミネートし、熱伝導率を測定する。その膜厚と熱伝導率の関係から黒鉛層が無い場合の熱伝導率を測定したところ、おおよそ 22W/mK となり、目標値である 20W/mK 以上を達成した（図 2.3.1.2-50）。

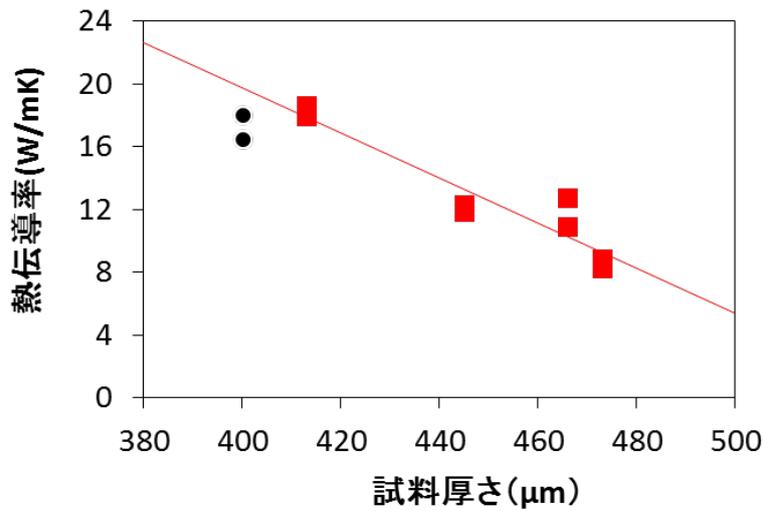
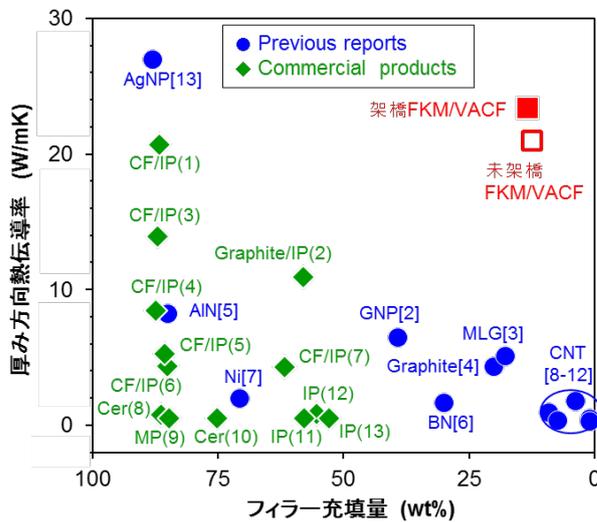


図 2.3.1.2-50 試料の膜厚と熱伝導率の関係。試料の膜厚は 380 μm

今回得られた材料のフィラー（炭素繊維＋CNT）添加量と垂直方向の熱伝導率の関係を以下図 2.3.1.2-51 に示す。良い材料であるためには、フィラー添加量が少なく、高い熱伝導率であること、すなわち下図における左上方向がターゲットであるが、既存材料および既報論文に比べて差別化されており、非常に優れた材料である事が示されている。



論文リスト

2. Yu, J. Phys. Chem. Lett. 2007
3. Shahil, Nano lett. 2012
4. Debelak, Carbon 2007
5. Ohashi, J. Am. Ceram. Soc. 2005
6. Hodgins, J. Am. Ceram. Soc. 1999
7. Nikkeshi, J. App. Pol. Sci. 1998
8. Yu, Appl. Phys. Lett. 2006
9. Biercuk, J. Appl. Phys. Lett. 2002
10. Jakubinek, Appl. Phys. Lett. 2010
11. Liu, Appl. Phys. Lett. 2004
12. Bonnet, Appl. Phys. Lett. 2007
13. Pashayi, K. J. App. Phys. 2012

市販品リスト

- (1) WW_Ice Carbon Pro mini
- (2) WW_Vertical Graphite Pro
- (3) Polymatech_Manion50α
- (4) Polymatech_Manion35 (E20)
- (5) Polymatech_PT-V
- (6) Polymatech_PT-VS
- (7) Polymatech_PT-UT
- (8) TTK_TMS_22-10
- (9) TTK_AT10
- (10) TTK_TMS_14-10
- (11) WW_GAP_S10
- (12) 3M_5580H-15
- (13) 3M_5589H-15

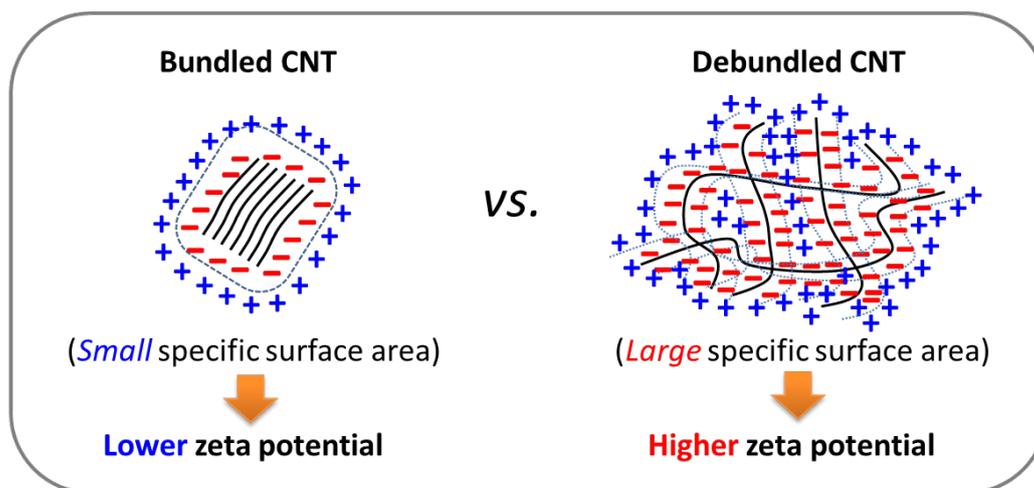
図 2.3.1.2-51 フィラー添加量と厚み方向の熱伝導率。青色は既報論文より、緑色は市販品のプロットである。

本研究は、日本ゼオン社における助成事業に移管され実用化が進められている。

(9) ゼータ電位およびLDを用いたCNT網目評価技術の開発

CNTの溶液中での分散状態の評価については活発に行われてきており、数多くの報告がある。しかし、これまでのCNTの分散状態の評価は主に単分散CNTに関して行われてきた。単分散CNTは溶液に均質に分散し、バンドルも太くなく、また長さも短いことからその評価は比較的容易である。しかし、単層CNTを分散させることにより形成される網目構造はそのサイズが数100 μm にもおよぶ非常に大きい凝集体であり、またバンドルや絡み合い点も多く形成されていることからその評価方法は無かった。しかし、網目構造は絡み合い点密度やバンドルの解れ具合、単層CNTの最終的な長さによって多様な分散形態をとり、この分散形態とスーパーグロース法単層CNT複合材料の物性は緊密に関連している。そのためスーパーグロース法単層CNTの分散状態を評価する方法を構築することが求められていた。

本プロジェクトではゼータ電位とレーザー回折法(LD)を用いて網目構造の解析を行った。分散剤により分散した網目のゼータ電位は単位体積あたりの比表面積に対応している。そのため、ゼータ電位を測定する事によりバンドルの解れ具合を評価可能である(図2.3.1.2-52)。



ゼータ電位により、SG-SWNT分散体の比表面積(解れの程度)を数値化

図 2.3.1.2-52 CNTの解織度の評価軸としてのゼータ電位

一般的にゼータ電位測定の手法としてはレーザドップラー法が用いられる。しかし、レーザドップラー法では、CNTの界面活性剤がレーザーによって測定される範囲に存在するため、おもにゼータ電位が界面活性剤からのシグナルを拾ってしまい、CNT自身のゼータ電位の測定が困難である。そこで、我々はCNTのゼータ電位を精度よく測定する手法として改善を施した顕微鏡式ゼータ電位計を導入した。下に、顕微鏡式ゼータ電位系の概念図を示す(図2.3.1.2-53)。

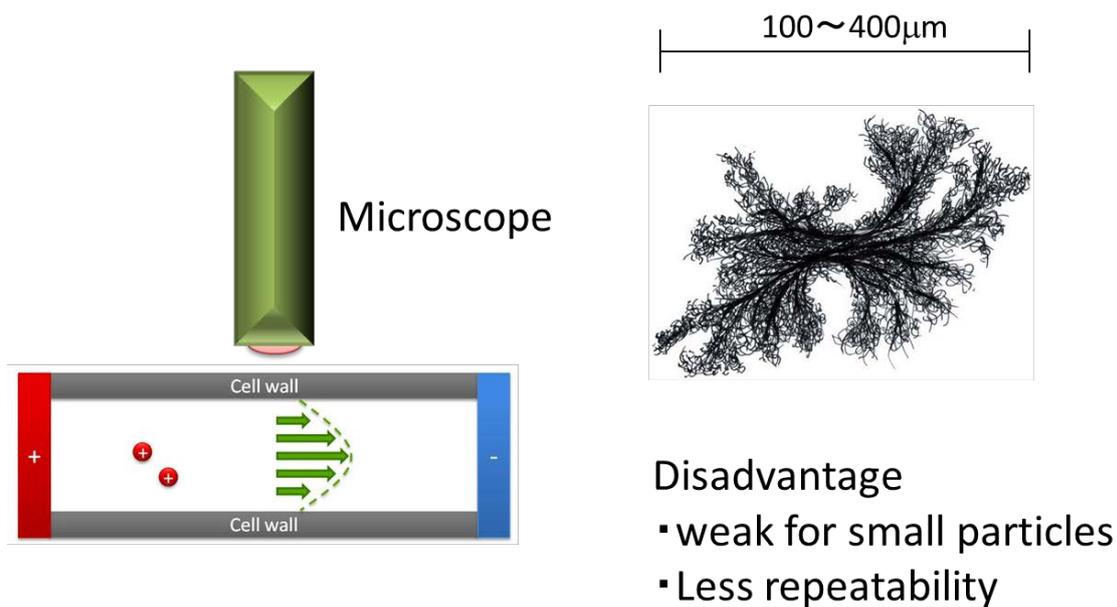


図 2.3.1.2-53 顕微鏡式ゼータ電位系の概念図と被測定対象のCNT分散体。

単層CNTのゼータ電位は-40V~-120Vであり、-120Vではほぼバンドルは解れた状態である。

一方、レーザー回折で測定したCNT凝集体サイズはMIBK中では800 μ m程度であり、分散させるにつれて100 μ m程度まで小さくなる。単層CNTが出来るだけダメージを受けずにバンドルをほぐせる場合、ゼータ電位の絶対値が大きく、LDサイズも小さくなる。

SG-SWNT分散液のゼータ電位分布

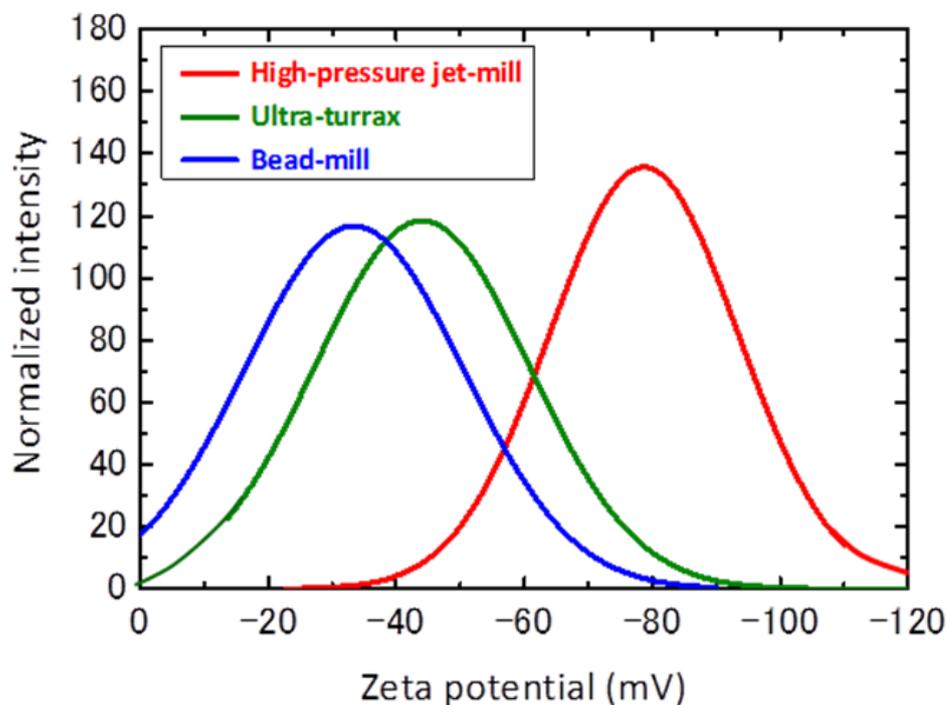


図 2.3.1.2-54 異なる分散方法で作成されたSGCNT分散液中のSGCNTのゼータ電位。

このように、分散方法が異なると、ゼータ電位の値が変化することが確認された（図 2.3.1.2-54）。続いて、ゼータ電位測定の結果と、複合材料の導電率の結果を比較した結果を以下に示す。下記に示すように、ゼータ電位と複合材料の導電率は一対一の関係となっており（図 2.3.1.2-55）、ゼータ電位は分散液の評価に効果的な手法であることが確認された。

ゼータ電位と複合材料の体積導電率の関係

(10wt% SG-SWNT/Fluorinated rubber)

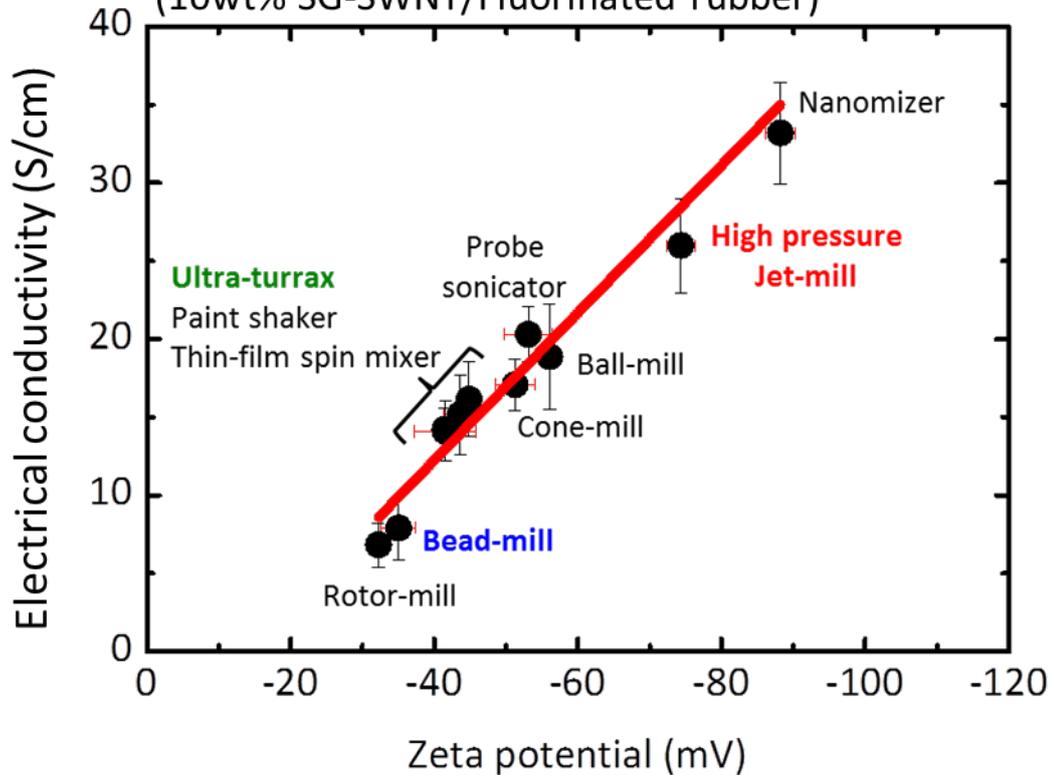


図 2.3.1.2-55 顕微鏡式ゼータ電位と複合材料の導電率

この二つの評価方法を導入することにより、単層CNTの取り得るあらゆる二次構造の評価・マッピングが可能になる(図2.3.1.2-56)。本分散手法の確立については、CNTの分散状態の数値化を行った。これは、数値化により実際のCNT分散液作成工程、およびCNT複合材料作成工程における工程管理に資する技術を開発することを目的とする。また、構造観察のような系内のある特定の一点の構造を反映するような方法ではなく、系内の平均的な情報を与える方法である分光学的な手法の導入を試みた。その結果、ラマン分光法によるG/D比(CNTに対する欠陥導入の指標)とレーザー回折によるCNT凝集体径を併せることにより種々のCNT分散状態を定性的に評価する手法を確立した。本手法は、例えばCNTを複合材料にした際の導電率と相関しており、今後のCNT複合材料実用化に当たって、製造現場における工程管理の重要な一方法となることが期待される。またこれと併せて分散液中の比表面積を測定するゼータ電位径などの評価手法をパッケージ化し、CNT分散液評価手法として、種々の企業が作製した分散液の評価を行い、評価結果のフィードバックを行った。

今後、この分散手法とラマン分光法のG/D比、粘度法等を組み合わせることにより、さらに網目分散構造評価手法の構築を行っていく予定である。

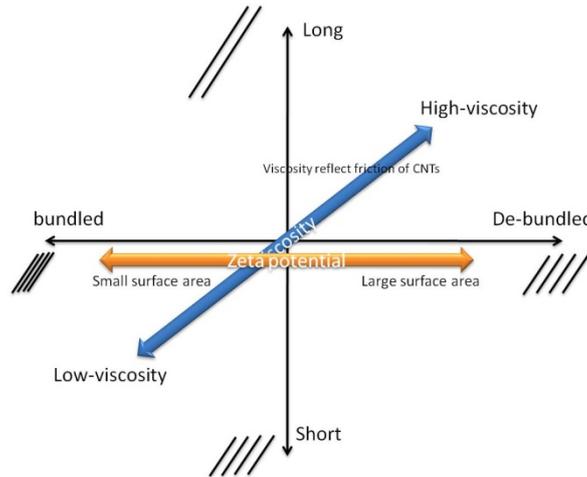


図 2.3.1.2-56： 単層CNTの構造分類モデル。横軸はCNTのバンドルのほぐれ具合を示し、右にいくほどバンドルはほぐれている。縦軸は各々のCNTの長さを示している。この二つの軸を導入することにより、CNTの取り得る様々な二次構造を表現することが可能となる。

(10) スーパーグロース法CNT (SGCNT) の分散状態と物性の相関の解明

フィラーの分散装置は、多くの企業によって開発が行われており、分散機ごとに異なるせん断力、量産性、媒体種などの要素を持ち、分散後の状態も分散機ごとに大きくばらつくことが予想される。現在まで、ジェットミルを中心として検討を進めてきたが、他の分散機を試す必要があった。

本プロジェクトでは、15種類以上の分散機を用いて単層CNTを分散し、その分散状態と複合化した際の体積導電率の関係について評価した。平成25年度はSGCNT及び市販の多層CNTを用いて複合材料を作成し、その物性を評価することにより、複合材料化した際に各CNTが有する特徴・長所を明らかにした。その結果、特にSGCNT複合材料は環境耐久性（熱、有機溶媒、日光-紫外線、油などに対する耐性）に優れることが明らかになったので、この点に注力して実用化に向けた検討を行った。また熱硬化性樹脂にSGCNTを分散させ、これをプリプレグ間の接着剤として用いることにより、材料の界面剥離靱性を従来の4倍まで向上させることに成功した。

更にスーパーグロース単層CNT複合材料の実用化を促進するために、CNT分散液作製技術および分散液中のCNT分散構造解析技術（粒径、解線度、バンドル間距離など）を開発し、技術移転契約に基づき企業への技術移転を7件、分散液評価を24件実施した（平成26年1月）。また、それに付随する技術相談を18件実施した。さらに、熱伝導性垂直20W/mKを達成するために、炭素繊維を静電植毛法により垂直配向させ、これにゴムを含浸することにより垂直方向20W/mKの熱伝導率を持つ柔らかい材料の作成に成功した。この材料の特徴として、量産化が可能であることや、炭素材料の添加量が僅か5wt%程度であることが挙げられる。

本研究課題においては、フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（9月、3月）、高分子学会年次大会（5月）及び討論会（9月）において発表し、情報発信、収集を行った。前年度までに開発していた、塗工法による単層CNT成膜技術については、塗工分散液中におけるSGCNTの濃度を1重量%まで上げる技術を開発することにより、より優れた塗工性を発揮する高粘性SGCNTペーストを得ることができた。このペーストを塗布することで、200mm×300mmという大面積で、かつ純度99%以上、平坦性（Ra）10%以下、厚さ制御範囲1 μ m~40 μ mの板状単層CNTを開発した。これによって所望の用途に応じた板状単層CNTを作製することが可能となった。板状単層CNTをエポキシ樹脂と複合化させる技術を開発し、エポキシ樹脂の導電性向上に成功した。

これにより本項目における最終目標は全て達成された。

（11）10社との技術相談および4社へのCNT試料提供

本プロジェクトでは、ナノテク展・産総研オープンラボなどを通じて、上記の試料・研究成果を展示・公開することにより以下の表に示す企業からの問い合わせを頂いた。また、技術相談、CNTサンプル提供、複合材料のサンプル提供等を通じて、実用化に取り組んでいく予定である（表2.3.1.2-3）。

表 2.3.1.2-3 企業コンタクトリスト

No	企業名	分類	用途	技術相談	CNT 提供	複合材料試 料提供	技術移転
1	ゴム関連 A	低パーコ, 導 電性ゴム	導電性ゴム材料	0	0		○
2	ゴム関連 B	低パーコ	タイヤ	0	0	希望	
3	電気関連 A	伸長-導電性	電磁波シールド	0	0		○
4	化学関連 A	色々	販売希望	0	-		
5	ゴム関連 C	導電性ゴム	導電性ゴム	0	0	希望	○
6	ゴム関連 C	熱伝導性	導電性ゴム	0	0	希望	
7	ゴム関連 D	低パーコ	帯電ロール	0	0		
8	ゴム関連 E	導電性ゴム	帯電ロール	0			
9	自動車関連 A	低パーコ	静電塗装	0			
10	電気関連 B	不織布	層間補強	0	-		
11	自動車関連 B	分散液	放熱(分散液)	0	0		
12	化学関連 B	低パーコ	PC への CNT 分 散				
13	電気関連 C	熱伝導	垂直方向熱伝導				
14	建築関連 A	低パーコ		0	希望	希望	
15	部材関連 A	低パーコ	低充填試料	×			
16	化学関連 C	不織布	層間補強, 不織布	0			
17	繊維関連 A	低パーコ	車両部品, 材料				
18	電気関連 D	熱伝導					
19	部材関連 B	導電性ゴム					
20	電気関連 E			0	希望	希望	
21	商事 A			0	希望	希望	
22	部材関連 C						
23	研究機関	導電性ゴム	充電部分				
24	電気関連 E						

(12) 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。

炭素繊維複合材料は航空機に採用されており、また今後自動車などへの展開が期待される高強度、軽量材料である。しかし、炭素繊維複合材料の欠点として、エポキシを用いて炭素繊維を固めているために、系全体が絶縁的な特徴を示すため、航空機への落雷に対して非常に弱いことが知られている。そこで、現行の航空機においては銅板を羽部分に埋設

して導電性を持たせている。そのため本研究では、CNTをエポキシ部分に添加することによりエポキシ部分に導電性を付与し、雷対策に十分な導電性、0.01S/cm を持たせることを目的とする。

非常に粘度の高いエポキシにCNTを分散させつつ添加させるためには、ジェットミルが最適であるが、粘度が高いために通常のジェットミルを利用することが出来ない。そこで、ジェットミルに空気圧で試料を押し込むことのできる圧入部を追加することによって、ジェットミル中にCNTを有機溶媒を使用することなく添加することに成功した（図2.3.1.2-57）。

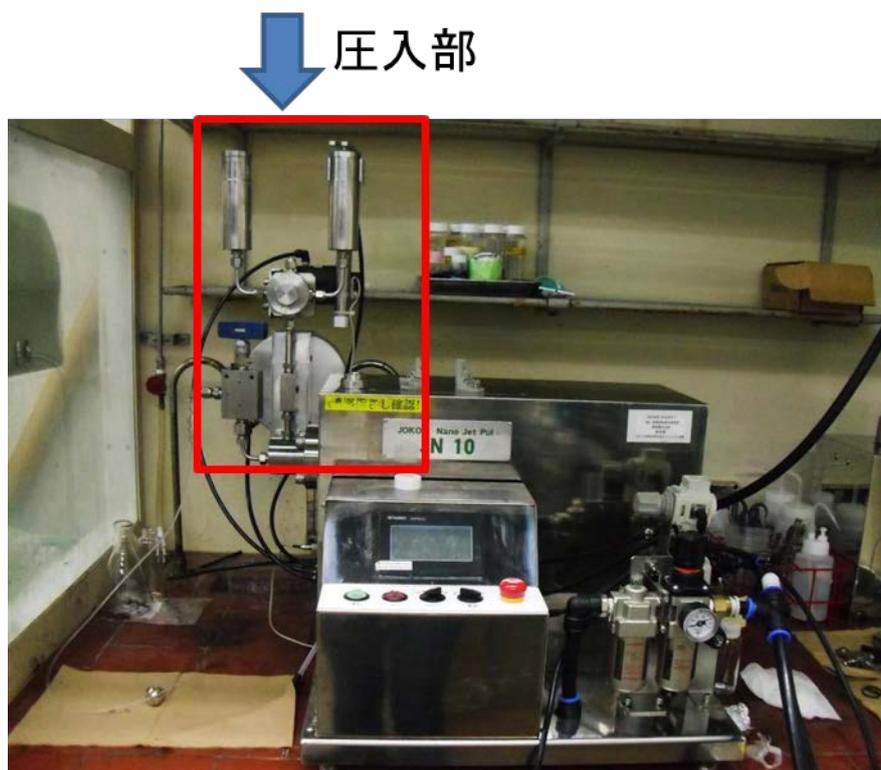


図 2. 3. 1. 2-57 圧入部を付属した状態でのジェットミル

ジェットミルを用いて作製したエポキシ・CNT中のCNT構造を図2.3.1.2-58に示す。

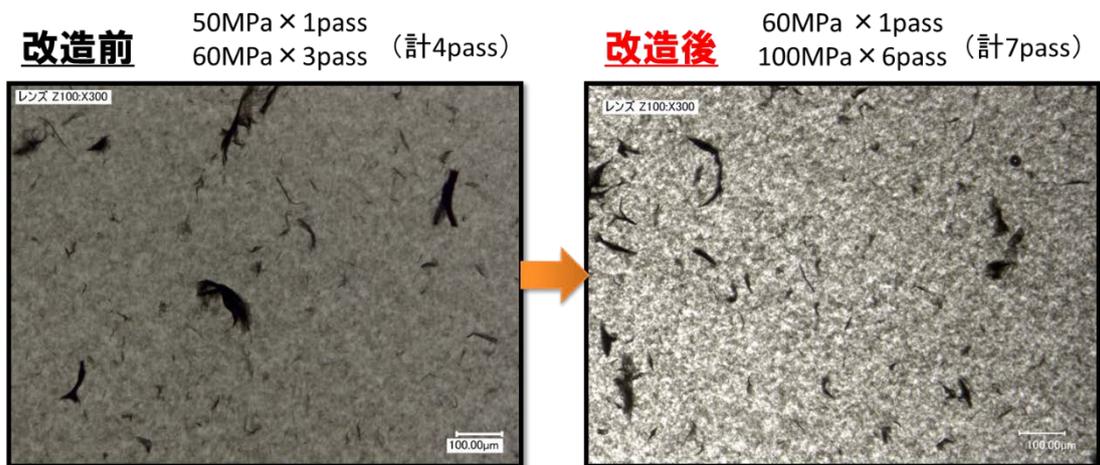


図 2.3.1.2-58 ジェットミル改善前と改善後のCNT分散状態

改造後の試料中のCNTは、改造前に比べ、CNTがよく分散していることが確認される。

次に、導電率測定の写真を示す。プリプレグには銀ペーストを塗布し、抵抗測定における接触抵抗を低減させ、正確な測定が可能にする(図2.3.1.2-59)。

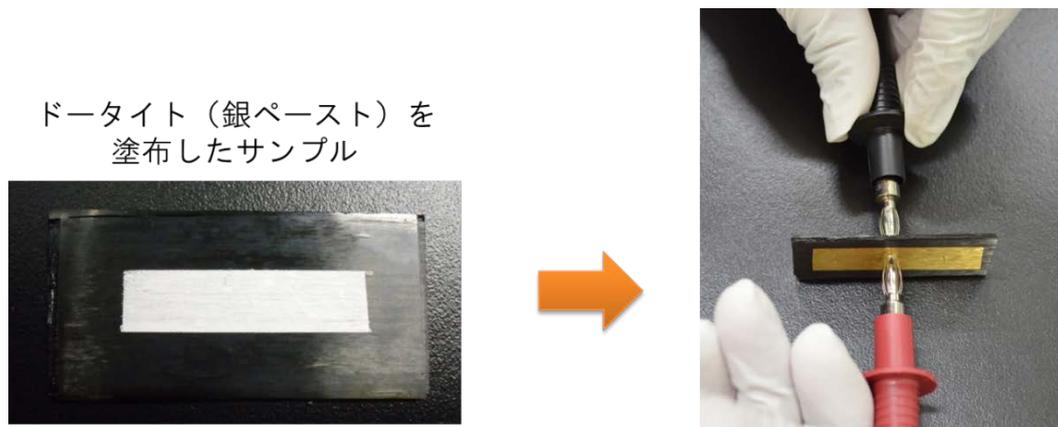


図 2.3.1.2-59 炭素繊維複合材料の導電率測定

サンプル: 8ply (CNT分散エポキシ 7 layer)

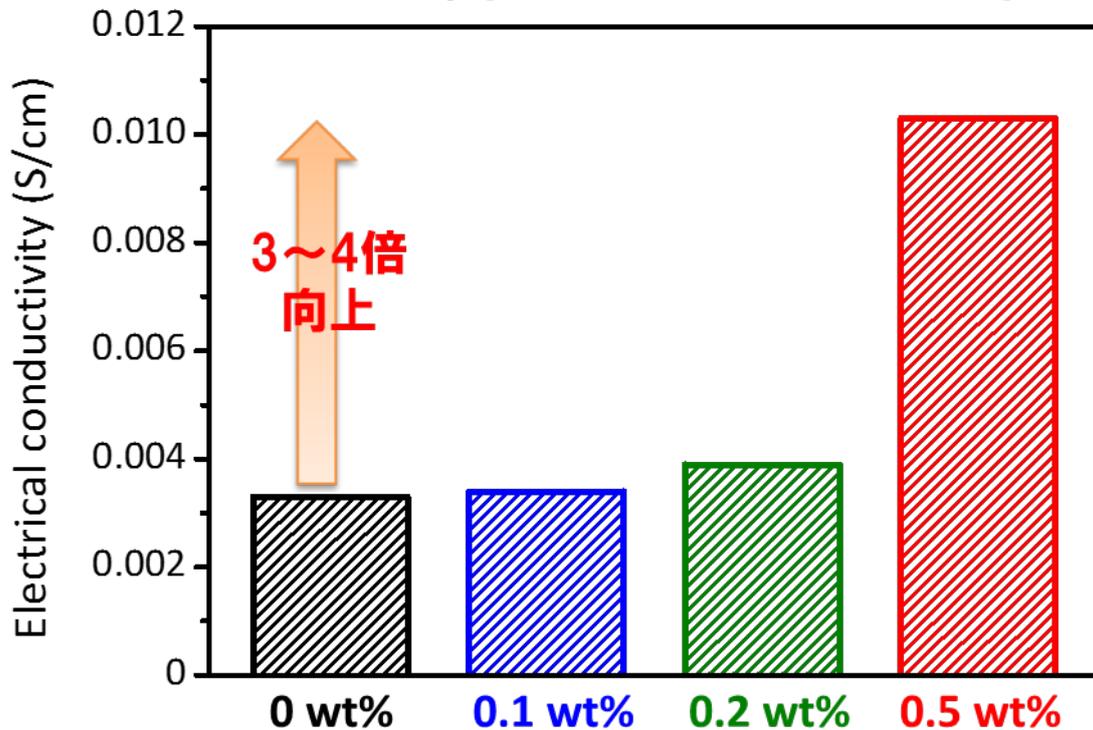


図 2.3.1.2-60 エポキシ部に対するSG-SWCNT添加量と導電率

SG-SWCNTをエポキシ部に対して0.5wt%添加することによって導電率は4倍程度向上する事が出来、さらに雷対策に必要とされる0.01S/cmを達成することに成功した(図2.3.1.2-60)。本研究は、東レにおける助成事業に展開している。

3) 成果のまとめと今後の展開

(ア) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

以下に示す、各目標はすべて達成された。

「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

(1) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

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

- ・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。

: 達成

- ・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。

: 達成

・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。

：達成

・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。

：達成

(まとめ)

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。

(今後の展開)

今後は本項目で得られた成果を用いて実用化を図るため、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」研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」および研究開発項目②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」において継続して研究を進めていく。本研究プロジェクトにおいて、基本的なSGCNTの物性および実用化に値する物性の解明が進んだ。これを実用化に繋げるためには、SGCNTを用いた複合材料の量産化を図り、真に実用化が可能な材料としての検討を進めていく。

また、試料提供先などについては、後継プロジェクトの中でフォローアップすることによって継続的にサポートを行い、企業における実用化を促進していく予定である。

2. 3. 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. 1 「金属中に分散する技術の開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、大阪府立産業技術総合研究所、北海道大学と共同で開発を進め、これまでに次の成果が得られている。

- (1) 高結晶性を有するCNT改質技術の開発
- (2) ネットワーク構造を有するCNT分散・配向技術の開発
- (3) 高熱伝導性を有する複合化技術の開発
- (4) 工業化基盤技術の開発

2) 研究開発成果

単層カーボンナノチューブ（CNT）は高い熱伝導特性を有すると言われており、パワー半導体の冷却用や熱交換器等に使用する部材の高熱伝導化への応用が期待されている。本研究テーマにおいては、北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所と共同で、スーパージグロス法で合成される単層カーボンナノチューブ（以下、SGCNT）およびその他カーボンフィラー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した。材料創生の手段は、粉末冶金法を用いた。すなわち改質・分散・配向等の前処理を行ったSGCNT等のカーボンフィラーとマトリックスとなる金属粉末からなる原料を、焼結により複合化し、後加工を行うことで評価サンプルの試作を行った。焼結に用いる装置は、パルス状大電流によるジュール発熱を利用した加熱を特徴とする放電プラズマ焼結装置（Spark Plasma Sintering, 以下SPS）を主として用いた。得られた試料は、熱伝導率等の測定により評価を行った。更にユーザーへサンプル提供を行い、評価結果等をフィードバックすることで、用途開発を促進した。以下に研究開発成果を述べる。

(1) 高結晶性を有するCNT改質技術の開発

高熱伝導複合材に使用する高熱伝導フィラーの構成について、メインフィラーとして直径が数 μm とCNTに比べ太い気相成長炭素繊維（以下、VGCF）等を用い、そのメインフィラーに熱的なネットワークを作る補助フィラーとして、高純度、長尺、微細なSGCNTを用い、これを全体の基本フィラー構成とした。使用するSGCNTの改質処理について以下に報告を行う。

SGCNTは、不純物が極端に少なく、超長尺であり、熱特性に対しては非常に有効であるものの、As-Grownの状態では欠陥が多いと言われている。SGCNTの欠陥は、熱特性に対して不利であると考えられ、SGCNTの改質技術の検討を行った。改質条件の探索に関しては、改質装置、改質温度等の最適化検討を行い、その効果の確認、評

価は、ラマン分光分析装置による結晶性評価、比表面積測定装置による比表面積測定、電子顕微鏡やマイクロスコープによる観察、および複合材としたときの熱伝導率測定装置による熱物性測定等により行った。改質装置について、SPSとHIP（Hot Isostatic Pressing；熱間等方加圧）装置による改質効果を比較評価した。その結果、SPSはHIPに比べ低温で処理が可能であり、且つ改質効果が高いことを確認することができ、改質装置はSPSが適するとの結論を得るに至った。これは、輻射加熱のみの改質処理に比べ、SPSの原理であるパルス状大電流およびそれにより発生するジュール熱がCNTの改質に効果を与えた為と考えられる。

実験に使用した代表的なSPS装置の外観を図2.3.2.1-1に、試験におけるチャンバー内部の構成模式図を図2.3.2.1-2に示す。SPSでの改質試験には、グラファイト製型を用い、加圧による影響を避ける為に、スペーサーを配置して改質空間を確保した。改質空間にCNTを充填し、改質試験を行った。改質温度は850℃から1800℃まで実施し、赤外線温度計により型外径部を測温することで改質温度の制御を行った。CNTは、大気雰囲気では800℃程度で消失することが知られており、試験雰囲気は真空雰囲気とした。充填したCNTが均質に改質されることを狙い、改質温度で1時間の保持を行った。図2.3.2.1-3にSGCNTの外観を示す。図はおよそ1gのSGCNTであるが、非常に嵩が大きく、1バッチ当たりのCNT処理量は数g程度である。

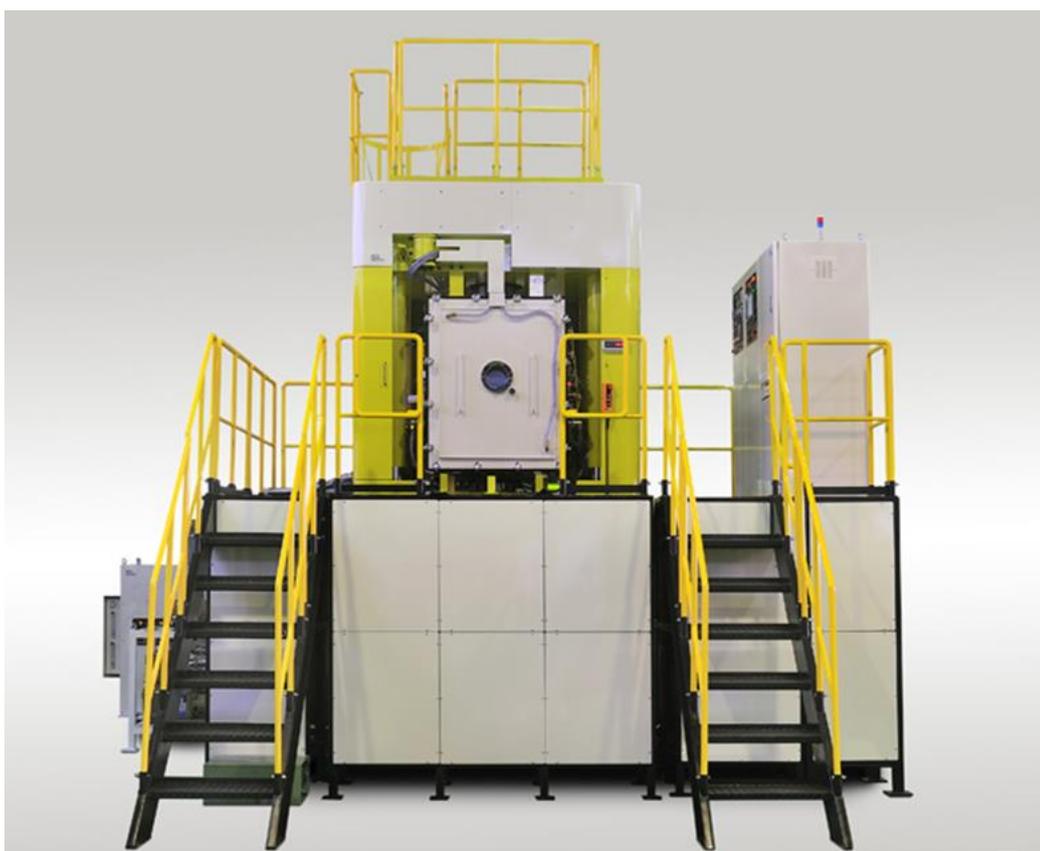


図 2.3.2.1-1 放電プラズマ焼結装置（SPS）外観

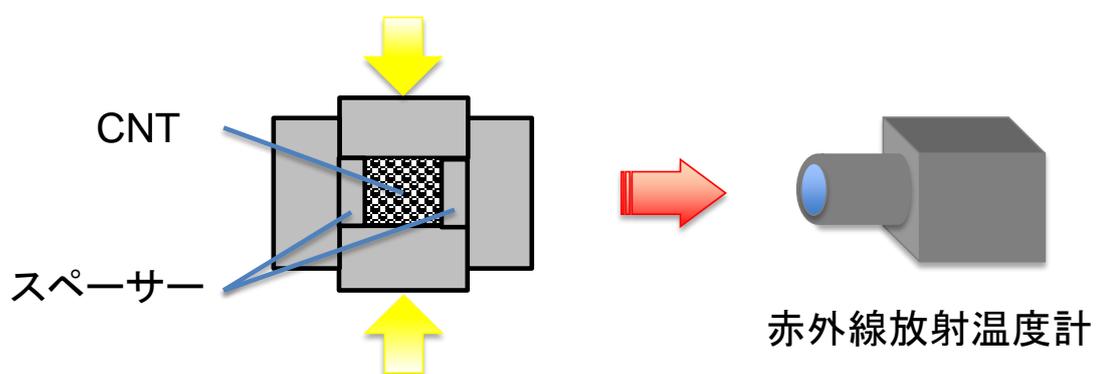


図2.3.2.1-2 改質試験模式図



図2.3.2.1-3 SGCNT外観 (約1g)

SPSによる改質処理前後でのCNTのG/D比を解析した結果、図2.3.2.1-4に示すように、SGCNTの結晶性は、SPSによる改質処理時の温度に依存していることが分かった。このことは、SGCNTを用いた高熱伝導性材料の特性、特に、熱伝導特性の品質安定化に向けて、重要であることが判明した。図2.3.2.1-4に示す通り、SGCNTのG/D比は、1250°C近傍で最も高くなり、未処理の約2倍で平均値で5以上となった。しかし、1500°Cを超えると低下傾向を示した。これは、1250°Cまでと1500°C以上の領域では異なった現象が生じていることが考えられる。なお、比較評価として試作調査した多層CNTのG/D比は、全般的にSGCNTと比較して低いものの、改質処理温度と共に、僅かに高くなる傾向を示した。

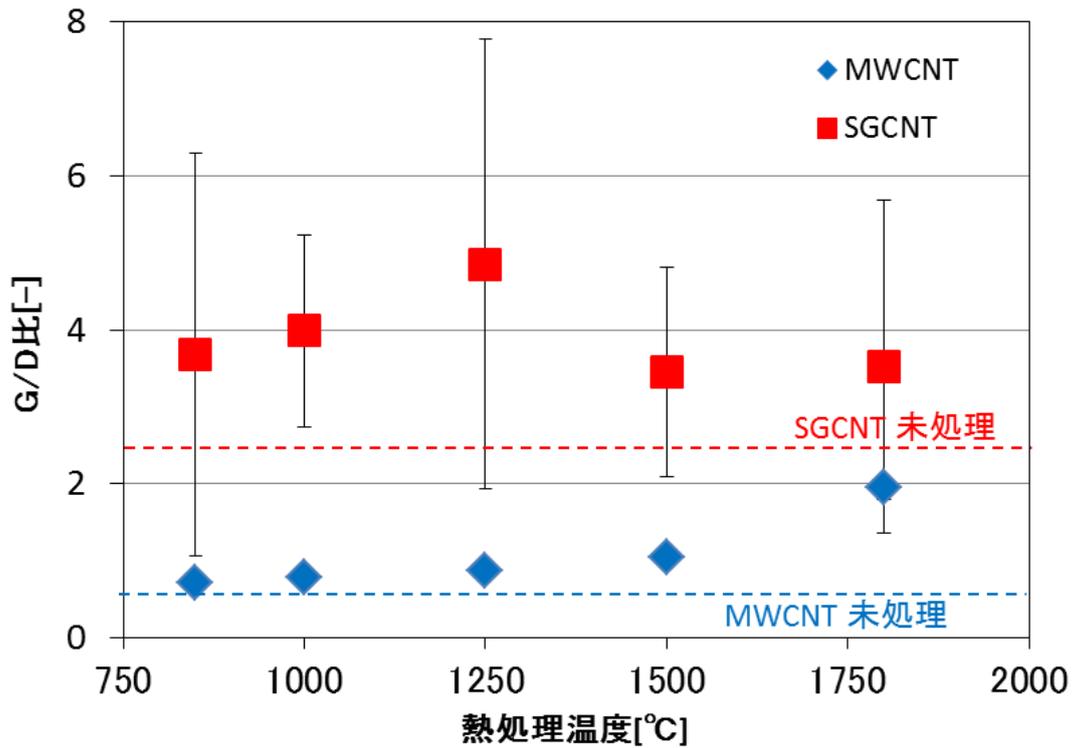
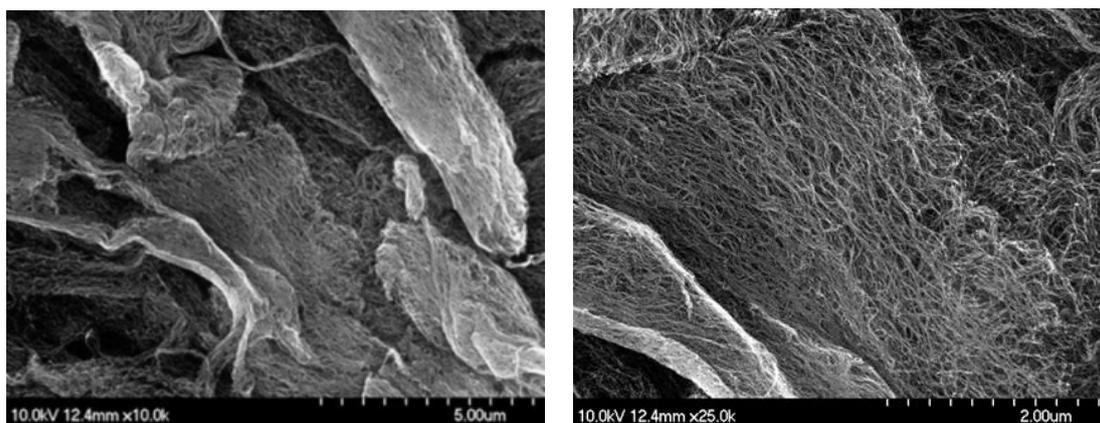
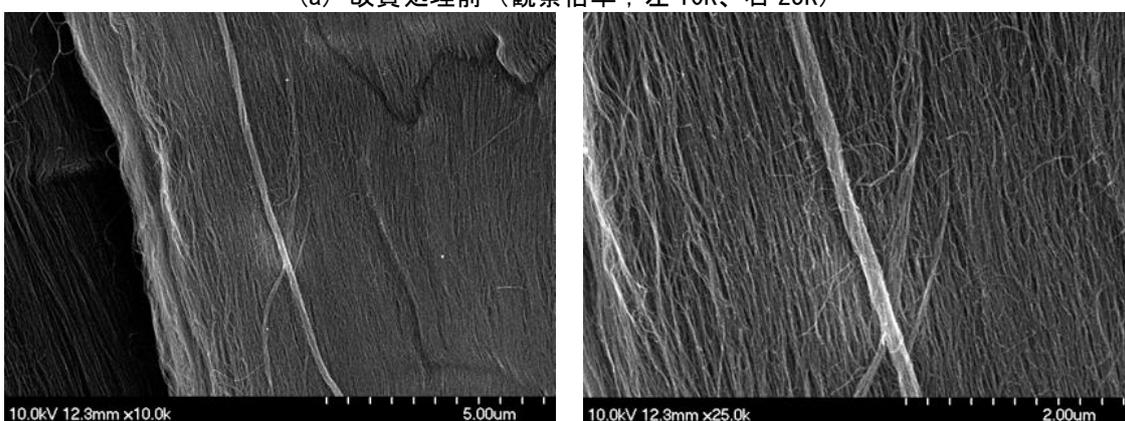


図 2.3.2.1-4 改質処理温度と G/D 比

改質処理したSGCNTをFE-SEMで観察した。図2.3.2.1-5に示すように、1000°C以上では、温度が上がるほど、直線性が増す傾向にあることを確認した。これは改質処理により、SGCNTの欠陥が減少し、それにより直線性が増加するものと考えられ、材料の熱伝導特性の向上には有利に作用すると考えられる。それぞれのCNTを超音波分散装置により簡易分散し、改質処理の有無による違いをSEMで観察したところ、図2.3.2.1-6の結果に示すように、太いバンドル状CNTが減少している傾向があり、改質処理によりCNTの分散性が向上したことが確認された。更に図2.3.2.1-7にそれぞれのCNTを分散させた後のTEM写真を示す。SEM観察と同様に、CNTの直線性が増し、太いバンドル状CNTが減少しており、CNTの分散性に変化が表れていることが確認された。



(a) 改質処理前（観察倍率；左 10K、右 25K）



(b) 改質処理後（観察倍率；左 10K、右 25K）

図 2.3.2.1-5 改質処理前後でのSGCNTのFE-SEM観察

(a) 改質処理前

(b) 改質処理後

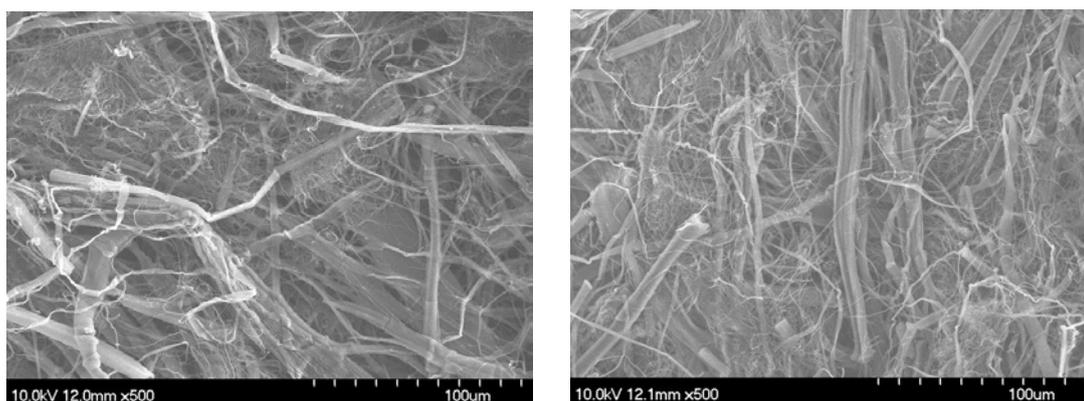
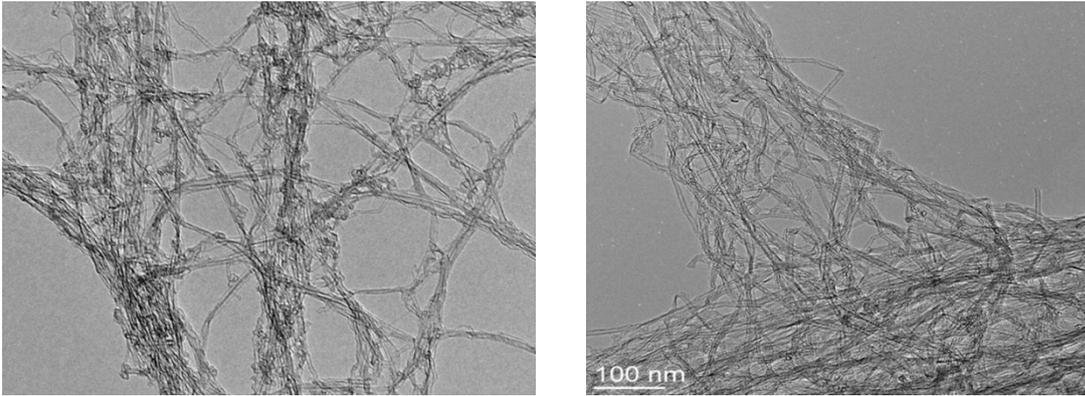


図 2.3.2.1-6 改質処理前後によるCNT簡易分散試験後SEM写真



(a) 改質処理前 (b) 改質処理後

図 2.3.2.1-7 改質処理前後によるCNTのTEM観察

また、改質処理の温度毎に、SGCNTの比表面積の変化を測定した。その結果を図2.3.2.1-8に示す。1500°Cで比表面積がもとの約半分まで減少することを確認した。改質処理したSGCNTを分散した場合には、熱処理前よりも分散性が向上した。このことは、熱処理によるCNTの高結晶化等により比表面積が変化するためと推定され、得られる複合材料の熱特性に影響を与えることが考えられる。

以上のG/D比測定結果、SEM、FE-SEMおよびTEM観察等により、SPSによるCNTの改質処理は有効であると考えられ、その改質温度は、1250°Cが最適であると判断し、この値をCNTの改質温度として設定した。

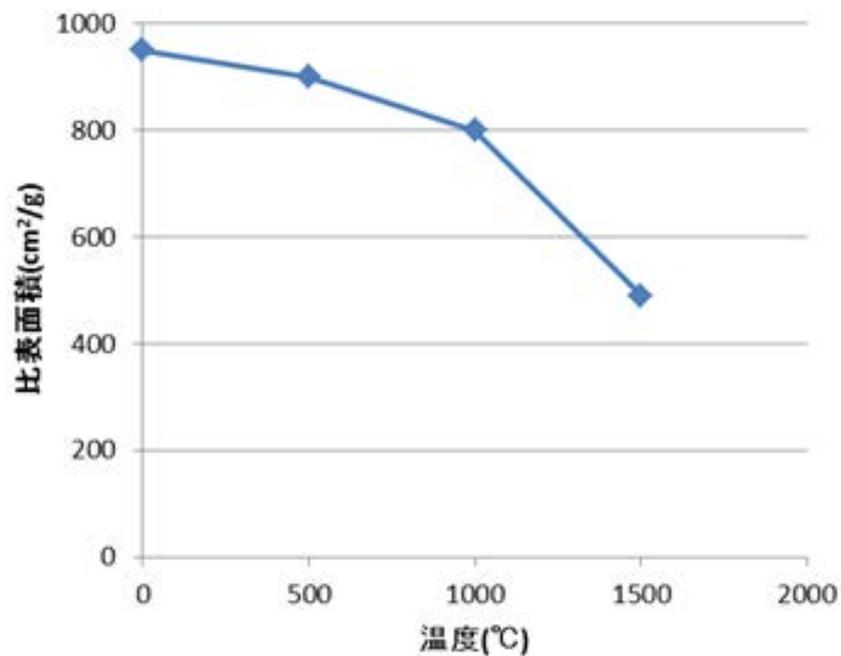


図 2.3.2.1-8 改質温度と比表面積

これらの結果から、(3)にて述べる複合化技術を用いて、SGCNTの改質処理と得られる高熱伝導性材料の熱伝導特性の関係を調査した。CNTの改質による熱物性への影響を、30%VGCFと1%SGCNTのフィラーとアルミニウムを複合化した試料について調査した結果、改質処理したSGCNTを用いた試料では、従来の手法に比べ10%程度高い熱特性を確認することが出来た。以上により、高熱伝導性材料に添加するSGCNTに対しては、適切な装置、雰囲気、温度による改質処理が有効であることを確認することが出来た。但し、改質温度は1000℃以上の高温の為に連続運転時にはSPS装置の耐久性に問題が出てくること、更にCNTの嵩が大きく、1バッチ当たりのCNT処理量が限られることから、工業的に大量のCNT改質処理を行う場合には、SPSより高能率で、且つ可能な限り連続処理ができる手法・装置の検討が必要であることを確認することができた。

(2) ネットワーク構造を有するCNT分散・配向技術の開発

SGCNTおよびカーボンフィラーの分散は、その特性上、分散剤、バインダーと溶媒による分散液を用いた湿式分散が必要である。また複合化前での原料取り扱いの関係上、粉末状態よりもバインダーを用いたシート状原料の方が安全性が高く、且つ製作能率が高い。バインダー等の選定にあっては、特にアルミニウムをマトリックスとする場合、その融点が660℃と銅や鉄等の他の金属材料に比べ低温であることに留意する必要がある。また焼結は500℃から600℃の温度領域で実施するが、焼結過程では400℃を超えるあたりから焼結が急速に進行し、500℃迄には緻密化がほぼ完了する。本開発材に使用するバインダーに必要な特性は、CNTの分散性に加え、緻密化温度域までに分解し、且つ熱特性に影響を与える残渣が少ないことが重要なポイントとなる。その特性を満足するバインダー選定のため、ポリビニル系、セルロース系等、様々なバインダーを評価した結果、分散性が良好で、且つ焼結時の緻密化前に分解し、残渣が少ないバインダーとして、セルロース系のバインダーの選定を行うことができた。

SGCNT分散状態については、開発当初は分散を可能な限り完全に行い、CNTが孤立分散した状態を目標として開発を進めたが、当チームでの考察に加え他チームの成果を検討した結果、当初目標とした分散状態は「過分散」であり、CNTがある程度バンドルしてCNT間が繋がりにネットワーク化した「半分散」状態が熱伝導特性に対して最適な状態であることが判明した。目標とする分散状態を得るために、CNT分散装置を導入し、評価を行った。CNT分散装置は吉田機械興業ナノヴェイタであり、図2.3.2.1-9に外観を示す。本装置は湿式の処理装置であり、分散剤・溶媒とCNTの混合物を高圧のプランジャポンプにてノズル部に送り込み、ノズル通過時に発生する高速せん断力によって瞬時に処理が行われ、そのせん断力のコントロールにより、試料が均一かつダメージレスで分散処理が可能な装置である。本装置を用いて、CNT他カーボンフィラーの分散を行い、その分散特性の評価を行った。CNTの分散性評価は、CNTを分散させた塗膜を製作し、

その電気抵抗を測定することで行った。図2.3.2.1-10に試作したCNT分散体塗膜の代表例を示す。CNT分散評価においては、CNT分散体塗膜の電気抵抗を測定して抵抗値が最低になるポイント、つまりCNTのネットワーク化が最適になる条件を調査した。図2.3.2.1-11に、CNT分散条件とCNT分散塗膜の表面抵抗率のデータを示す。図から明らかのように、湿式せん断方式による分散においては、低圧力で行う方が抵抗率は低くなる傾向があり、且つ回数は適切な回数が存在することが明らかとなった。なお、従来は、高圧力で少回数の分散条件で実施していたが、電気抵抗率が高いことから、CNTが過分散状態であることが考えられる。この原因としては、CNTに過大な力が加わり切断・破壊されることで過分散となり、十分なネットワーク構造が出来ていないことが考えられる。以上により、高純度で超長尺なSGCNTの特性を十分発揮させる分散条件を見出すことができた。

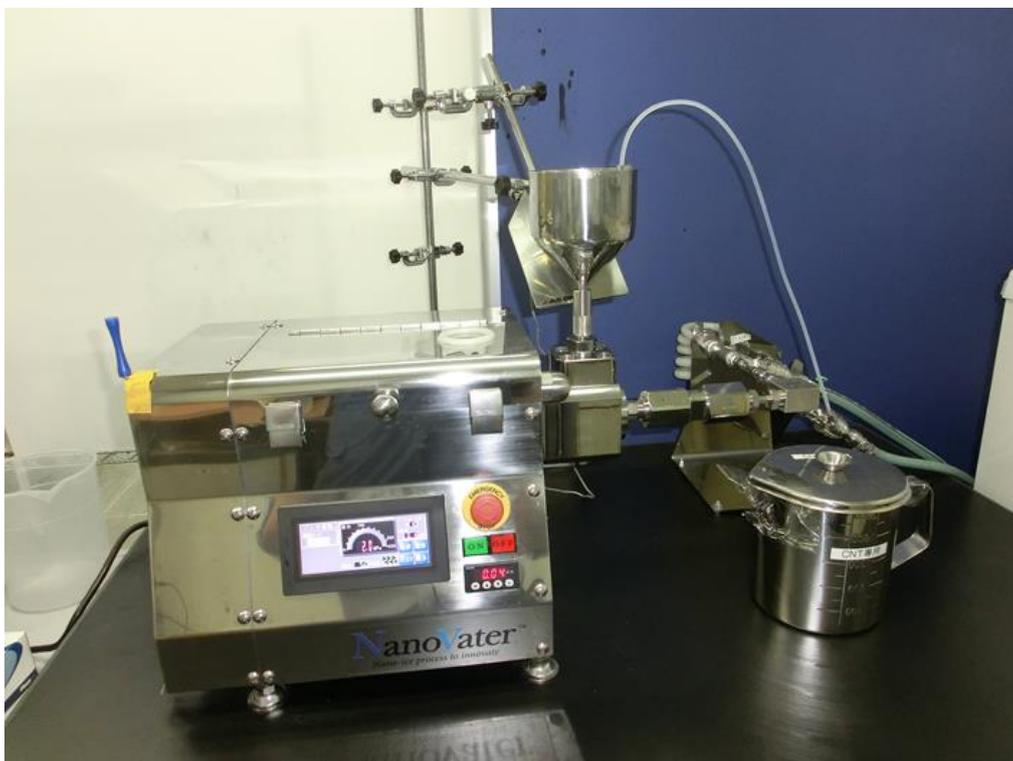


図2.3.2.1-9 CNT分散装置



図2.3.2.1-10 CNT分散体塗膜

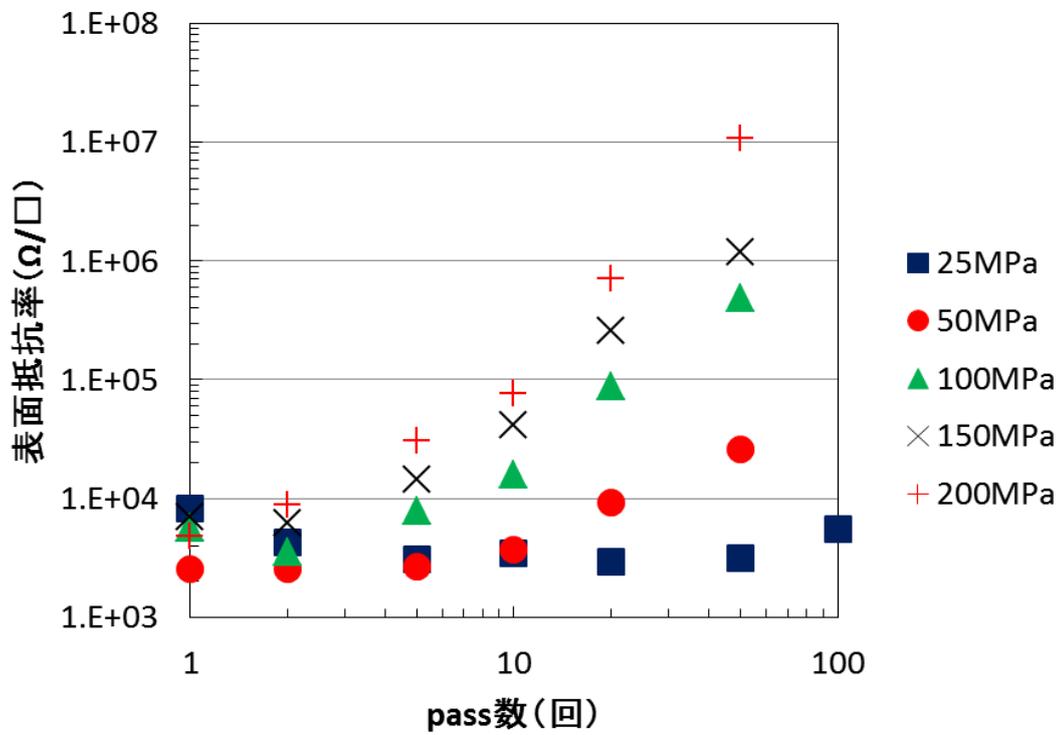


図2.3.2.1-11 CNT分散条件とCNT分散体塗膜の表面抵抗率

得られたSGCNT分散体と、適度に分散したメインフィラーとアルミニウム粉末を混合し、メインフィラーとSGCNTがネットワークを構成した原料シートを開発・製作した。この原料シートは、フィラーの配向性、品質安定性等に優れており、実用化時の有効な製作手法であると考えられる。代表的な原料シートの外観を図2.3.2.1-12に示す。図の原料シートは、複数の原料シートを作成し、それを焼結形状である直径100mmにカットした後、焼結後に必要な厚さとなるよう必要な枚数の原料シートを重ね合わせたものである。今後の実用化の際には、このシート化手法を基に自動化・大型化を図る目途を得るに至った。

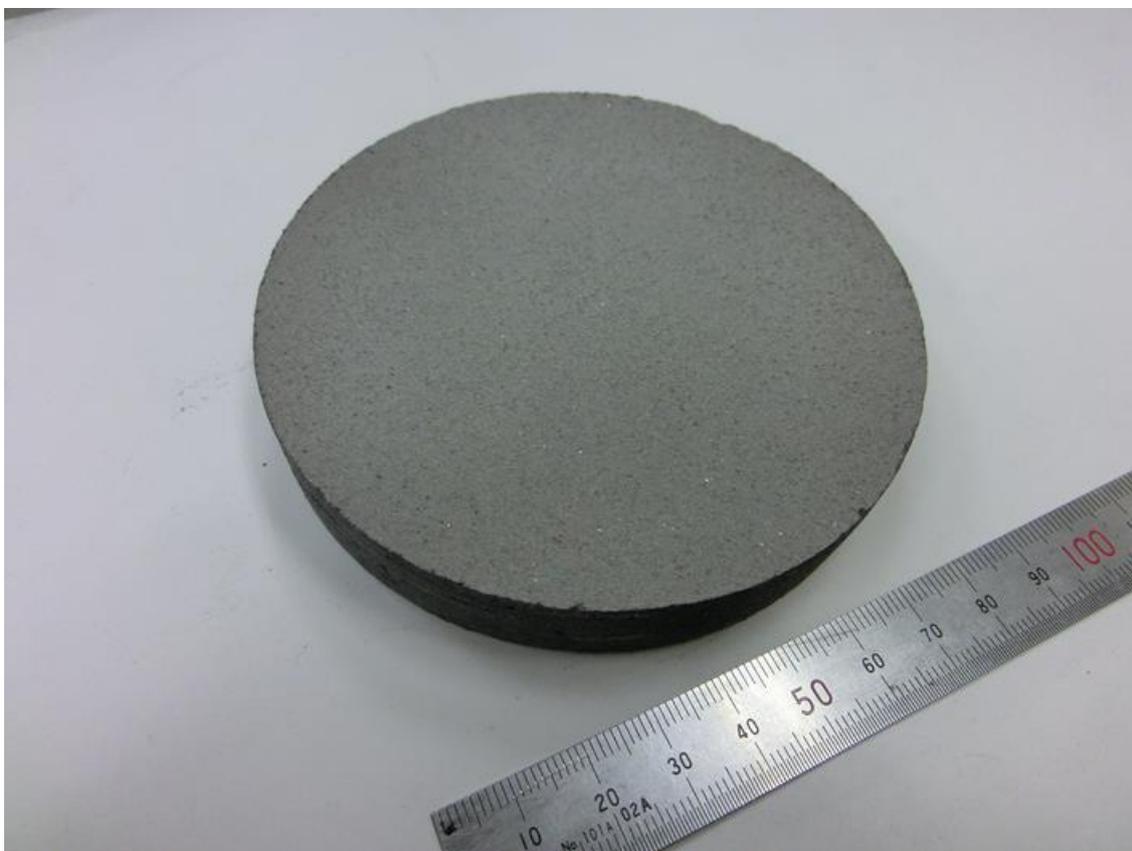


図2.3.2.1-12 原料シート外観

(3) 高熱伝導性を有する複合化技術の開発

複合化工程については、放電プラズマ焼結装置 (Spark Plasma Sintering; SPS) を用いて試作開発を実施した。SPSは、パルス状大電流を用いた焼結装置であり、アルミニウム等の酸化被膜が強固で難焼結材料に対しても、界面生成物の発生が無く、高密度で高性能な材料創生が可能な優れた装置であると言われており、試作および実用化実証の主たる試験装置として選定した。

使用した装置の外観を図2.3.2.1-13(a)および図2.3.2.1-13(b)に示す。図2.3.2.1-13(a)は大阪府立産業技術総合研究所所有の小型SPS装置であり、直径10mmから直径35mm程度までの小型試験片の焼結に使用する。図2.3.2.1-13(b)は大型SPS装置の代表であり、直径350mm、A4サイズ等の大型試験片に使用する。装置構成の概略図を図2.3.2.1-14に示す。本装置は、縦一軸の加圧機構を有するSPS焼結本体と水冷却部内蔵の特殊通電機構、水冷真空チャンバー、真空・大気・アルゴンガス雰囲気制御機構、真空排気装置、特殊DCパルス電源、冷却水制御ユニット、位置計測機構、変位量・変化率計測装置、温度計測装置、加圧力表示装置および各種インターロック安全装置とこれらを集中制御する操作制御盤などにより構成される。従来タイプの通電ホットプレス法では、商用の直流または交流電源を利用しており、この焼結法では通電により発生するジュール熱と加圧による材料の塑性流動が焼結を促進する主な要素として働いている。なお、高周波電流による誘導加熱形もあるが焼結促進要素は同じである。これに対しSPS焼結法は、特殊電源制御装置を用いて発生させたON-OFF直流パルス電圧を圧粉体試料に印加し、前述の焼結促進の要素の他にパルス通電初期の粉体間で発生する火花放電現象による自己発熱作用を焼結に有効活用できるよう設計された通電焼結法である。このパルス電圧の印加により圧粉体試料中には、放電プラズマの発生による浄化作用、放電衝撃圧力の発生による局所的応力発生、ジュール熱による局所的高温発生、電界作用によるイオンの高速移動、パルス電圧の発生、熱拡散による高温発生部からの熱移動等の様々な現象が誘起され、従来タイプの通電焼結法では期待できなかったいくつかの有益な効果がもたらされるといわれている。また、粒子間結合を形成しようとする部分に、積極的に高エネルギーのパルスを集中できるように設計されていることが、SPS法の特徴の一つであり、通常に通電焼結法と大きく異なる点である。これにより、SPS法では従来タイプの通電焼結法の場合以上に粉体粒子表面は活性化され易く、従来法に比べ高品位の焼結体が得られると言われている。以上により、CNT複合材の試作には、SPS法が優れると考え、開発計画当初において主たる試験装置として選定した。



図2.3.2.1-13(a) 小型SPS装置外観
(大阪府立産業技術総合研究所保有装置)

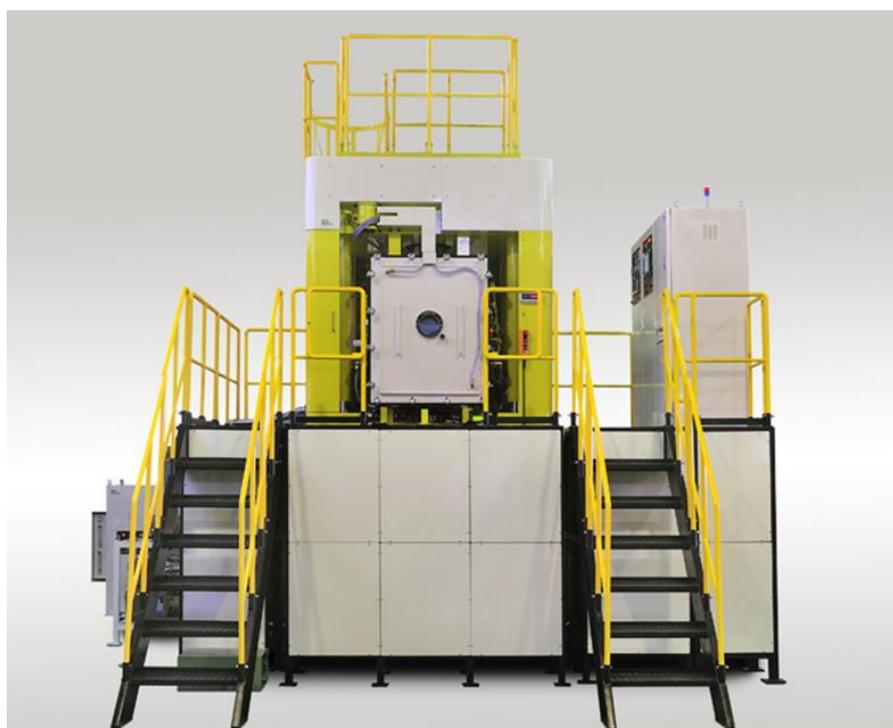


図2.3.2.1-13(b) 大型放電プラズマ焼結装置外観 (代表)

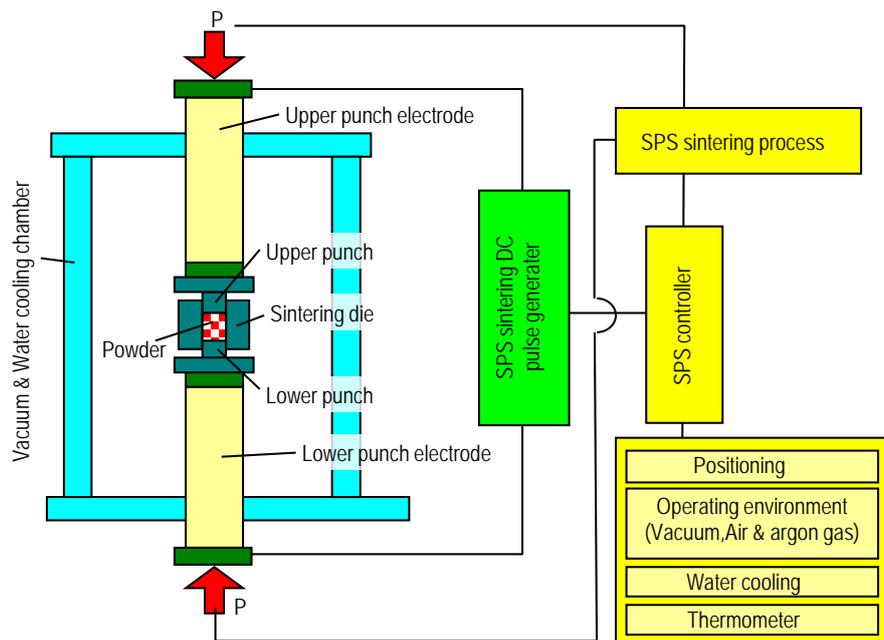


図2.3.2.1-14 放電プラズマ焼結装置（SPS）構成概略図

使用した焼結型の代表例を図2.3.2.1-15に示す。(a)は直径10mm小型サンプル用、(b)は直径35mm小型サンプル用、(c)は66×66mm中型サンプル用、(d)は300×210mm大型サンプル用であり、いずれもグラファイト製である。大型サンプル用焼結型では、焼結時温度の均一性を考慮した構造を採用した。複合化プロセスは、まず原料シートを所定形状に成型して、その原料シートをグラファイト製焼結型に充填し、次に焼結型をSPSチャンバー内部にセットして焼結準備を行う。チャンバー内部の状態を図2.3.2.1-16に示す。焼結はSPSのチャンバー内で行い、焼結雰囲気は不活性ガス、真空等の選択が可能であるが、本試験においては、CNT、マトリックスの残留ガス成分除去、界面活性化、および焼結性を考慮し、真空雰囲気を採用した。ヒートパターン、焼結キープ温度・焼結時間は、マトリックス単体、およびCNT複合材の緻密化と熱物性等特性を考慮した評価試験とその結果により、最適な条件を設定した。アルミニウムマトリックスの場合、焼結温度は530°C～590°Cの間で、各サンプル構成に応じ、適切な条件を設定した。



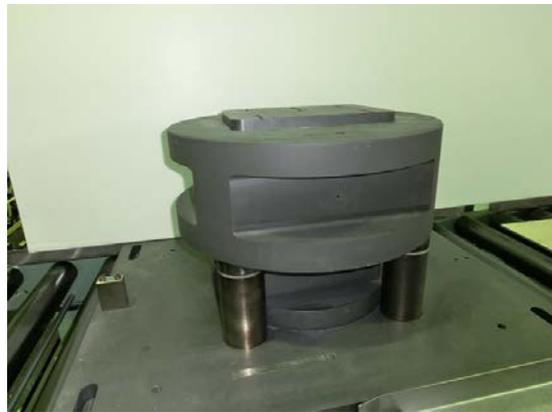
(a) 小型サンプル用 (φ10mm)



(b) 小型サンプル用 (φ35mm)



(c) 中型サンプル用 (66×66)



(d) 大型サンプル用 (300×210)

図2.3.2.1-15 焼結型 (代表)

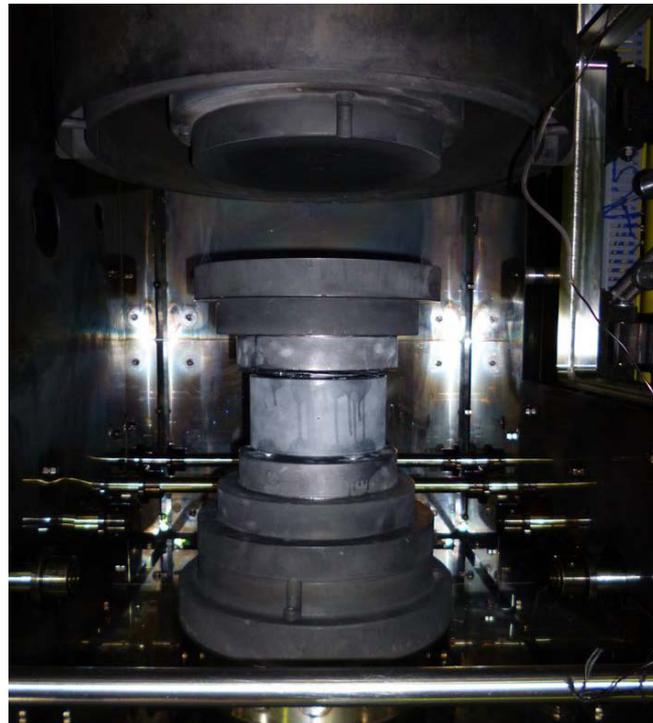


図2.3.2.1-16 チャンバー内部 (代表)

カーボンとアルミニウムの複合化の際、界面でアルミニウムカーバイドの生成が懸念されるが、SPSを用いたサンプルでは、小型、大型の形状に関わらず界面生成物は無く、焼結条件が適すれば良好な緻密度とマイクロ組織を得られることを確認できた。

次に、CNT他カーボンフィラーとアルミニウム原料を用い、放電プラズマ焼結により、複合材を試作した。CNTは単層のSGCNT、および多層CNTを用い、それぞれ予めSPS装置にて改質処理を行った試料を用いた。試作後の複合材から、図2.3.2.1-17に示すように直径10mm、厚さ3mmの試料を切り出し、熱伝導率の測定を行った。作製した試料は熱伝導率測定時における放射率の状態を同一にする為に、黒色スプレーの塗布・乾燥を行った。図2.3.2.1-18に熱伝導率測定装置の外観を示す。測定装置はアルバック理工TC-9000であり、レーザーフラッシュ法により熱物性の測定を行う装置である。レーザーフラッシュ法とは、金属、セラミックス、ガラス、カーボン、プラスチックなど固体材料の熱的特性を精度良く測定する手法であり、試料の表面にレーザー光を瞬間的（フラッシュ状）に照射して加熱し、一定距離離れた場所（レーザー照射の裏面）での温度変化を赤外線センサーで検出し熱拡散率の測定を行う。熱拡散率の解析は、ハーフタイム法と呼ばれる手法で行い、これに別に測定した密度と比熱容量の各測定値から熱伝導率への換算を行った。密度はアルキメデス法により測定を行った。



図 2.3.2.1-17 熱伝導率測定サンプル



図 2.3.2.1-18 熱伝導率測定装置外観

CNTの改質温度と試作した複合材の熱伝導率の関係を図2.3.2.1-19示す。SGCNTを用いた場合と、多層CNTを用いた場合とを比較すると、SGCNTの優位性が明らかである。すでに最高で840W/mK、安定的には750~800W/mKの熱伝導率が得られている。なおこれまでの研究成果により、僅かなSGCNTの添加が、熱伝導特性の向上に寄与することが判明しており、ここでは、VGCF含有率を60%、添加するSGCNT含有率を0.5%として最適分散した。なお、VGCF含有率60%では620W/mKである。放電プラズマ装置を用いた熱処理温度と熱伝導特性の関係は、1250°Cで最も高くなり、G/D比と同様の傾向を示した。

なお、熱伝導率は、中間目標として特定方向に900W/mK（その他方向は~200W/mK）としていたが、ユーザーからの情報収集の結果、熱伝導率は面内等方性を有する方がニーズは高いことを把握したため、熱伝導率は面内方向等方で500W/mK以上へ方針を変更した。熱源あるいは熱源素子の温度低減は、ヒートシンクの形状や、熱源の大きさや位置、あるいは冷却空気等の流れにも依存するので、設計（ニーズ）によっては、面内方向等方で500W/mK相当は、特定方向1000W/mKと同等であり、特に熱交換器の大型フィンに適用する場合には、むしろ面内等方500W/mKの方が設計のしやすさを含む性能面では有利となることもある。

得られた複合材の熱膨張率の評価を実施した。試験片は5mm×5mm×15mmの試験片を機械加工により切り出し、測定を行った。測定の結果、複合材の面内方向では5~10ppm、その直交方向(焼結時加圧方向)では、7.5~15ppmとなり、最終目標である熱膨張率7.5から15ppmを達成することができた。これにより、パワー半導体等との密着性が保持できることが考えられる。

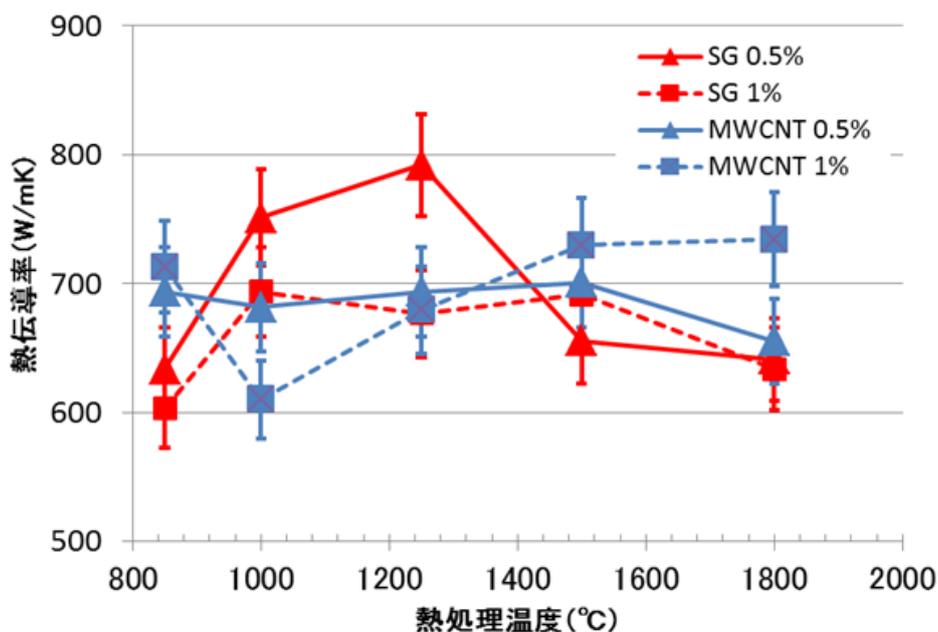
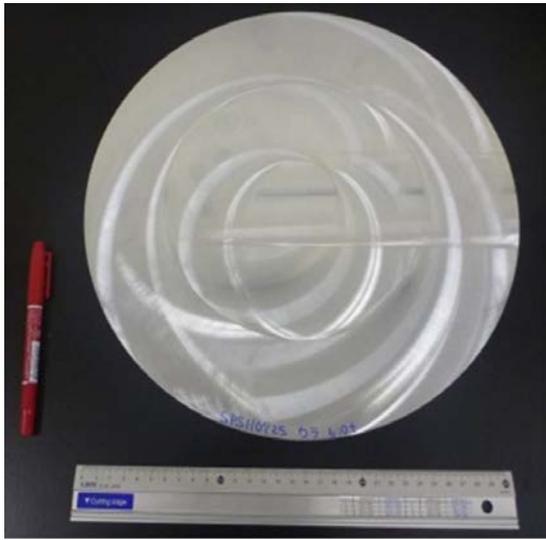
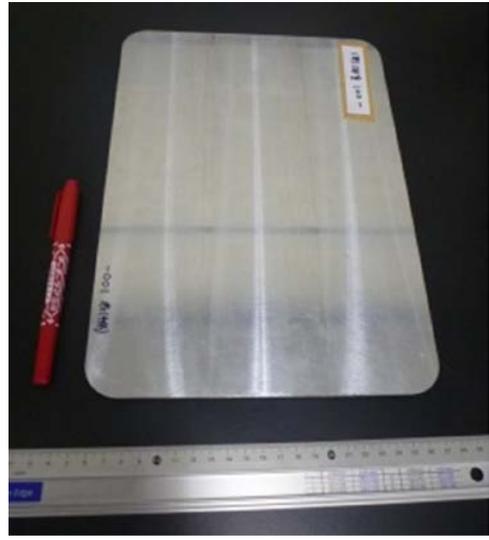


図 2.3.2.1-19 単層および多層CNTの放電プラズマによる熱処理温度と材料の熱伝導特性

複合材の形状については、熱伝導性の高い材料が求められるパワー半導体基板の市場調査の結果、現状、一般的な放熱基板のサイズはA4サイズ(300×200×3tmm)程度を要望する声が多い。そのため、A4サイズが切り出し可能な直径350mmサイズの試料に対する放電プラズマ焼結時の温度制御手法を確立し、高熱伝導性材料を製作することに成功した。つまり、このサイズ全面の温度を均一に保ちつつ、融点直下まで昇温し、アルミニウムを溶融させることなく、温度を保持した。その後、ひずみが入らないよう、全面をほぼ均一な温度に保ちつつ降温し、放電プラズマ焼結する条件を求めた。大電流かつ低電圧で、全体に効率よく熱が伝わるよう、非常にシンプルな焼結型とした。熱電対を焼結型側面および上面に計5箇所配置し、放電プラズマ電極板に2カ所以上配置し、制御手法を最適化して試作試験を行った。試作サンプルの代表を図2.3.2.1-20に示す。本サンプルは、カーボン-アルミニウムから成る高熱伝導材層の焼結と、その板厚方向両面のアルミニウム板の拡散接合を同時に行ったサンプルである。試作したサンプルは、焼結後に表面粗度を整えるために、機械加工を行った。機械加工後の表面粗度はRa1.6a程度を目標とした。



(a) 直径 350mm 円盤状



(b) A4サイズ

図 2.3.2.1-20 サンプル外観

試作した高熱伝導性材料とアルミニウム板の熱伝導特性比較試験を実施した。図 2.3.2.1-21に示すように、試験方法は各サンプル円板の下部にヒーターを張り付けて、そのヒーターを直流安定化電源装置を用いて加熱した。ヒーターと試作材の間には、サーマルグリースを塗布して試作材にヒーターを張り付けた。図2.3.2.1-22に示すように、円板の表面に、液晶感熱シートを張り付けて、温度の伝わり方を可視化した。その結果、このサイズの全面において、熱伝導特性の差異を明確化することができた。図は、加熱開始5分後、10分後、15分後の液晶感熱シートの変化を示している。図から分かるように、試作材はアルミニウム板に比べ、加熱開始から速やかな熱の広がりが確認され、既存アルミニウム材に対し優れた熱特性を有することを確認することができた。

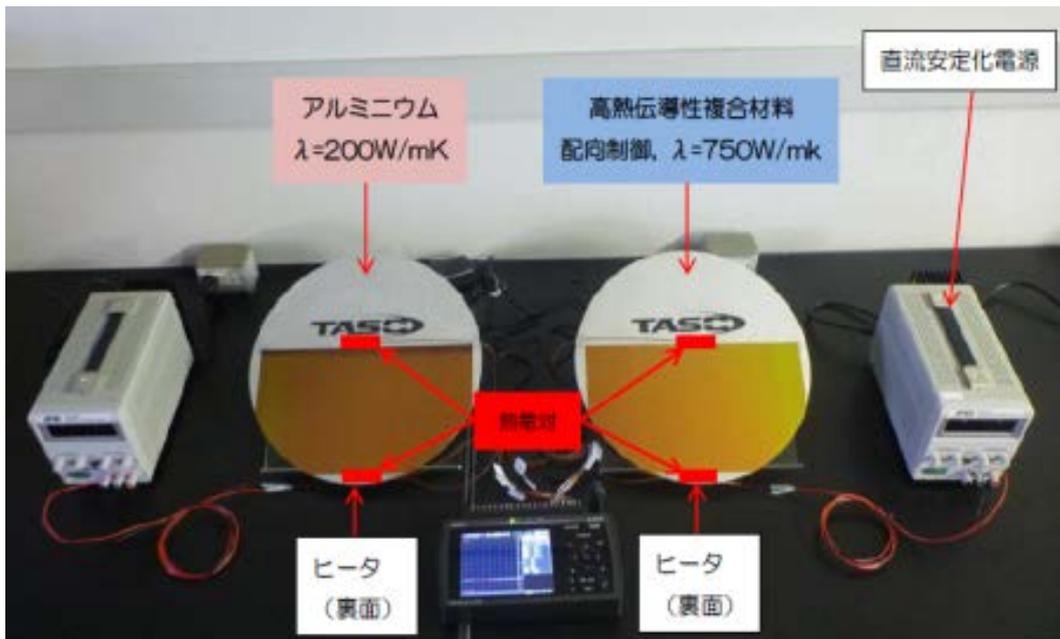


図 2.3.2.1-21 伝熱特性比較試験



* VGCF/CNTを縦方向に配向制御しているため、熱が縦長の楕円状に広がる。

図 2.3.2.1-22 伝熱特性比較試験の結果

ただし、本装置による研究開発過程で幾つかの課題も把握できた。SPS焼結はグラフィット製の焼結型を用いたバッチ処理であり、予想以上に型準備や原料のセッティングに時間がかかること、またA4サイズ程度の大型サンプルへの適用時には1バッチ当たりの処理数が通常1個と少ないこと、且つ試料全体で均一な温度分布を達成するためには緩やかな昇温パターンの設定が必要であること、更に焼結型のボリュームが大きい為に冷却に長時間を有すること等である。

複合化工程の能率向上の為に、SPSにおける大型サンプルの同時複数個焼結の適用可否について検討を行った。量産サイズとして想定する $200 \times 300 \times 3\text{mm}$ が収まる直径 350mm が焼結可能な型を準備し、能率向上試験として直径 350mm の円盤を5枚同時の焼結試験を行った結果、原料はアルミニウムおよびアルミニウム板の組合で密度 99.7% と緻密な焼結試作品

を得ることができ、同時焼結枚数は従来の5倍となる目途を得ることができた。しかしながら実用化時には更に10倍以上の能率向上が必要であり、装置仕様の再検討を含めた技術開発が必要であることを明確にできた。

更に大型SPSでの試作においては、従来手動によるプロセス制御が主であり、開発効率が悪い状況であったが、プログラム制御による半自動制御に変更し、研究開発効率向上の目途を得るに至った。但し、焼結品の形状毎にプログラム制御を設定する必要があり、更にノウハウの蓄積が必要である。

また、安定した品質を有する材料の創生の為には、最適な焼結温度と、焼結過程における面内の温度ばらつきを最小限に抑える必要があり、その為にはヒートパターンの最適化が不可欠である。ヒートパターンについては、面内温度のばらつきを最小限にする条件を選定することができたが、そのヒートパターンは長時間を要することを確認できた。今後の実用化においては現状の10倍以上の能率向上が必要であり、その対策案としては、焼結工程をSPSと他装置で分担してリードタイムを短縮する、または同時処理数量が多いHIP装置の適用、更には連続複合化システム等の適用が考えられる。なお、HIPについては、従来アルミニウム粉末の焼結にはその強固な酸化被膜の影響からこれまではSPSが最適であり、単なる輻射加熱と加圧の組合によるHIPでは適用が困難と考えられていたが、別に行った評価では、SPSとほぼ同等の焼結組織を得ることが明らかとなった。更にこのことは、HIP以外にも、これまで強固な酸化被膜の問題から適用困難とされていた、より低コストで生産性の良い複合化手法の可能性を示すものであり、今後、検討が必要である。なお、参考として図2.3.2.1-23に熱間押出加工によるCNT-アルミニウム複合材の試作試験を示す。その結果、CNT複合材の成型は可能であることを確認できおり、これら技術もCNT複合材の製造への適用が可能であると考えられる。

以上により、SPSは優れた焼結性能を有する装置であり、試作開発段階においては有効な手法であったが、市場のコスト低減要求はますます厳しくなっていること、現状プロセスでは予想以上に生産性が低いこと等もあり、実用化への適用は困難であると考えられる。従って実用化時には、複合化装置の組み合わせによるリードタイム短縮、更にはHIP、あるいはその他の代替手法、および更にはバッチ処理では無く連続処理が可能な製作手法の検討を行う必要があることを確認できた。

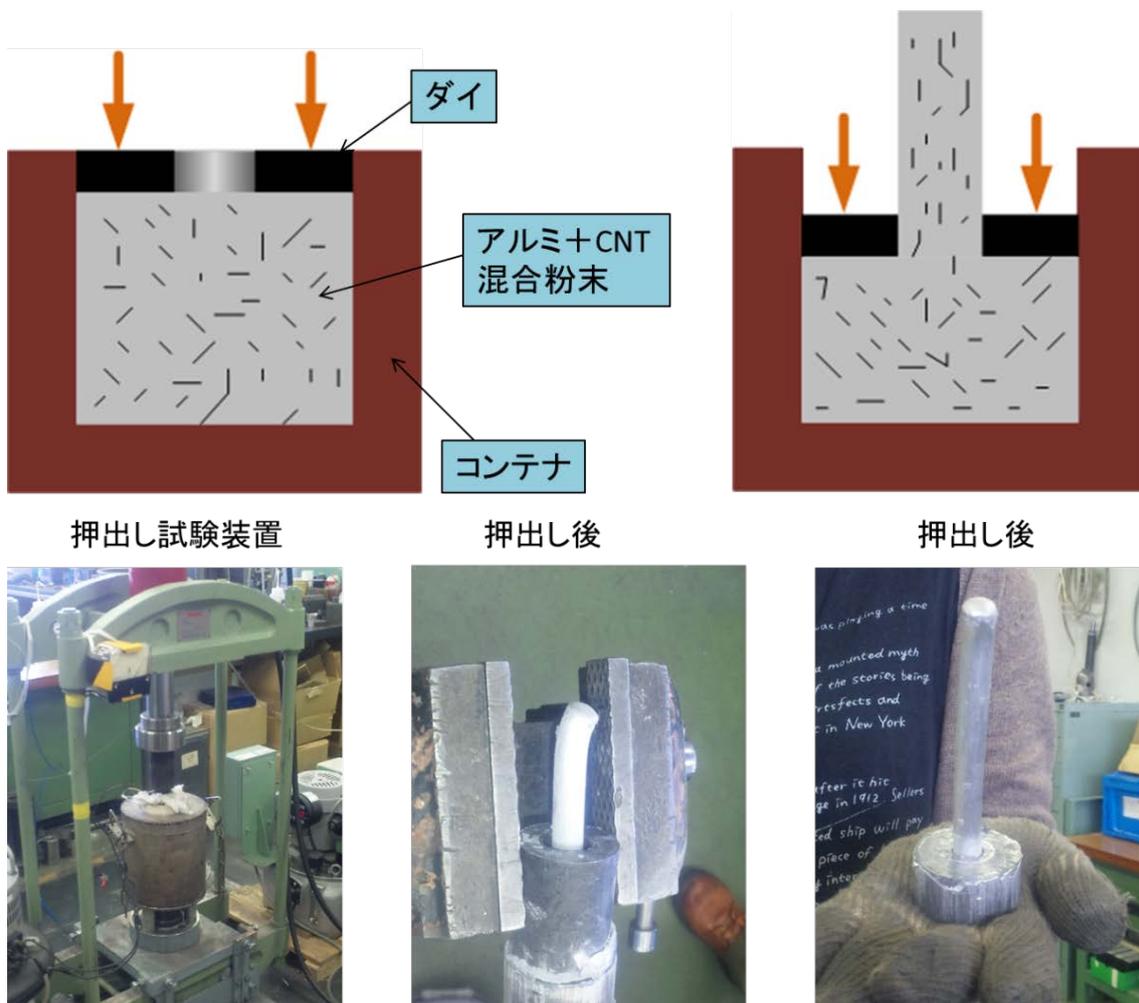


図 2.3.2.1-23 熱間押し試験による複合化試験
(北海道大学にて実施)

(4) 工業化基盤技術の開発

電気自動車や大型コンピュータ・サーバーなど、パワー半導体を多用する機器は、トランジスタの排熱が性能向上のボトルネックとなっている。ヒートシンクの放熱フィンの微細化は、既に、目詰まりや加工限界に達しており、冷却ファンの高出力化が図られたり、スーパーコンピュータなどでは、水冷式の巨大な冷却構造が不可欠となり、機器の大型化やエネルギー消費の増大を招いている。

そのため、アルミニウムや銅よりも高い熱伝導特性を有する材料の要求は非常に強く、単層CNTを金属中に分散した高熱伝導性材料のニーズは高い。高熱伝導性材料を用いた放熱板の応用を検討する電機・自動車メーカーとのコンタクトを開始し、使用条件などの仕様に基づいた熱伝導解析を行った。その代表例を図 2.3.2.1-24 に示す。高熱伝導性材料は放熱性が高く、アルミニウムに比べて低温領域が広がっていることがわかる。熱異方性を生かした設計とした場合、発熱量や発熱部と冷却部の位置関係を考慮し、サンプル提

供先の要求仕様に対する最適な放熱構造を提案した。図 2.3.2.1-25 に熱拡散板内での高熱伝導材の部分配置例の模式図を示す。発熱部で発生した熱を、熱に弱い機器を避け、ヒートシンク等の冷却部への効率的な熱輸送も可能であり、従来はヒートパイプ等にて熱輸送を行っていた製品への展開が可能であると考えられる。ヒートパイプは大きな熱伝導特性を有するものの、その構造上、姿勢や加工性等で設計・製造面での制約が少なくないが、本開発材では、姿勢に関係なく熱輸送が可能であり、且つ孔明加工等の機械加工が可能であり、設計の自由度が高まることが考えられる。

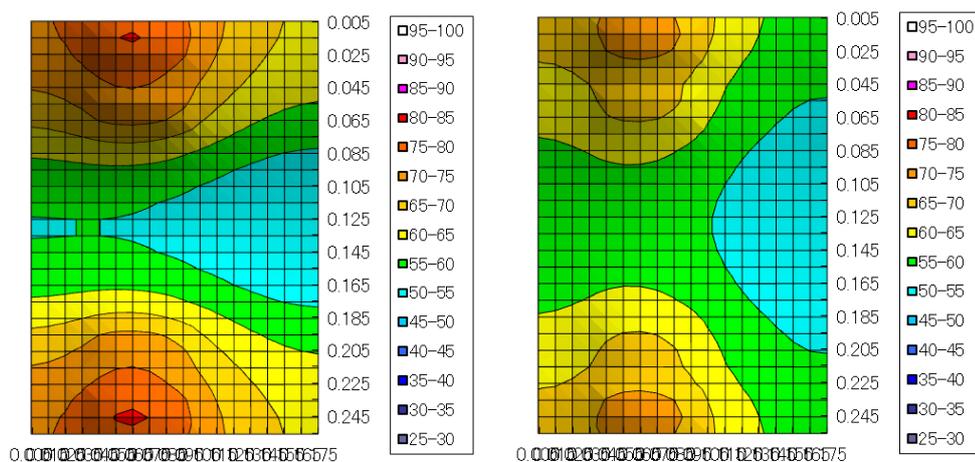


図 2.3.2.1-24 熱異方性解析の結果（左；アルミニウム、右；高熱伝導性材料）

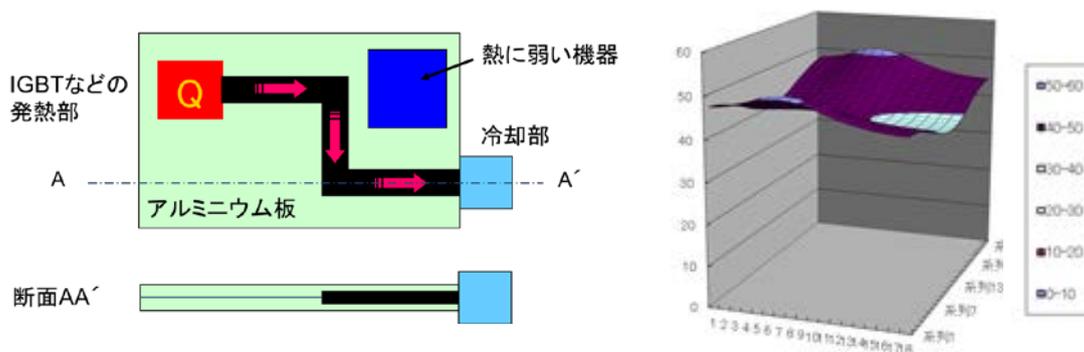


図2.3.2.1-25 熱拡散板内CNT複合材部分配置例

サンプル評価の代表例を図 2.3.2.1-26 に示す。対象製品は、衛星通信用増幅回路であり、高熱伝導材はその放熱板への適用を検討中である。



図2.3.2.1-26 サンプル提供例（衛星通信用増幅回路の放熱板）

熱対策製品として要求される特性は、熱特性に加え、熱膨張率、強度等が必要である。熱膨張率については、開発目標の15ppm以下の材料創生に対し、5~15ppmの性能を有する材料の開発に成功した。強度については、フィラー構成の最適化により、従来に比べ強度向上の目途を得ることができた。

近年、電子部品のコンパクト化により一部ユーザーからは、薄板状CNT複合材の要求があり、その薄板状CNT複合材の試作に取り組んだ。作製したサンプルを図2.3.2.1-27に示す。サンプルの厚さは0.5mmであり、面粗度はRa1.6a程度を満足している。製作はCNT複合材をSPSにて複合化後、機械加工で実施した。機械加工には特殊な冶具を考案し、精度よく加工できる手法を考案した。低コスト化の為に、将来的には機械加工の工程を無くし、複合化プロセスにおいて、当該形状を製作できる手法の確立が必要であると考えられる。

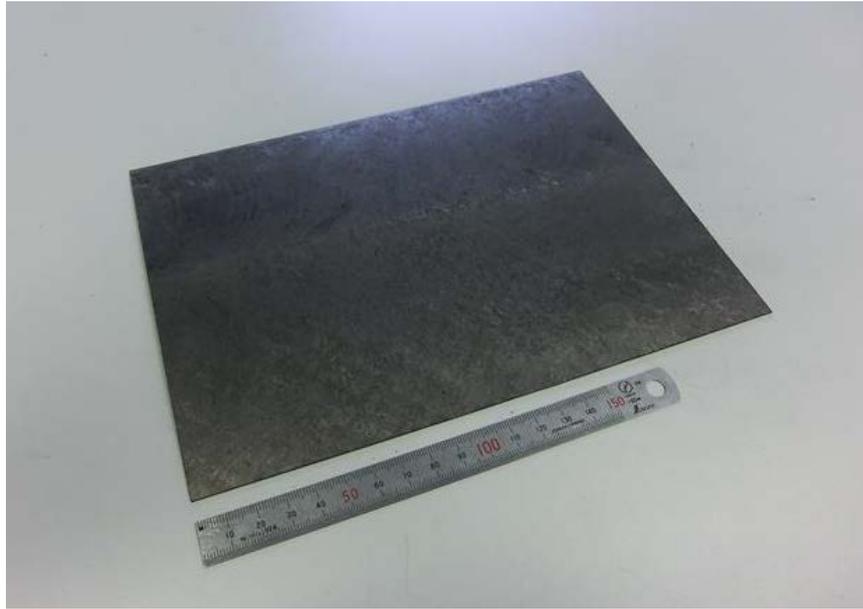


図2.3.2.1-27 薄板状CNT複合材（厚さ0.5mm）

また、ユーザー評価において、後工程ではんだ付けやろう付けの加熱工程が要求される場合があり、これらの技術の適用検討したところ、複合材中の残留ガス成分が悪影響を及ぼすことが明らかとなった。しかしながら、焼結パターンと材料構成を再考することにより、一定の解決の目途を得るに至っている。図2.3.2.1-28にユーザーにてフィンろう付けを実施した例を示す。なお、残留ガスの影響を完全に無くすためには、CNT分散処理および原料製作工程において、分散剤やバインダーを使用しない、または容易に除去可能な処理技術の確立が望ましいと考えられ、今後の検討が必要である。

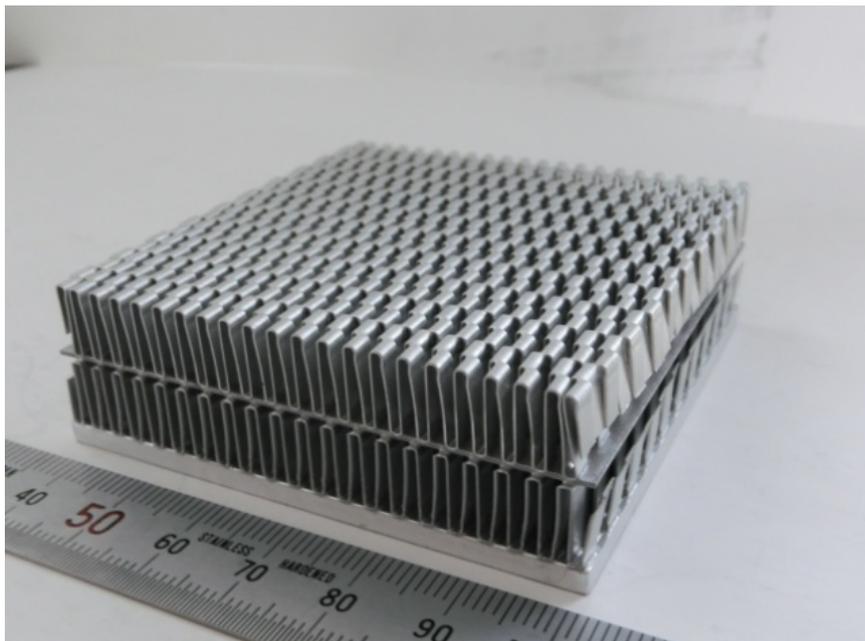


図2.3.2.1-28 フィンろう付け実施例

更に高熱伝導性材料のサンプル提供先の一つにおいて、放熱基板にパワー半導体の素子を搭載する際、はんだ付けを可能とするため、表面に金めっきの適用試験も行った。結果、図 2.3.2.1-29 に示すように、均一に金メッキを施すことができ、ピール試験によるめっき剥離性評価を実施して、サンプル提供先の剥離耐久性の評価基準を満足することを確認した。同様のめっきはニッケルめっき等でも可能であることも確認しており、高性能素子を高熱伝導性複合材にはんだ付けにより直接冶金的に接合する技術の目途を得ることができた。



図 2.3.2.1-29 高熱伝導性材料に金メッキを適用

実用化においては、品質安定化に加え、低コスト化が重要である。従来メインフィラーについては、超高性能であるが高価格のVGC Fを用いていたが、対象製品が限定されることから、低価格なメインフィラーもラインアップに加えることとした。これにより熱特性は30%程度劣るものの、フィラーのコストは従来に比べ10%程度に低減できる目途を得た。なお、将来、航空宇宙用材料とするには材料標準化（スペック化）し、材料の信頼性を実証する必要がある。そのため、熱伝導特性の他、強度試験法など、標準化の方法について検討を行うことが必要であることを把握した。

なお、アルミニウム以外の複合化、例えば鉄や銅等のニーズもあり、鉄系材料を評価したところ、フィラーの体積含有量が30%の材料では、熱伝導率が147W/mKと、複合化前の熱伝導率51W/mKと比べ、3倍近くに向上し、本手法がアルミニウム以外にも適用可能であることを確認している。

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達成目標に対する達成度

ア. 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の高熱伝導CNT・アルミニウム複合材料を開発する。

: 単層CNTであるSGCNT他フィラーを金属であるアルミニウム中に均一に分散し、熱膨張率が5~15ppmであるCNT含有高熱伝導複合材料の試作を行った。

: 達成

(まとめ)

(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他カーボンフィラ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途を得た。

(今後の展開)

SGCNTを用いた高熱伝導性材料を上市するためには、多様化するユーザーのニーズや評価等の情報収集を行い、実製品適用に向けた複雑形状や薄板材に対応する成型・加工技術開発、並びにますます厳しくなるコストに対応するための原料や製造プロセスの革新的なコスト低減が必要不可欠である。上記課題解決に向けた研究開発を行うことにより、より実用化が促進されると考えられる。

2. 3. 2. 2 「スーパーグロース単層CNT・銅複合材料技術の開発」

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) 電気めっき法により板状単層CNT銅複合化技術を開発
- (2) 銅よりも40%軽量のCNT銅複合材料で銅と同等の電気抵抗率を達成
- (3) 銅の100倍の電流容量
- (4) 純銅よりも低い電気抵抗率の温度依存性
- (5) 金属より高い熱伝導率
- (6) シリコン並みの低線膨張係数

2) 研究開発成果

(1) 電気めっきによる板状単層CNT銅複合化技術の開発

スーパーグロース法により製造される単層CNTフォレストや板状単層CNTを、配線等に用いられる低抵抗金属である銅と複合化するための技術開発に取り組んだ。

CNTと銅の長所を相乗的に組み合わせた板状単層CNT銅複合材料を作製するために、マクロ構造体としてCNT固体（高密度、高配向CNT）を作製し、その微細孔に銅を電気めっきする方法を開発した。これにより最大で10mmx20mmサイズの板状単層CNTにおいて銅占有容積比50%が得られ、中間目標であった銅含有量30重量%以上を達成することができた。図2.3.2.2-1に製造プロセスの概略図ならびに作製したCNT銅複合材料の全体像を示す。疎水性のCNTマトリックス全体に銅を均一に析出させるには、核形成ー成長の2段階電気めっきプロセスを行なうことがカギとなる。これは汎用の水系めっき液では疎水性のCNTマトリックス内部まで銅イオンを浸透させることが出来ないためである。

図2.3.2.2-2に有機系めっきにより銅核形成した後に水系めっきを行なった場合と、水系めっきのみで複合化した場合の銅析出形態の違いを示す。水系めっきのみの場合、銅はCNT構造体表面に偏析しているのに対して、2段階でめっきした場合には、CNTマトリックス内部まで均一に銅が析出していることがわかる。これは市販の水系めっき液では疎水性CNTマトリックス内部にめっき液が浸透しないためである。そこで本研究項目では、CNTと親和性の高い有機めっき液でCNTマトリックス全体まで均一に銅核を形成することで、水系めっき液のCNTマトリックス内部への浸透を可能にした。これによりCNTマトリックス内部への銅高密度化が可能になった。

製造プロセスの詳細について下記に説明する。CNT銅複合化の電気めっきプロセスでは、まず成長基板から分離したCNTフォレスト（ $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ ）を2枚のガラス板で挟み、せん断力により固体化したものを液体高密度化技術によって銅イオンを含ませつつ高密度化（ $\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）した。図2.3.2.2-1に示すように自己組織化したCNTマトリックス（CNT固体等）はSUSメッシュ上に固定して陰極として機能し、銅が陽極として機能した。

アセトニトリルに酢酸銅を溶解させた有機系めっき液を用い、CNTマトリックス全体におけるCu²⁺イオンの均一な浸透をさせた後、クロノポテンシオメトリー法により、1~15mA/cm²の定電流密度で電気めっきを行なった。その結果、CNTマトリックス全体に銅核を形成するために、ゆっくりした析出速度で電気めっきを行なうことが有効であることが明らかになった(図2.3.2.2-3)。低電流密度(1~5mA/cm²)では銅はCNTマトリックス全体に均一に核を形成し、高い電気伝導度、高い銅体積分率、及び低比表面積(露出しているCNT比表面積を示す)が得られた。逆に、高電流密度(5~15mA/cm²)では、銅はCNTマトリックスの外面にのみに析出した(図2.3.2.2-3)。

図2.3.2.2-4に有機電気めっきで析出した銅粒子の走査型電子顕微鏡像を示す。有機系めっきで析出する銅核の粒径は、1時間で約10~100nm、12時間で100~1000nm、18時間で1000~3000nmとなる。水系めっき後に銅占有容積比50%を達成するのに適した銅核粒径は1000~3000nmである。

銅核形成後は、水素雰囲気下でアニール(250°C3時間)を行い銅の酸化物被覆を除去した。図2.3.2.2-5に水素還元前後のX線回折結果を示す。この結果から酸化銅相((111), (200)及び(220))が純銅相((111), (200)及び(220))に還元されていることがわかる。最後に水溶液電気めっきで銅をさらに析出させることでCNT銅複合材料を製造した。水系電気めっきの工程では、パルス電流を採用することで、めっき液中の銅イオン濃度の均一性向上を図った。

この方法によってCNTが銅の表面及び結晶粒界を覆うCNT銅複合材料の作製に成功した(図2.3.2.2-6)。エネルギー分散型エネルギー分光法(EDX)による元素分析マッピングでは酸素コンタミは確認されなかった(図2.3.2.2-7)。熱重量分析(TG)では、複合材料は~50重量%の銅と50重量%のCNTで構成されていることが示され(5.2g/cm³)、純銅の密度(8.9g/cm³)から40%減少したことが分かった(図2.3.2.2-8)。また観察した電気伝導度がCNT銅に由来するものであり、その外表面から得られたものではないことを検証するための対照実験を実施した。厚さと電気伝導度をめっき時間(10~840分)の関数としてプロットすると、600分までは電気伝導度は単調に上昇し、10⁵S/cmで飽和状態になったが厚さは変化しなかった。これは銅がCNTマトリックス内に析出したことを意味している(図2.3.2.2-9)。さらに(600分以降)析出させることによって厚さが増し、外表面に析出したことが示された。電気伝導度がこの600分以降の段階で上昇しなかったことは、測定された電気伝導度が銅表面への析出から発生したものではないことを意味する。本技術の開発において特筆すべき点は、有機めっき液と水溶液めっき液による2段階めっきの採用により、銅含有50重量%以上を達成し、銅よりも40%軽量の複合材料を開発したことである。

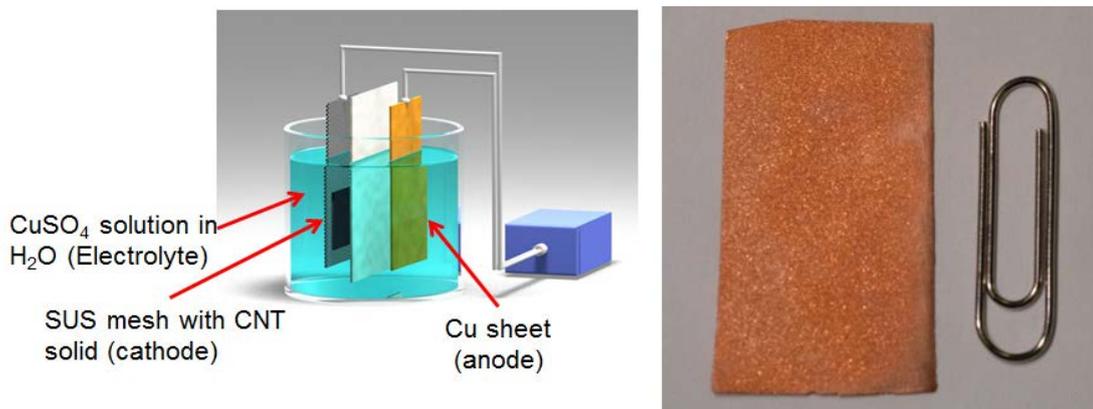


図 2.3.2.2-1 電気めっきセッティングとCNT銅複合材料

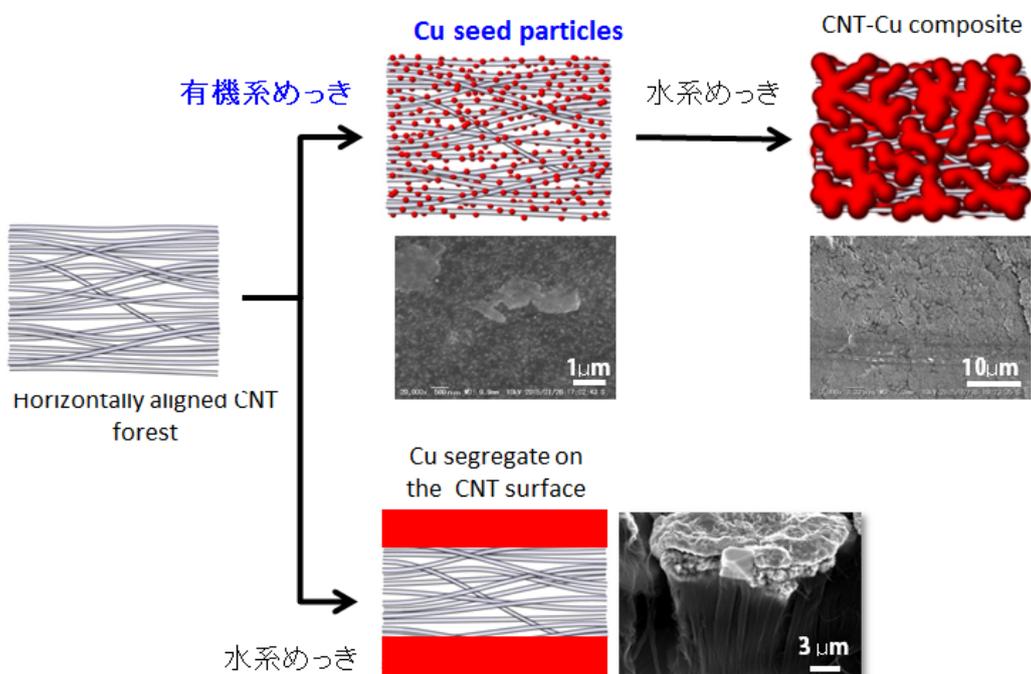


図 2.3.2.2-2 有機系めっきと水系めっきによるCNT銅複合化

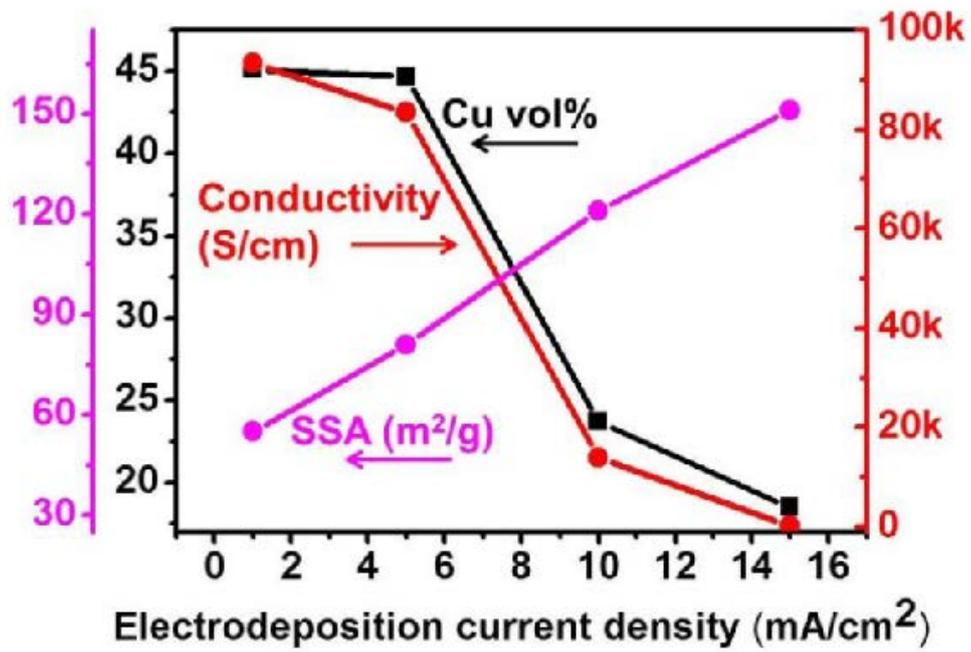


図 2.3.2.2-3 電気めっきによる電流密度とCNTマトリックスの比表面積、銅の体積分率、電気伝導率の関係

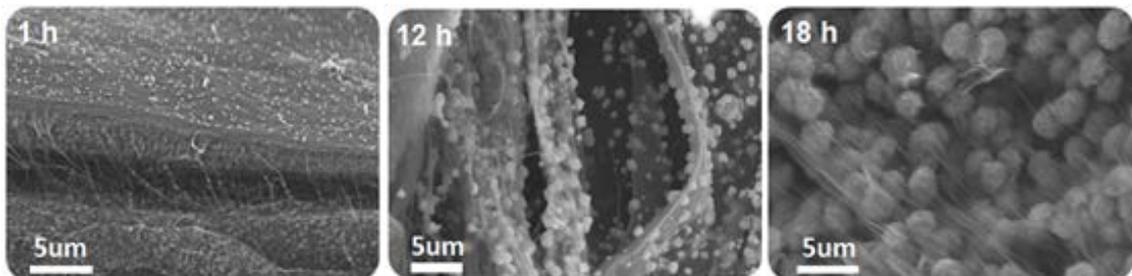


図 2.3.2.2-4 有機電気めっきでCNTマトリックス中に析出した銅粒子のSEM像

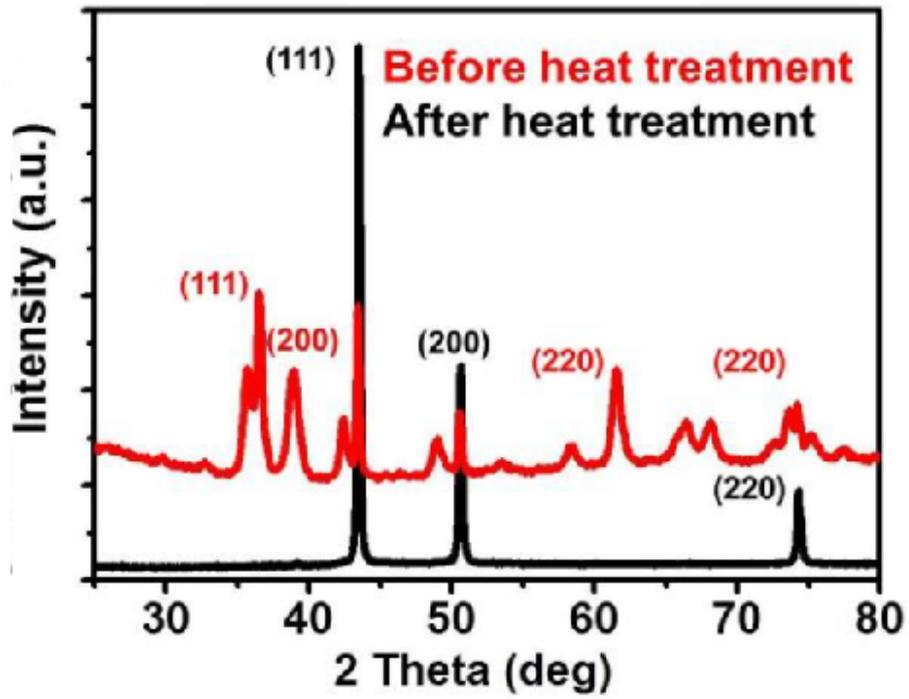


図 2.3.2.2-5 水素還元前後の X 線回折

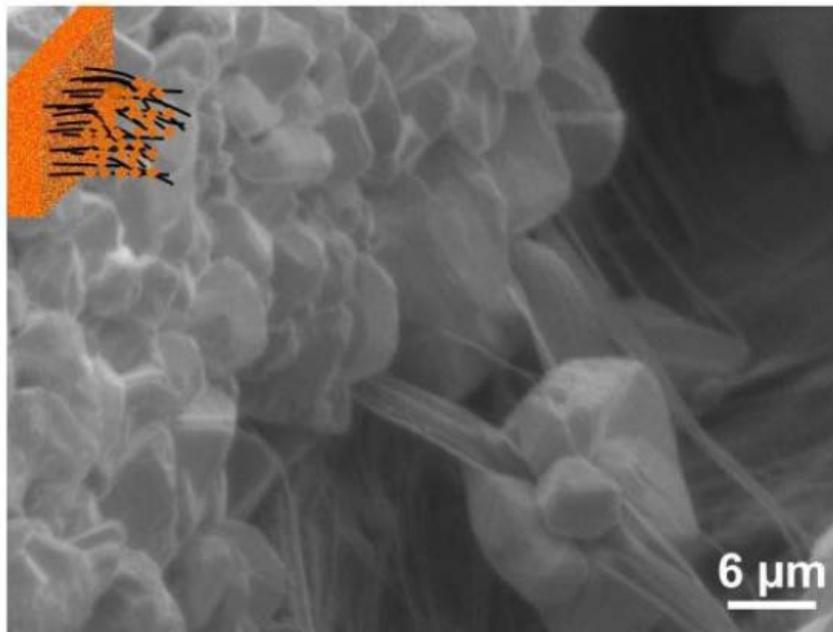


図 2.3.2.2-6 CNT 銅複合材料の走査型電子顕微鏡二次電子像

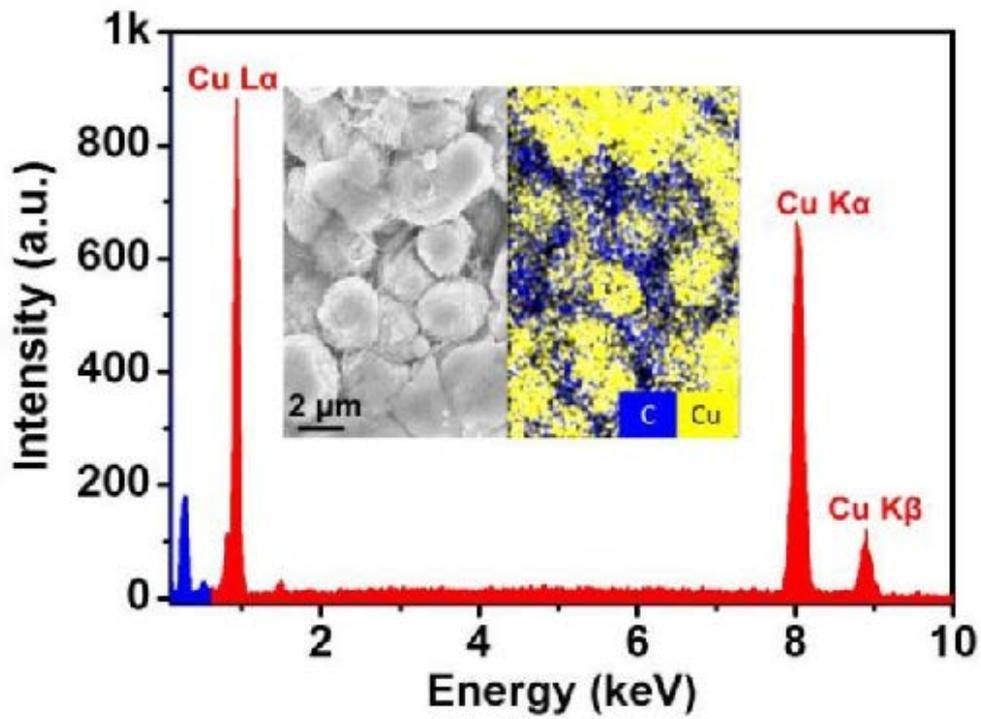


図 2.3.2.2-7 CNT銅複合材料のエネルギー分散型エネルギー分光法 (EDX) による元素分析マッピング

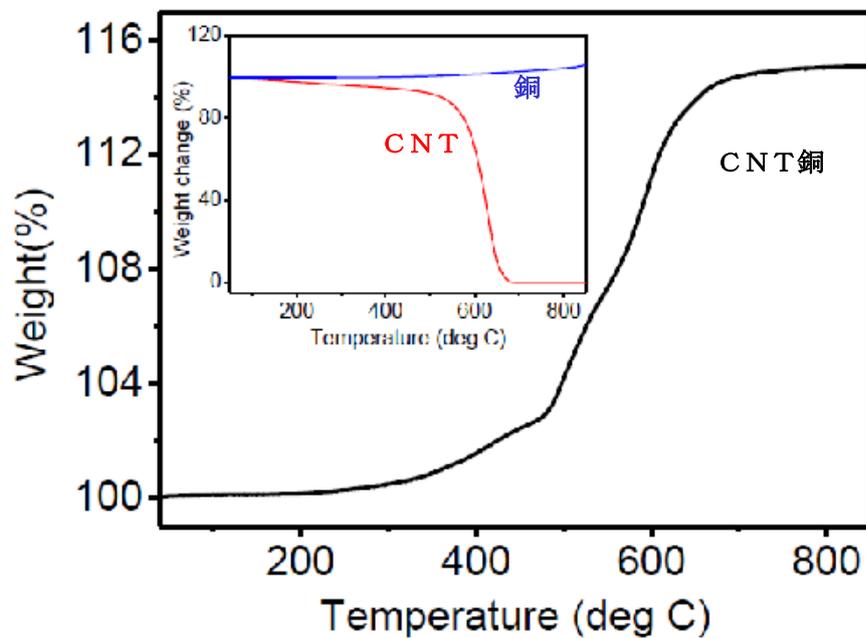


図 2.3.2.2-8 CNT銅、CNT、銅の熱重量分析結果

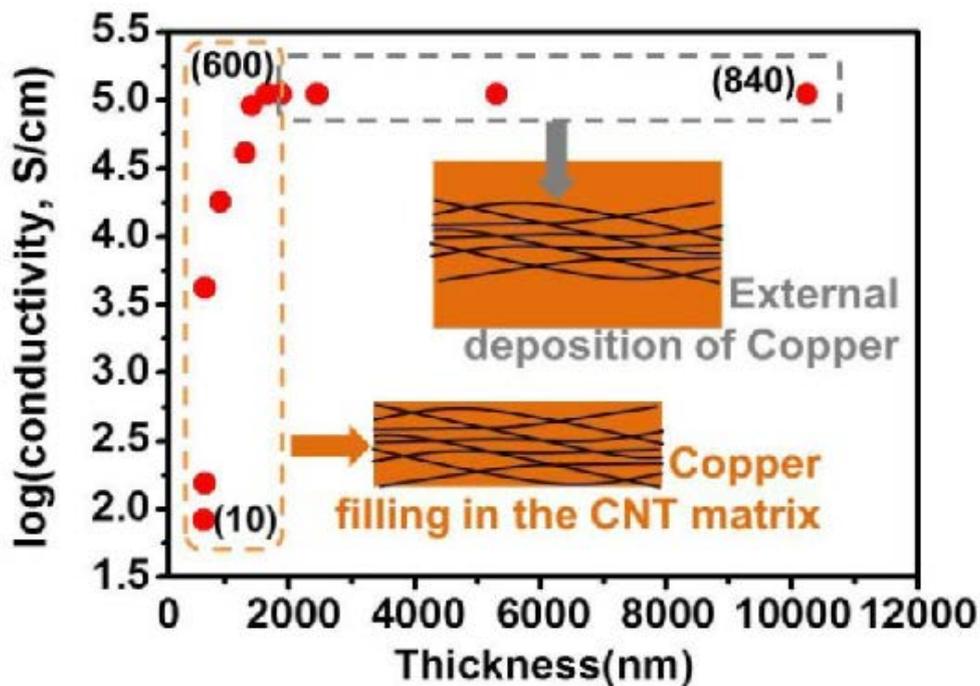


図 2.3.2.2-9 水系めっき時間と電気伝導率の関係

(2) CNT 銅複合材料における銅の密度と電気抵抗率

電気伝導度の測定は二種類の設定で行った。四端子法導電率測定は金被膜の電極を装着した携帯型四端子計を用いて実施した。二端子測定では、まず複合材料の端を二酸化炭素レーザーで切断して付着した銅を除去し、複合材料の厚みに電流が流れるようにした。銅剥片を複合材料の表裏それぞれの面に取付け、これをデジタルマルチメータに接続した。電極と試料が良好且つ安定に電氣的に接触するよう、プラスチックのクリップで試料を固定した。このようにしてバルク複合材料について厚さに垂直方向の電気伝導率を測定した。複合材料の電気伝導率の値は材料の厚さと断面積で正規化することで求めた。ここで記した二端子法及び四端子法による導電率は 3 個の複合材の異なる部分において 5 回実施した測定値の平均である。図 2.3.2.2-10 に測定方法の概略図を示す。

図 2.3.2.2-11 には、この方法で測定した有機系めっき、水素還元アニール、水系めっき後の CNT 銅と純銅の電気伝導率、密度、銅の占有容積比 (=体積分率) を示す。この図から、水素還元アニールでは酸化銅の還元により電気伝導率が 8.2×10^3 から $9.1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ に改善されていることが分かる。またこのとき、水素還元による銅の含有率に変化はない。水系めっきを行なうことで銅の体積分率 50% を達成しており、このときの CNT 銅複合材の密度が 5.2 g/cm^3 である。すなわち銅体積分率 50% の CNT 銅複合材料の密度は、純銅 (8.9 g/cm^3) に対して 40% 軽量である。また銅体積分率 50 の CNT 銅の電気伝導率は $4.7 \times 10^5 \text{ S/cm}$ であり、純銅 ($5.8 \times 10^5 \text{ S/cm}$) やアルミニウム ($4.7 \times 10^5 \text{ S/cm}$) のような高導電性金属と同等である。なお、CNT 銅の電気伝導率を電気抵抗率に換算すると $2.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ であり、最終目標である配線等に用いるのに十分な $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台の体積 (電気) 抵抗率は達成された。

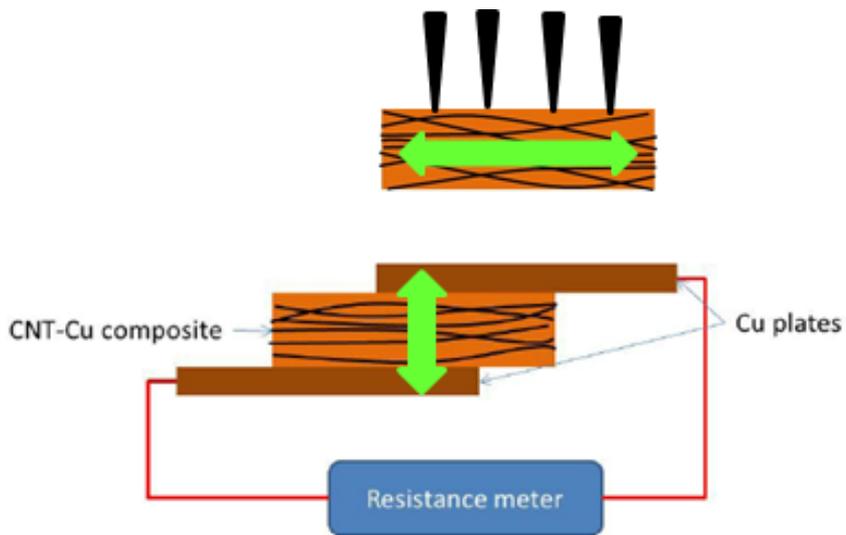


図 2.3.2.2-10 四端子ならびに二端子法による電気伝導率測定の概略図

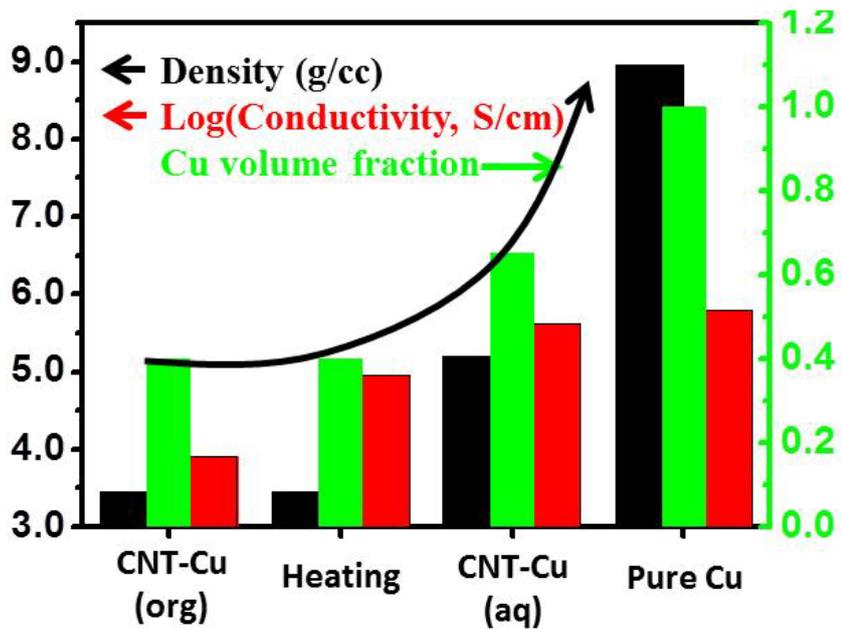


図 2.3.2.2-11 CNT銅複合材と純銅の導電率、密度、および銅の占有容積比の比較

(3) 銅の100倍の電流容量

(a) 実験結果

CNT銅複合材の電流密度耐性(=電流容量)は、 10^{-6} torrの真空中で測定した(図2.3.2.2-12)。電流容量は抵抗率が不変の場合の最大電流密度で定義される。このため実験は電圧を段階的に順次引き上げ、同時にシステム内を通過する電流を記録して実施した。電圧の供給には菊水電気製10~105直流電源を使用し、電流値の測定にはAgilent製U3606A直流電源・デジタルマルチメータを使用した。I-V相関から換算した各電圧での抵抗は、既知の試験構造の長さと同面積に基づいて抵抗率に換算した。断面積は実験の各段階での電流密度の計算にも使用した。電流容量の測定にはCNT銅複合材料の配線構造(幅=800nm、高さ=900nm、長さ=50 μ m)を使用した。比較の為、銅及び金で作製した類似の配線構造でも測定を実施した。試験は5つの試料から同一の結果を得た。

当初、電流の増加とともに電流が予期しない現象を見せた。走査型電子顕微鏡(SEM)の観察によって、当初のCNT銅配線の粗い表面が電流印加により平滑になったことがわかった(図2.3.2.2-13)。この現象はフィラメントエイジングによる寿命延長と類似したもので、電流容量の増加に寄与したと考えられる。

図2.3.2.2-14に電流密度の増加に伴うCNT銅複合材料、銅、金の抵抗率の変化を示す。CNT銅複合材の抵抗率は、電流密度 6.1×10^8 A/cm²までは不変であったが、その後は急激に増加し最終的に 6.8×10^8 A/cm²でテスト用構造体の中央部が破断した。同様の測定を5つの試料について行い、その平均からCNT銅の電流容量を600MA/cm²とした。図2.3.2.2-14には比較の為の銅ならびに金線の測定結果も示す。それぞれ文献値(~ 1 MA/cm²)に近い 6.1 MA/cm²、 6.3 MA/cm²で破断を示しており、CNT銅複合材料よりも約100分の1と小さかった。CNT銅複合材料の電流容量は、銅、アルミ、金及び銀などの従来の導体(~ 1 MA/cm²)やプラチナ修飾したCNT類(7.5 MA/cm²)に関して報告されている数値より100倍大きかったのみならず、単体のCNTについて報告されている最高値(1000MA/cm²)に近づくものであった。

ここで得られた結果から、単層CNT銅複合材料が600MA/cm²という銅の100倍高い電流密度耐性を持つことが明らかになり、最終目標である配線等に用いるのに十分な10MA/cm²以上(銅以上)の許容電流を達成した。他の高性能材料との比較の為、CNT銅複合材料の電気伝導率と電流容量のアシュビーマップをプロットしたところ(図2.3.2.2-15)、電気伝導率の高い金属と電流容量の大きいナノカーボンでは電気伝導率と電流容量の間に明らかかな逆相関が見られたが、CNT銅複合材料はこのトレンドに合致することなく、ナノカーボンの1000倍の電気伝導率と金属の100倍の電流容量を持つ高電気伝導性・大電流容量の領域にプロットされた。両方の特性を同時に向上させる方法は、理論的には提唱されているが、実験的に実現したのは本研究が初めてである。

さらに複合材料は直流電流密度100MA/cm²において1200時間(50日)以上安定を保ち、抵抗率の変動は10%以下であった(図2.3.2.2-16)。このことから、CNT銅複合材料は、

長時間の電流負荷に対しても高い安定性を示すことが明らかになった。

図 2.3.2.2-17 には破断箇所のSEM像とEDXマッピング結果を示す。この図から破断箇所の両端において細線化していること、ならびに破断箇所近傍の銅濃度が低下しており、破断領域から銅が拡散したことを示している。よってCNT銅複合材料の破断原因は銅のエレクトロマイグレーションであることが実証された。

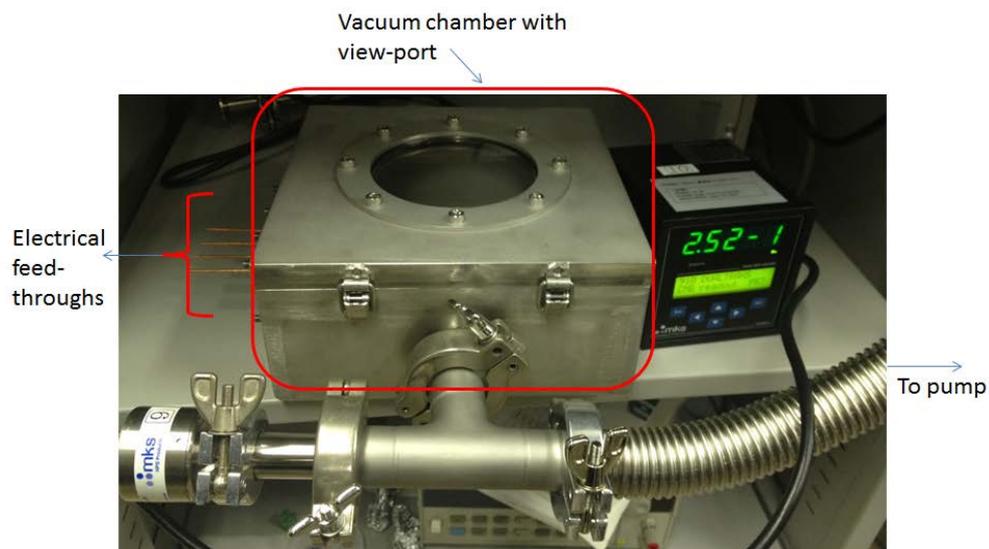


図 2.3.2.2-12 電流容量測定装置

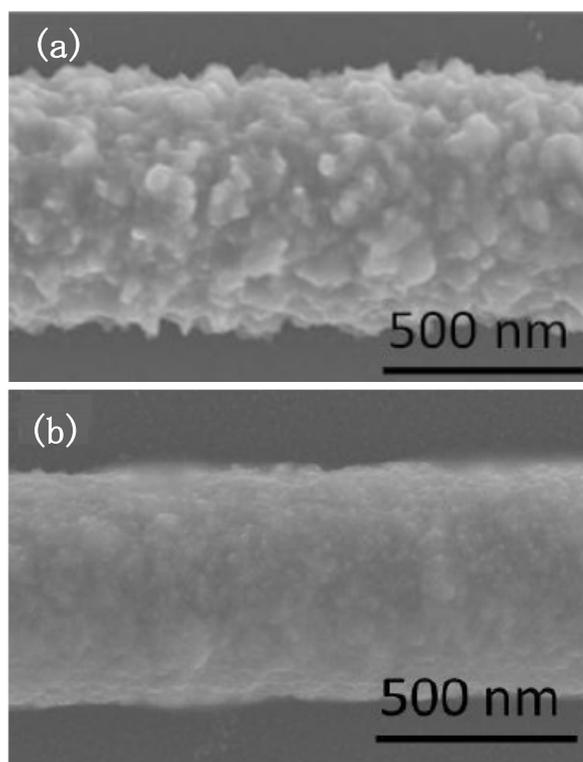


図 2.3.2.2-13 電流容量測定用CNT銅配線の走査型電子顕微鏡像
(a)電流印加前、(b)6.7MA/cm²印加後

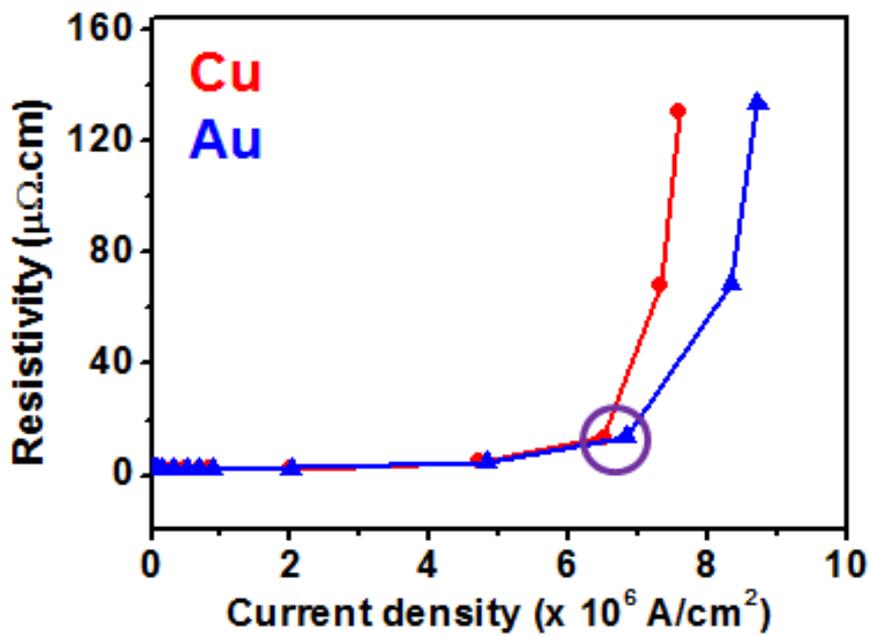
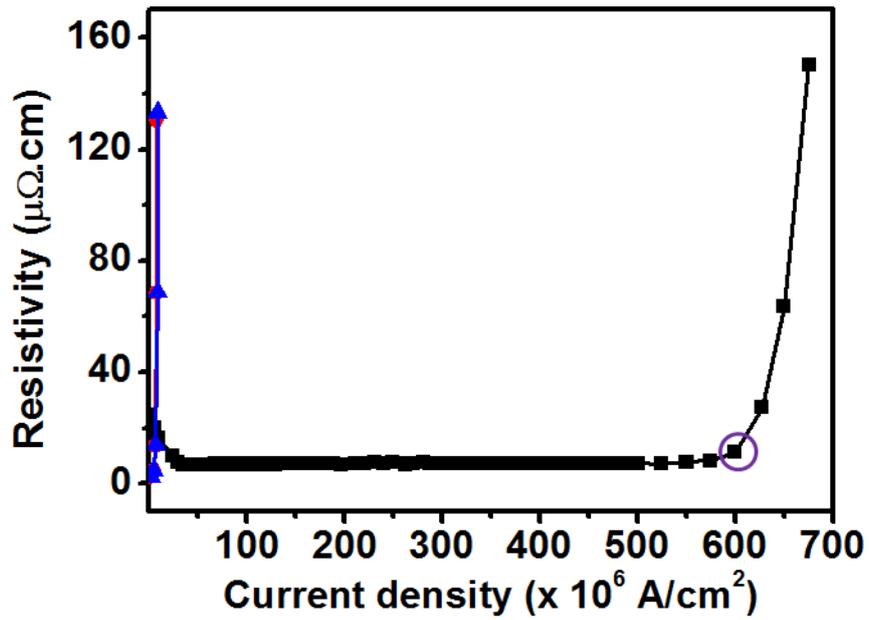


図 2.3.2.2-14 CNT 銅複合材料、銅、金の電流密度による抵抗変化

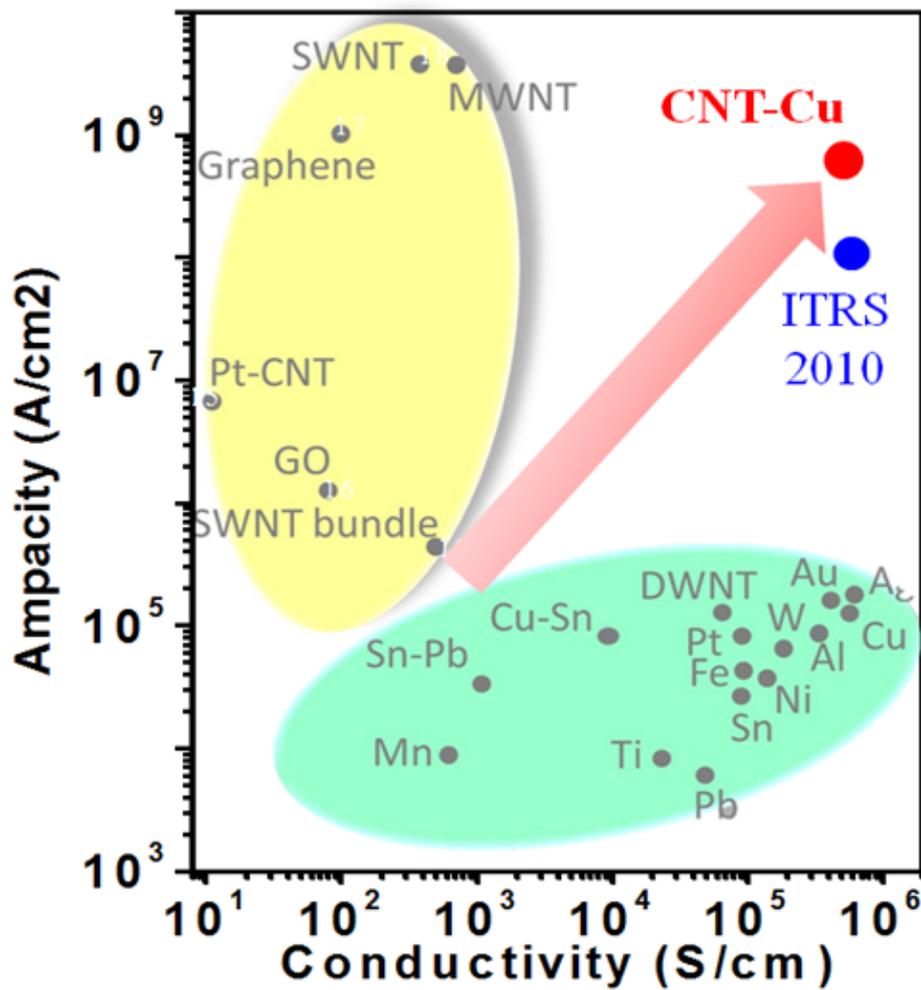


図 2.3.2.2-15 電気伝導率と電流容量のアシュビーマップ。金属（金、銀、銅、アルミ等）、合金（錫-白金等）、ナノカーボン材料（単層カーボンナノチューブ、グラフェン等）、複合材料（白金CNT等）などの関連材料を含む。

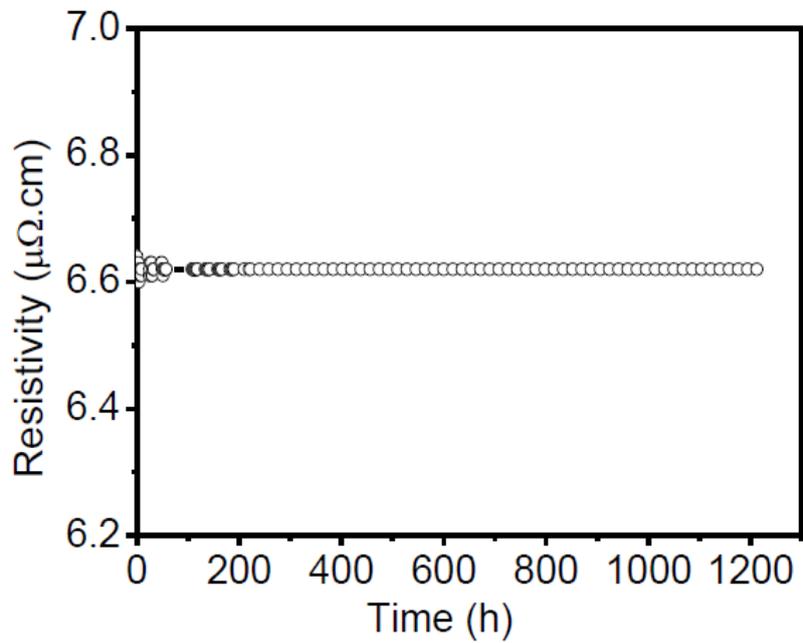


図 2.3.2.2-16 100MA/cm² 電流印加における CNT 銅配線の抵抗率

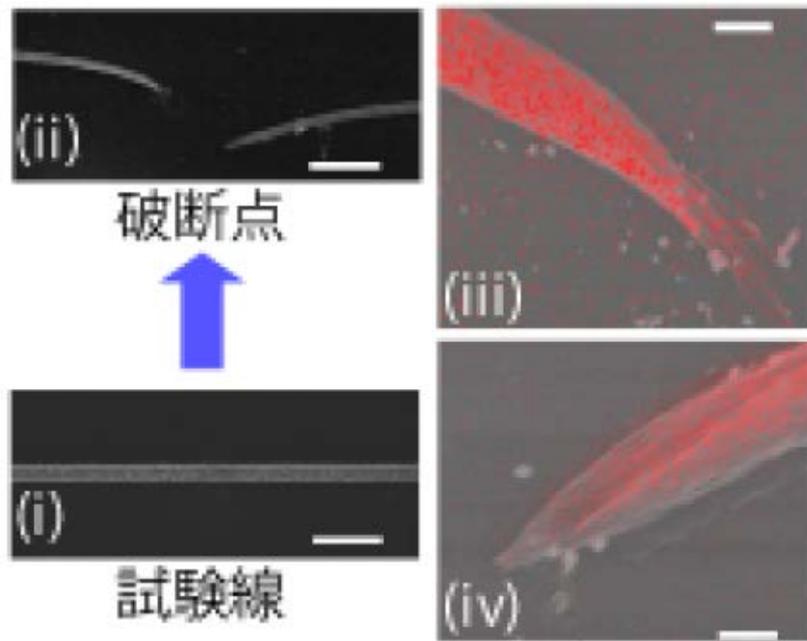


図 2.3.2.2-17 (i) 破断前の CNT 銅試験片の SEM 像。スケールバーは 4 μm。(ii) 破断後の CNT 銅試験片の SEM 像。スケールバーは 4 μm。(iii) 破断箇所の EDX マッピング (銅)。スケールバーは 500nm。

(b) CNT銅複合材料における破断機構の考察

実験結果が示した通り、CNT銅複合材料の破断機構は、純銅と同様に銅原子のエレクトロマイグレーションによるものである。この点に関してCNT銅複合材料が純銅の100倍の電流容量を示す機構を理解するために、いくつかの実験と分析を実施した。

まずCNT銅複合材料において異なる温度(440K、450K、473K及び498K)の下でCNT銅複合材配線の破断に要する活性化エネルギーを破壊動力学試験によって推定した。破断時間： t は一定電流密度において抵抗率が40%高まる点を基準として求めた。図2.3.2.2-18(a)に473K、電流密度720A/cm²におけるCNT銅複合材料の抵抗率の時間変化を示す。図2.3.2.2-18(b)には異なる温度(定電流密度)において実施した実験結果を $\ln(t)$ 対 $1/kT$ のアレニウスプロットにまとめた。このプロットの勾配から、ブラックの方程式に基づいて、CNT銅複合材料における配線破断の活性化エネルギーを推定した。

$$\ln t = \ln A - n \ln j + \frac{E_a}{kT}$$

ここで j =電流密度、 E_a =活性化エネルギー、 k =ボルツマン定数、 T =テスト用構造の平均温度、 n =電流密度のべき指数、 A =頻度因子である。図2.3.2.2-16(b)の勾配からCNT銅複合材料の破断の活性化エネルギーとして2.03eVが得られた。ただしここでは電流密度のべき指数(n)と頻度因子(A)は今回のテストと同一の測定条件、つまり真空中における銅のエレクトロマイグレーションに関する類似の研究から選択した。さらにこの活性化エネルギーの推定値(E_a)は頻度因子(A)及び電流密度べき指数(n)の選択には依存しないことを注記しておく。実験より得られたCNT銅配線の破断の活性化エネルギー(2.03eV)の値は銅の格子拡散(~2.0-2.3eV)と同一である。純銅の配線において銅の拡散は活性化エネルギーが低い表面(~0.7eV)や結晶粒界(~1.0eV)で生じることから、今回得られた結果は、CNTと銅が複合化することで表面及び結晶粒界を経る銅の拡散が著しく抑制されたことを示している。

次に活性化エネルギーに基づいて、以下の式によって銅拡散係数(D^* :エレクトロマイグレーションの起こり易さに関連)を計算した。

$$D^* = D_o \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

ここで D_o =温度無限大における拡散係数である。計算によって求めたCNT銅複合材料における銅の拡散係数は銅よりも 10^4 倍低く、観察された大電流容量結果と一致すると考えられる。理論研究では炭素をドーピングした銅の活性化エネルギーは表面及び結晶粒界経路の抑制によって増大することが提唱されており、CNTによって銅のエレクトロマイグレーションが低下することが報告されているが、正確な機構は明らかにされていない。この効果には鋼鉄に炭素を混ぜて強化する広く知られた方法との間にやや類似性が見られ、CNT銅複合材料のCNTが銅拡散を抑制する上で類似した役割を果たしていると考えられる。また次に材料の破断におけるジュール加熱の影響を検討する。電流による温度の上昇は次式で表させる。

$$J_{total} = \frac{2K}{l\sqrt{L_n}} \cos^{-1} \left(\frac{T_o}{T_m} \right)$$

ここでは j_{crit} = 電流容量、 K = 熱伝導度 ($\sim 800 \text{ W/mK}$)、 l = 試験構造体の長さ ($50 \mu\text{m}$)、 L_n = ローレンツ係数 ($\sim 3.44 \times 10^{-8} \text{ W}\gamma/\text{K}^2$) である。複合材の融点は CNT の融点が不活性ガス雰囲気中において非常に高いことから銅の融点 (1357 K) とした。ローレンツ係数 (熱伝導度と電気伝導度の比) は熱伝導率の温度依存性を実験で測定し、温度に対してプロットした (図 2.3.2.2-18(c))。ここで興味深いのは、ローレンツ係数が銅では温度に対して一定だったのに対して、CNT 銅では温度に対して直線的に上昇したことである。ローレンツ係数の上昇は、熱伝導におけるフォノンの寄与を示唆している。プロットから得た勾配から高温におけるローレンツ係数を外装し、電流容量の理論値を求めると 1200 MA/cm^2 であった。これは実験値とは完全には一致しないが、電流値の上昇という傾向は一致していることから、高温での熱伝導における CNT のフォノン伝導が重要な役割を果たしている可能性を示唆している。

更にネルンスト・アインシュタイン方程式から、純銅ならびに CNT 銅内での銅原子流速の定量評価を行った。

$$J_{total} = J_E + J_T = \frac{CD^*F_E}{kT} + \frac{CD^*F_T}{kT}$$

ここで C = 原子濃度、 k = ボルツマン定数、 T = 温度、 D^* = 拡散係数、 F_E = 電子風による推進力及び F_T = 温度御勾配による推進力である。エレクトロマイグレーションには電子風によるマスフラックス (電子と銅原子の衝突、 J_E) と熱勾配によるマスフラックス (ジュール加熱によって起こる拡散、 J_T) の 2 つの要素がある。銅では熱拡散による推進力に比べ電子風による推進力の方が 1 桁大きいことが知られている。したがって以下の考察では熱勾配は考慮に入れていない。ここでは、 z = 有効電荷数 (=10)、 e = 電子電荷 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)、 ρ = 材料の抵抗率 ($4.3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$)、 j = 電流密度 (600 MA/cm^2) とする式 $F_E = ze\rho j$ によって電子風による

推進力を計算した。実験によって得たデータから、CNT 銅の電子推進力について 2038 eV/cm が得られた。これは純銅 (40 eV/cm) よりも 2 桁大きい値である。したがって電子風によるマスフラックスは純銅の 100 分の 1 であることが予想され、実験的に得られた電流容量の値と一致する。

以上のことから、CNT と銅を複合化することで配線の破断を引き起こす銅の拡散が抑制されることが高電流容量の原因であると考えられる。特に表面や結晶粒界といった高速拡散パスでの銅拡散が抑制の効果が大きい。また銅拡散抑制の原因については、CNT による銅粒子のピンニングの効果ならびに高温での熱伝導機構の影響が考えられる。

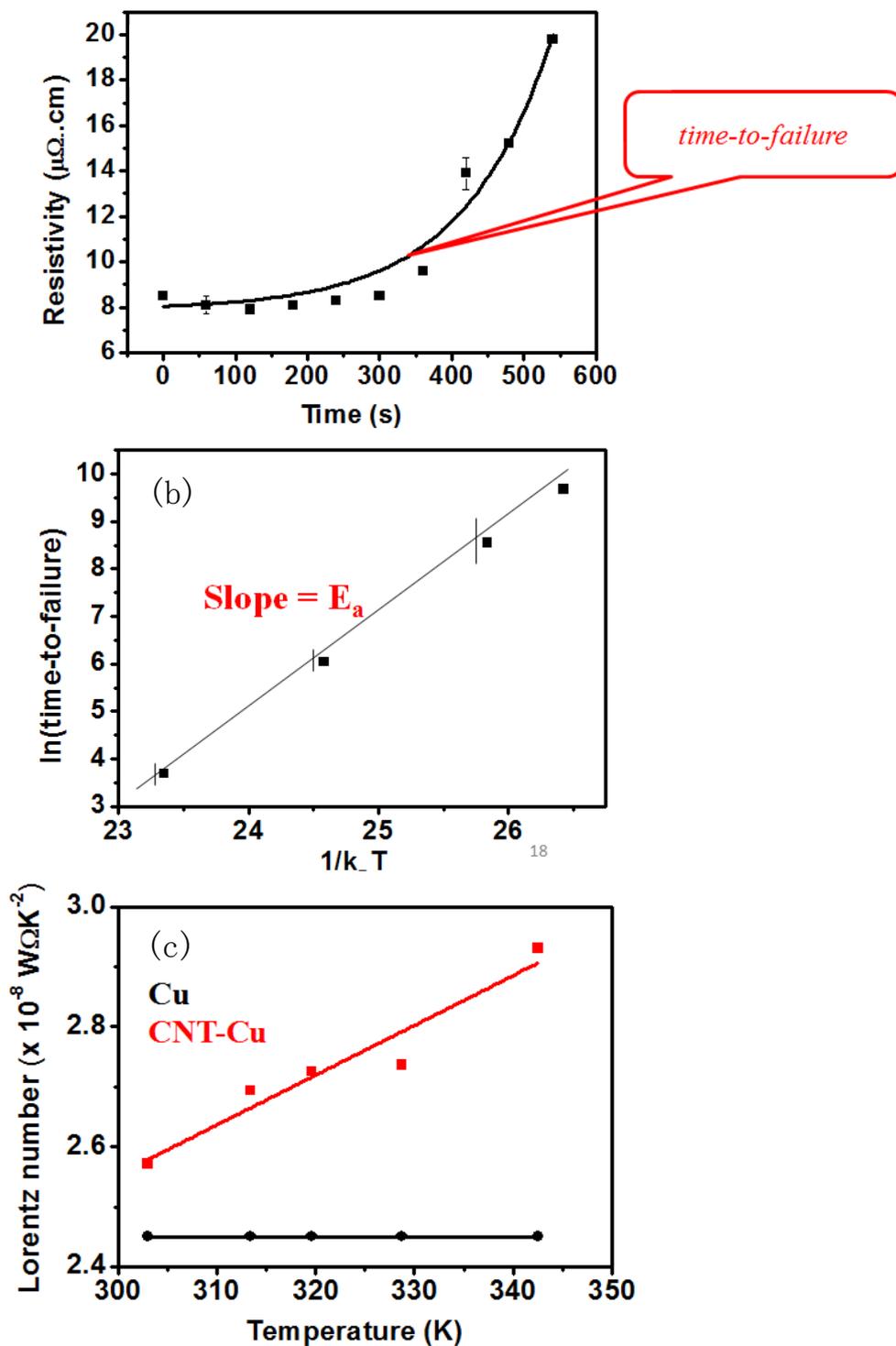


図 2.3.2.2-18 CNT銅複合材料の破断機構分析 (a) 温度 473 K、電流密度 720MA/cm² における抵抗率の温度変化 (b) 異なる温度で(a)の実験を繰り返して求めたアレニウスプロット (c) CNT銅 (赤) と銅 (黒) のローレンツ係数

(4) 電気抵抗率の温度効果

CNT銅複合材料の特性については、最終目標に上げていた体積（電気）抵抗率と電流容量以外にも、従来材料に対する優位性を示すことを明らかにした。

まずひとつは、電気伝導度の温度依存性、すなわち抵抗率の温度係数が銅よりも小さいことである。体積抵抗率は、アルゴンガス雰囲気下において四端子プローブを使用して測定した。測定を行った温度範囲は室温から227°Cである。図2.3.2.2-19に示すようにCNT銅複合材料の抵抗率の温度依存性は $7.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ であり、銅の $6.8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ よりも1桁小さい。これによりCNTの電気伝導度の温度上昇に伴う低下率は銅と比べて小さく、常温では銅よりもやや低い値を示すが、80°Cで銅を超え、227°Cでは約2倍高い値を示した。配線部材の動作温度はしばしば80°Cを超えるため、この特徴は特に電気や熱負荷量の高い応用例においては重要な特性である。

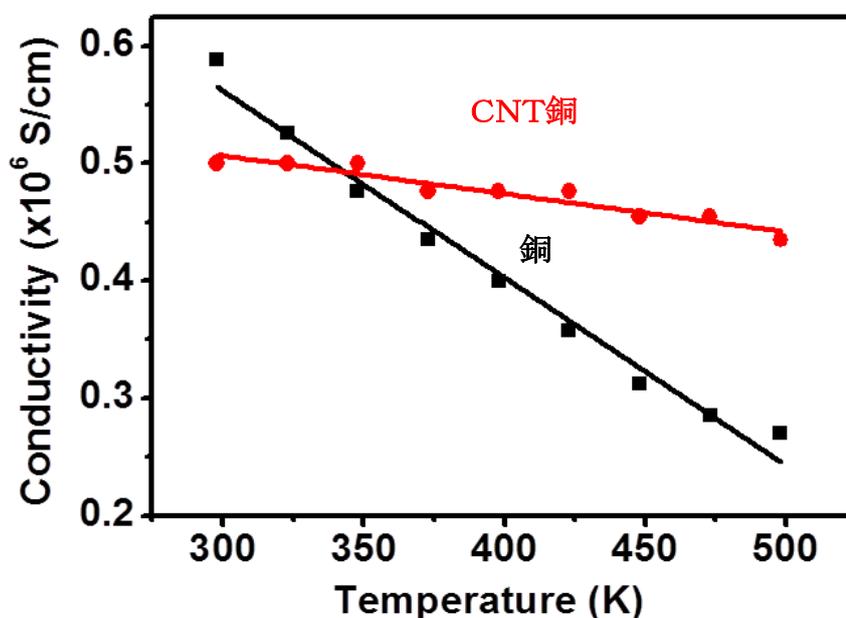


図 2.3.2.2-19 CNT銅（赤）と純銅（黒）の電気伝導率の温度依存性

(5) 高熱伝導率

CNT銅複合材料については、金、アルミニウム、チタンなどの金属よりも高い熱伝導率を有していることが明らかになった。

本研究項目では、板状単層CNT銅複合材料のCNT配向方向（面内）並びに膜厚方向（面外）の熱伝導率を測定した（図2.3.2.2-21）。熱伝導率は実験から求めた熱拡散率、比熱、密度より、 $\kappa = \alpha C_p \rho$ の式から求めた。ここで κ = 熱伝導率、 α = 熱拡散率、 ρ = 密度、 C_p = 比熱である。熱拡散率はベテルサーモウェーブアナライザにより、比熱は示差走査熱量

測定装置を用いて測定した。各物性値の実験値は、熱拡散率が $132\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$ （面内））ならびに $106\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$ （面外）であり、比熱が $0.575\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、密度が $5.2\text{g}/\text{cm}^3$ であった。これらの値から熱伝導率の実験値として $394.6\text{W}/\text{mK}$ （面内）ならびに 317 （面外）が得られた。ここでの面内と面外での熱伝導率の違いは、熱伝導における CNT 配向の重要性を示唆している（図 2.3.2.2-20）。本項目で測定した熱拡散率は、純銅よりもやや低い値を示すが、これは CNT 銅複合材料中に残留する空隙や CNT バンドルの影響である可能性が高い。しかし、いずれしてもほとんどの金属材料よりも高い値を示しており、更には 10%以上の体積分率で CNT を含有する CNT 複合材料の中で最も高い熱伝導性を有している。

図 2.3.2.2-22 に熱伝導率の面内分布マッピング（エリア面積： 340mm^2 ）の測定も結果を示す。この結果より面内での熱伝導率のばらつきが 1%以下と非常に小さいことが明らかになった。このような均一な熱特性分布を得るには、複合材の構造ならびに構成元素（炭素、銅）が均一に分布することが必要であるが、図 2.3.2.2-23 に示した CNT 銅複合材料の SEM-EDX 分析結果は、確かに CNT と銅が均一に分布することを示している。

	面内	面外
熱拡散率 $\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$	132	106
比熱 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	0.575	
密度 gcm^{-3}	5.2	
熱伝導率 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	394.6	317

図 2.3.2.2-20 CNT 配向方向（面内）と膜厚（面外）の CNT 銅複合材料の熱特性

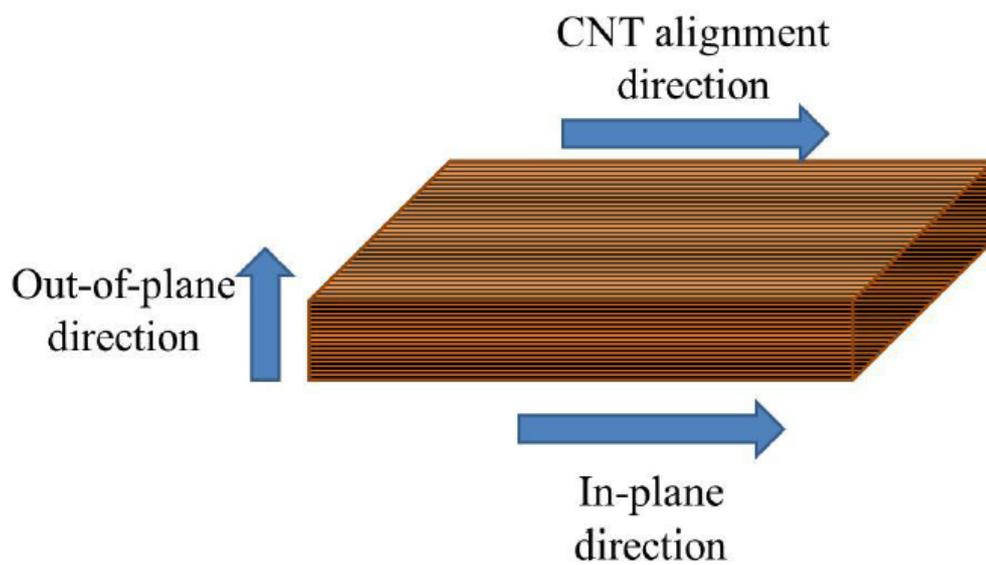


図 2.3.2.2-21 熱特性評価に用いた板状単層CNT銅複合材料の模式図

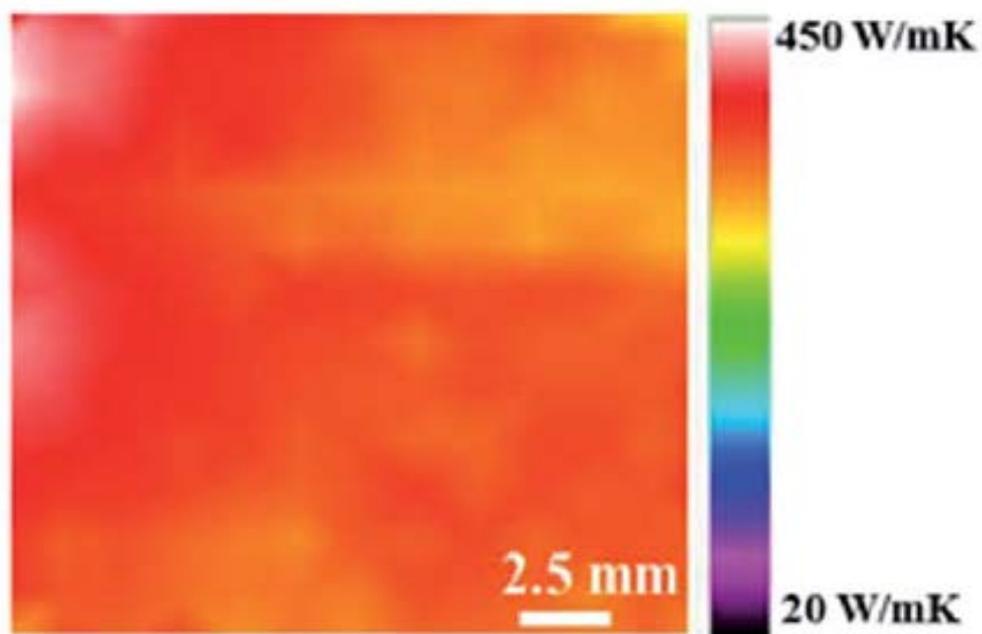


図 2.3.2.2-22 熱伝導率の面内分布

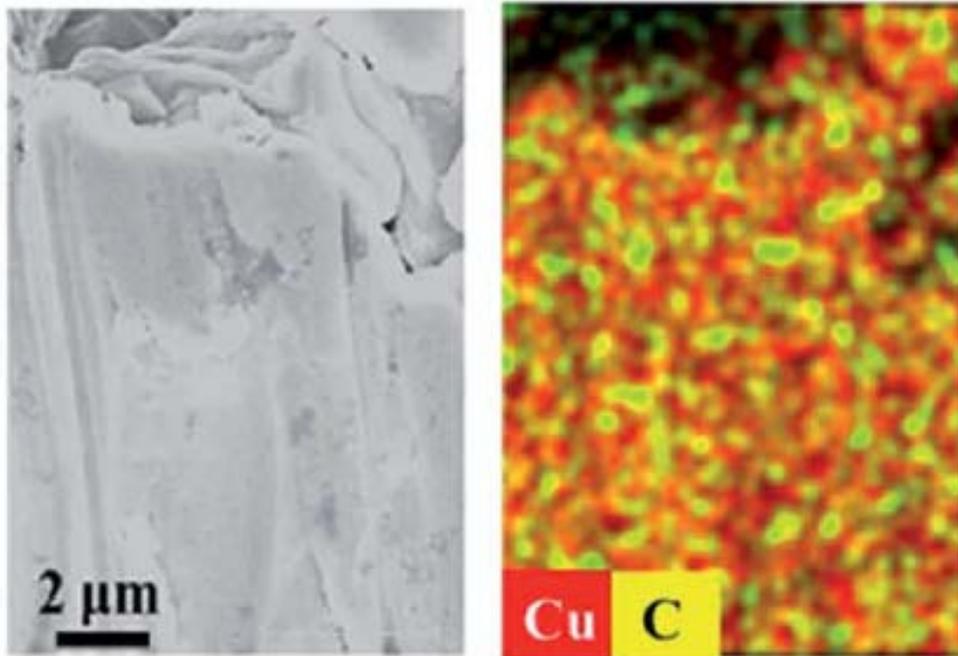


図 2.3.2.2-23 板状単層CNT銅複合材料のSEM像とEDXマッピング

(6) 低線膨張係数

CNT銅複合材料の更なる利点は、LSIで使われるシリコンと同等レベルの低い線膨張係数を示すことである。CNT銅については、CNTの配向に対して並行ならびに垂直方向の線膨張係数を求めた。線膨張係数はThermal mechanical analysis (TMA)法の引張モード、X線回折法の2種類の評価法で測定した。TMA法では引張下で試料を250K-320Kの範囲で加熱を行い、このときのひずみ変化量を測定した。図2.3.2.2-24にTMA法により測定した銅、CNT銅、CNTの結果を示す。CNT配向に対して並行方向ならびに垂直方向それぞれの線膨張係数は、5.6-6.5ppm/K、3.6-4.6ppm/Kであった。これらの値は、純銅(17.0ppm/K)の3分の1以下であり、シリコンの4.3ppm/Kに近い値であった。すなわち線膨張係数のミスマッチ量は銅とシリコンの場合は300%であるのに対して、CNT銅とシリコンではわずか10%まで減少する。銅やアルミのような従来の高導電性材料は線膨張係数が大きいために、電流負荷による発熱による熱ひずみが大きく配線不良の原因となりうるが、CNT銅複合材料は低熱サイクル負荷の信頼性に優れた配線としての特性が期待される。

X線回折法では銅の格子ひずみ量をブラッグ回折角の変化から求めた。アルゴンガス雰囲気下において298K-450K温度範囲で加熱しながら $\theta-2\theta$ 法によりCu(111)ピーク($2\theta \sim 43^\circ$)を測定した。このときの線膨張係数は次式より求めることができる。

$$\text{strain} = \Delta\theta \cot\theta = \alpha\Delta T$$

ここで θ =ブラッグの回折角、 α =線膨張係数、 ΔT =温度変化である。図 2.3.2.2-25 に純銅ならびに CNT 銅複合材料の測定結果を示す。純銅では線膨張に伴うピークシフトが観測されたのに対して、CNT 銅ではピークシフト量が非常に小さいことが分かる。これは TMA 法で観測されたのと同様に、CNT 銅複合材料が低線膨張であることを示している。

他材料との性能比較の為、図 2.3.2.2-26 に金属（アルミニウム、金等）、合金（インバー等）、半導体材料（シリコン等）の線膨張係数と熱伝導率のアッシュビープロットと Temperature induced distortion (TDP) 値を示す。これらの図から、CNT 銅複合材料は、高導電性材料中で最も熱ひずみ量が小さい材料であることが分かる。LSI 配線において、シリコンと銅の線膨張係数差により生じる熱ひずみは配線故障の要因であるが、アルミニウム・銅・銀のような低体積抵抗率を示す金属材料は全て線膨張係数が大きい。高導電性金属と同等の電気・熱伝導性と低線膨張を両立できるのは、現状 CNT 銅複合材料のみである。よって CNT 銅複合材料は将来の配線材料として有望な特性を有するものと考えられる。

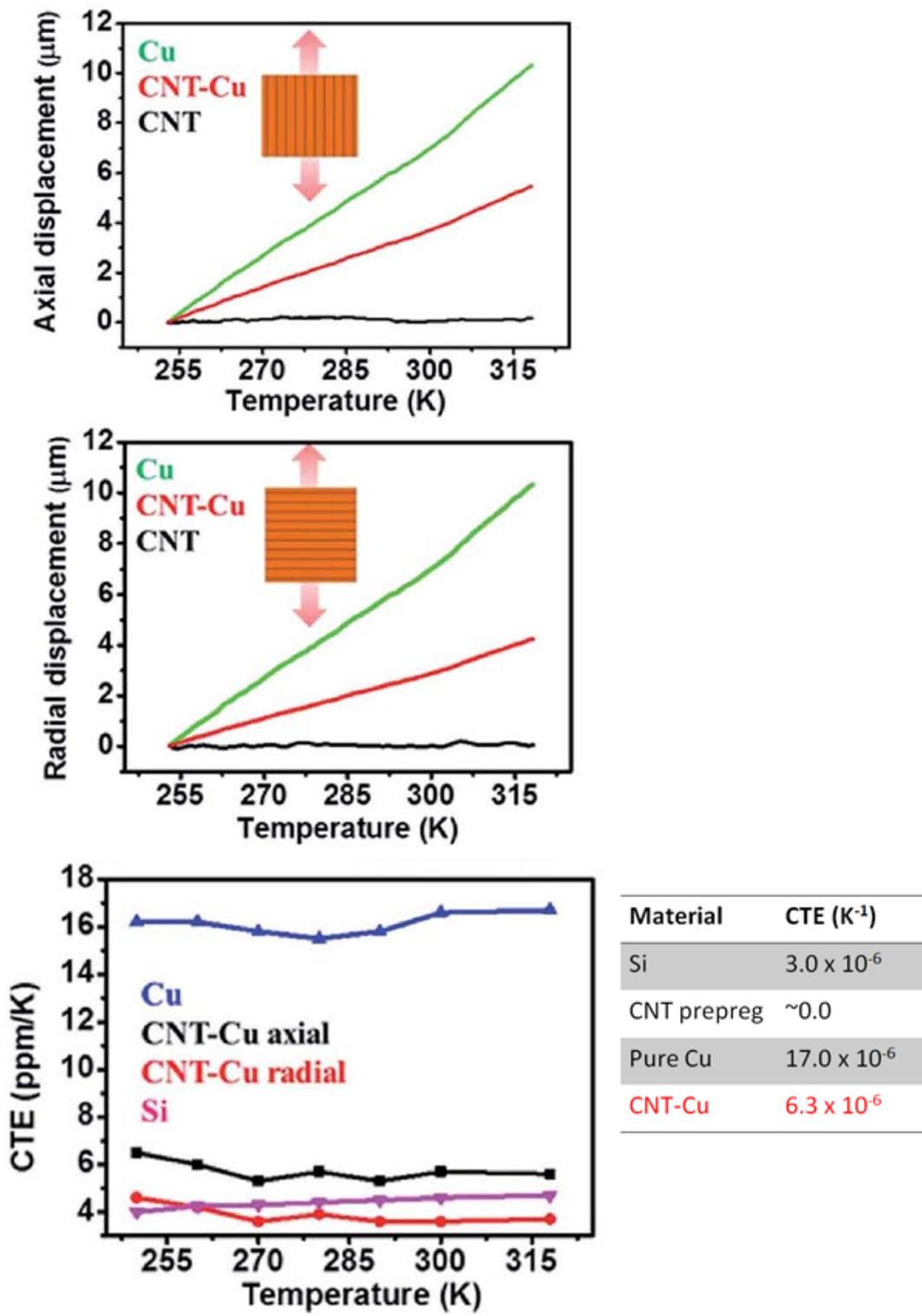


図 2.3.2.2-24 TMA法により測定したCNT、CNT銅、銅の線膨張係数

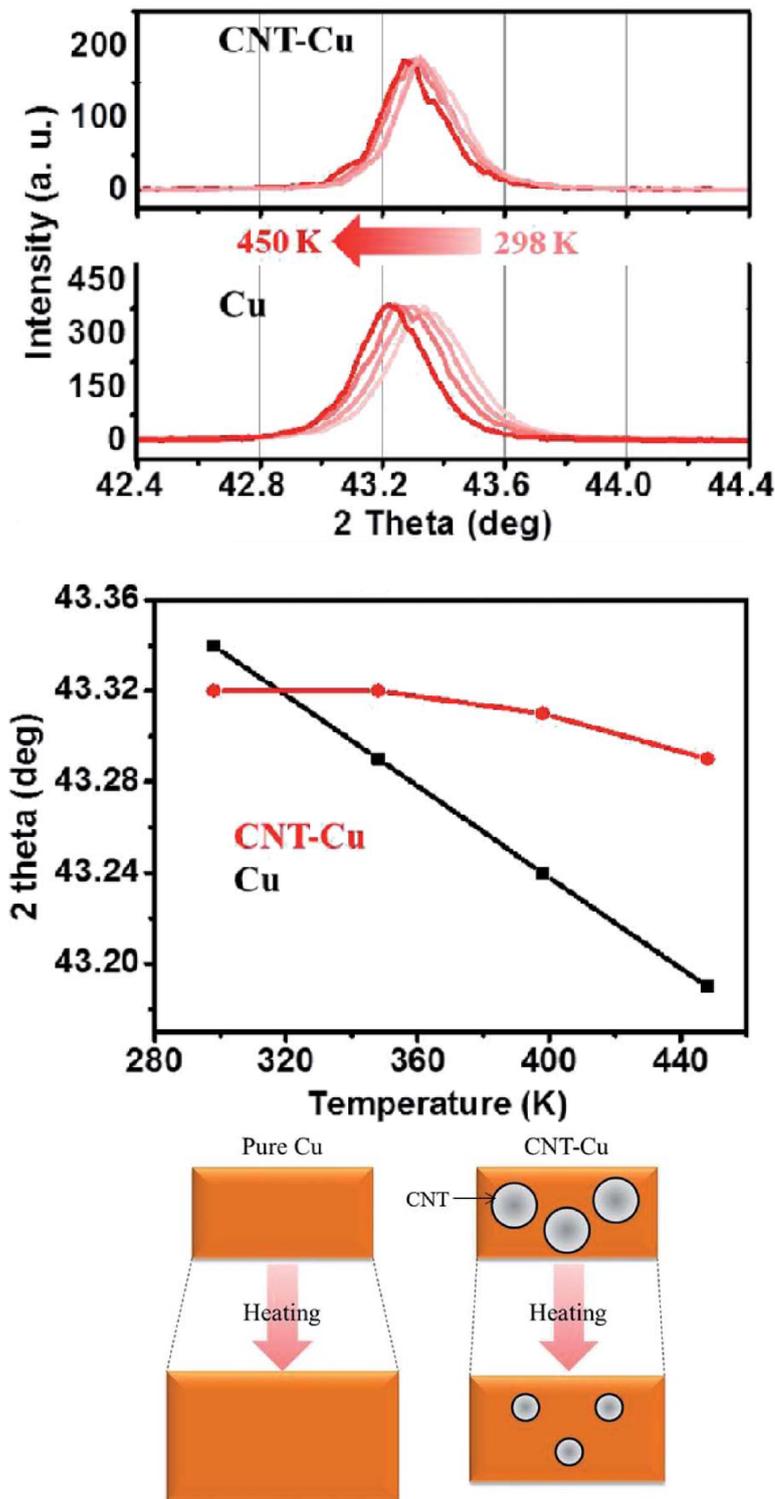


図 2.3.2.2-25 TMA法により測定したCNT銅、CNT、銅の線膨張係数

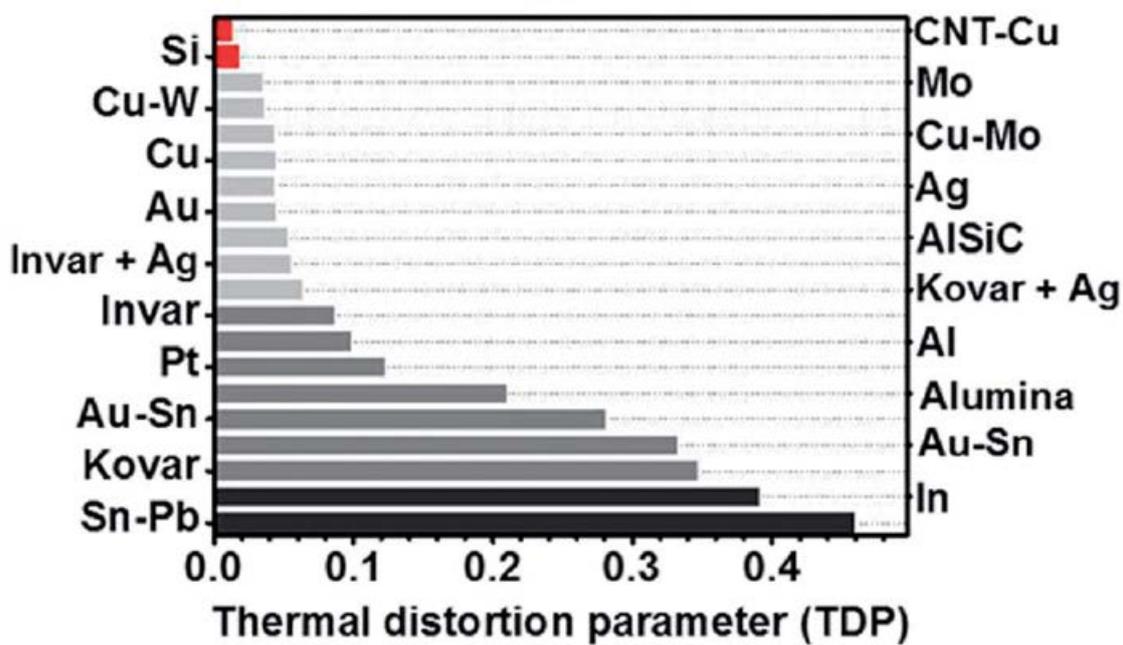
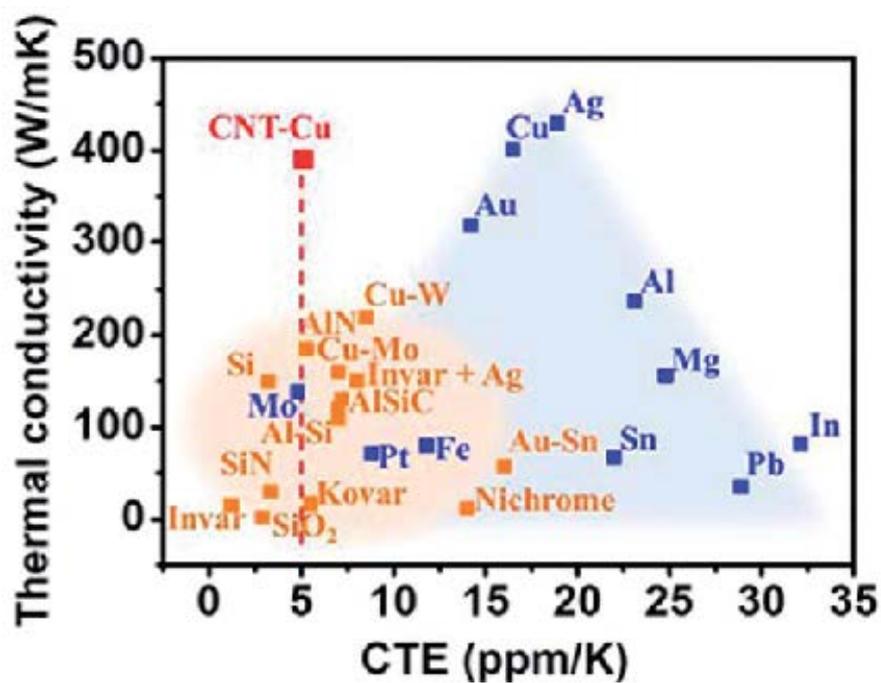


図 2.3.2.2-26 熱伝導率と線膨張係数のアッシュビープロットならびに各種金属、合金、半島導体、CNT銅複合材料のTDP比較

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

(2) 金属中に分散する技術の開発

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

: 達成

(まとめ)

スーパーグロース法単層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 $1\sim 20\mu\text{m}$ の寸法（精度 $0.3\mu\text{m}$ ）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 $5.2\text{g}/\text{cc}$ で、純銅（ $8.9\text{g}/\text{cc}$ ）に比べて42%も低く、また電流密度耐性は $600\text{MA}/\text{cm}^2$ であり、これは純銅（ $6.0\text{MA}/\text{cm}^2$ ）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。

(今後の展開)

今後は、CNT銅複合材料の実用化に向けた基盤技術の開発に取り組むことで、CNTの用途開拓に貢献していく。本プロジェクトの成果により、CNT銅複合材料が軽量、高導電性、高信頼性の配線材料として有望な特性を持つことが明らかになり、今後はデバイスや自動車のモーターコイル・ワイヤーハーネスへの応用が期待される。しかしながらCNT銅複合材料の実用化には、サンプルの大面积化・線材加工技術の開発・製造プロセスの高効率化が必須であるため、既存の電気めっきプロセスの改良ならびに、バルク形状の複合材を製造する新技術の開発が必要である。このため今後は電気めっきプロセスの大面积化・汎用化・製造効率向上に取り組むとともに、焼結や鍛造によるバルク形状の複合化・加工技術の開発も推進する。

2. 3. 3 「高分子系材料溶液中に分散する技術の開発」

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに下記の優れた成果が得られている。

(1) 高分子に対して 1wt%の単層CNTを高分子溶液へ分散することに成功、湿式紡糸で作製した試験糸において単層CNT添加による力学特性と熱特性の向上を確認

2) 研究開発成果

(1) 【高分子に対して 1wt%の単層CNTを高分子溶液へ分散することに成功、湿式紡糸で作製した試験糸において単層CNT添加による力学特性と熱特性の向上を確認】

高分子材料に単層CNTを混合し複合材料化することで、単層CNTがもつ高い強度や弾性率あるいは電気伝導性や熱伝導性を発揮させ、性能の向上あるいは新たな機能の付加を行うことができる。これまでに、単層CNTの優れた機械強度や熱・電気伝導特性に着目し既存の高分子材にCNTを複合することによってその特性を改善、改良する試みが数多く行われてきた。このような複合材料の作製においては単層CNTの分散状態が性能に大きく影響を与えるため、単層CNTを標的の材料中に効率的かつ適切な状態で分散する技術の確立は大きな課題である。本研究では、ポリアクリロニトリル(PAN)系高分子などの繊維に対して効率的な単層CNT分散条件を探索しその力学的特性の改善を目的として研究を行った。具体的にはPAN系高分子に対して eDIPS法により作製された単層CNTを混合し、繊維化することでその性能にどのような変化が認められるかを検討した。紡糸方式としては一般的な乾湿式紡糸を採用した。これまでの乾湿式紡糸による高分子—単層CNT混合系の作製は単層CNT含有量が比較的高いものが多い(5%~20%)が、単層CNTの分散性や添加に伴う増粘効果等から考えると、多量の単層CNT混合はその加工性や製品の均一性の制御に対して不利に働く可能性がある。本研究においては0.5~1%程度の比較的低いCNT含有量の繊維において、機能の改善あるいは付加効果がどの程度見込めるかを主に検討した。

本研究で使用したPAN系高分子であるポリアクリロニトリル—ポリアクリル酸コポリマー(PAN—PAA)は日本エクスラン工業株式会社から購入した。(PAN97%, PAA3%、Mwは146000)。単層CNTはeDIPS法によって作製された、直径が1.7~1.8nmのものを使用した。DMFは和光純薬から購入した。

PAN—PAAはウェットクラムで購入したため、使用前に減圧下50°Cで18時間乾燥を行った(質量比でおおよそ45%減少)。また単層CNTの分散はHomogenizerおよびBath Sonicatorを使用した。3%に調製したPAN—PAA/DMF溶液に対して、フレーク状にした単層CNTを加えHomogenizerで10分2回の超音波処理後、Bath Sonicationを60分間行い、さらに濃度が4%になるようPAN—PAAを加えたのち、再度Homogenizerで10分間の超音波処理を行った。(図2.3.3-1) PAN—PAAの濃度は7.5%、15%、単層CN

T濃度は0.05%、0.5%、1%のものを調製した。超音波による分散をおこなったPAN-CNT分散液の分散状態を図2.3.3-2に示す。0.5%、1%ともに比較的均一な分散液を得ることができた。

単層CNTを添加することによる高分子溶液の増粘効果を調べるため粘度を測定した。PAN-PAA濃度が15%の場合、20℃下でCNTを0.5%含むもので約1.6倍、1%含むものでは約2倍程度に増加することが分かった。(図2.3.3-3)。この増粘効果によって、乾湿式紡糸におけるエアギャップを比較的大きくとも安定にドープを送液することが可能になることが分かった。

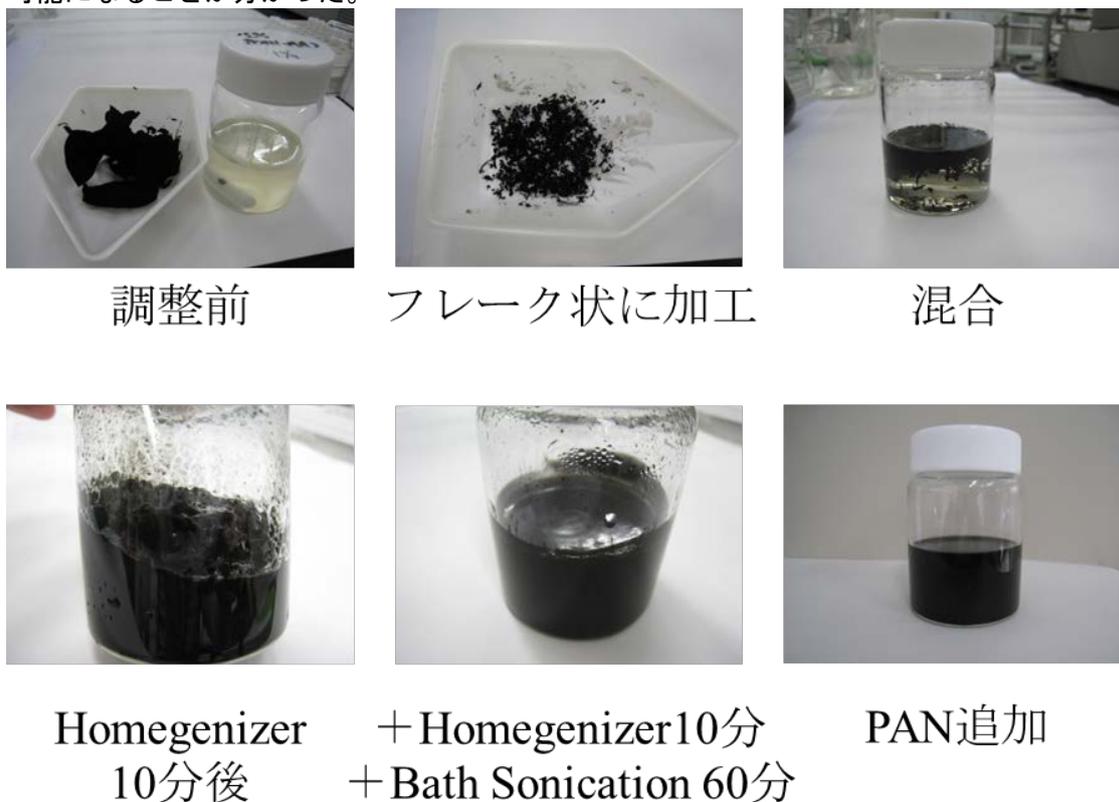


図2.3.3-1 PAN系高分子への単層CNT分散プロセスの様子

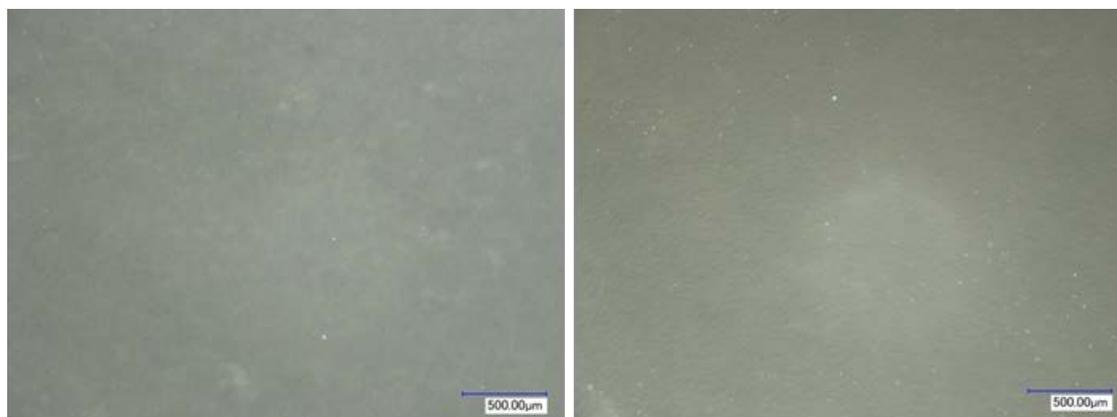


図2.3.3-2 PAN-CNT分散液の光学顕微鏡観察写真

(左：0.5% CNT、右：1% CNT)。高分子濃度は15%。

Polymer conc.(%)	15	15	15
CNT conc.(%)	0	0.5	1
viscosity [Pa·s]	8.53	13.70	16.77

図 2.3.3-3 粘度測定結果

湿式紡糸装置の概略図を図 2.3.3-4 に示す。凝固液には 50%DMF/水、洗浄液には水を用いた。室温下で紡糸を行い、凝固浴槽および洗浄浴槽の温度は 18°Cから 24°Cであった。口金は 0.3mm、1 孔のものを用いた。

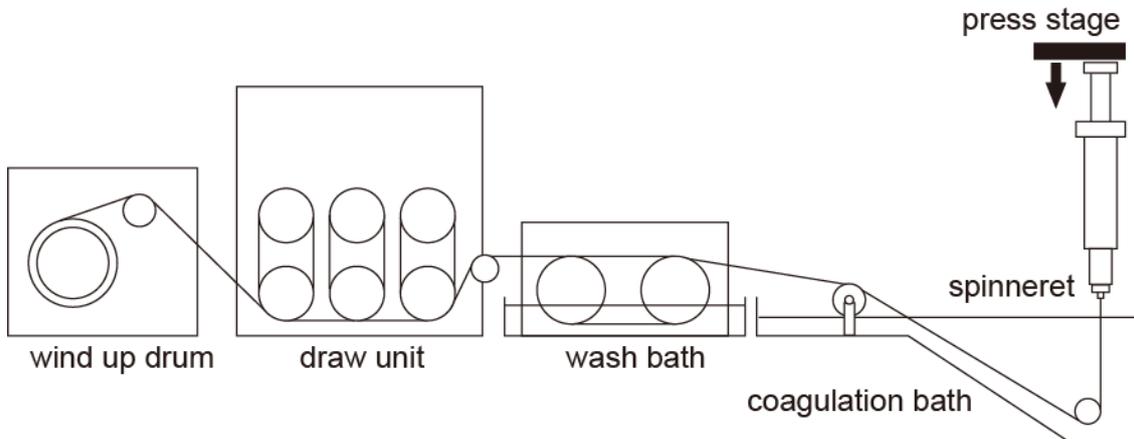


図 2.3.3-4 湿式紡糸装置概略図

本研究において、ドープの吐出量は常に一定であり、体積換算で 36m/minである (V_0)。延伸工程を加熱延伸のみで行った試験においては、凝固浴槽通過後の洗浄浴槽における巻き上げ速度 (V_1) は糸にゆるみが生じない程度の速度で設定し、その上で延伸ユニットにおいて破断が生じる寸前まで回転速度を増加させた。延伸ユニットは三段階で変速が可能であり、主に一段目ローラー (V_{21}) を乾燥に用い、延伸は二段目 (V_{22}) と三段目 (V_{23}) ローラー間で行った。延伸ユニット一段目の速度 (V_{21}) は V_1 に対して、1~2m/min程度速度を上げ、張力が洗浄後の糸にかかった状態で送った。 V_{22} は V_{21} に対して 2~4m/min程度速度を上げた。最終の回収ローラーはトルクモーターによって構成されており、開始当初は V_{23} の最大速度 (60.1m/min) 付近に設定し、糸が V_{23} 最大値を超えても延伸が可能な場合には、順次速度を増加させた。

多段階で延伸工程を繰り返した試験においては、溶液状態から凝固状態における延伸倍率 (jet stretch ratio) R_1 は式 (1) を用いて算出した。一方、加熱延伸工程のみの試験においては吐出速度 V_0 が V_1 を上回っており、凝固浴槽内での延伸はかかっていないものとした。

$$R_1 = V_1 / V_0 \quad (V_0 < V_1) \quad (1)$$

$$= 1 \quad (V_0 > V_1)$$

洗浄浴槽から延伸ユニットにおける延伸倍率 (hot drawing ratio) R_2 は、三段目ローラーにおいて V_{23} の最大値より低い速度で糸の破断が生じる場合は式 (2) を用いて算出した。

$$R_2 = V_{23} / V_1 \quad (V_{23} < 60.1 \text{ m/min}) \quad (2)$$

糸が V_{23} 最大値を超えてなお延伸が可能な場合は、回収ローラーの回転速度 V_3 を用いて式 (3) で算出した。

$$R_3 = V_3 / V_1 \quad (V_{23} = 60.1 \text{ m/min})$$

総延伸倍率 R_1 は jet stretch ratio (R_1) と hot drawing ratio (R_2 または R_3) の積で計算した。また、多段階の延伸操作を行う際には、上記の方法を用いて算出した各延伸工程における延伸倍率を積算することによって算出した。

作製した試験糸の引張試験は Tensilon を用いて行った。チャック間は 25mm, 20mm で行い、各試験とも引張速度はチャック間に対して 1mm/min で行った。また熱機械測定には TMA instrument TMA Q400 を使用し、温度変調 TMA を行った。測定条件は昇温レート 3°C/min、温度振幅 3°C、温度変調周期 120 秒を適用した。

0.5% 単層 CNT を含む PAN-CNT 糸および単層 CNT を含まない PAN 糸を紡糸し、引張試験を行った結果を図 2.3.3-5 に示す。最大で 2.7cN/dtex 程度の糸が作製できた。図 2.3.3-5a に見られるように、エアギャップをとるとき (乾湿式紡糸) ととらない時 (湿式紡糸) では明らかに糸の強度に差が生じる。一方、エアギャップは 10~20mm 程度のとき強度が比較的高く、単層 CNT を加えた糸の方がわずかながら強度が高くなることが分かった (Gap 10mm のとき最大でおよそ 10% 程度の増加)。図 2.3.3-5b のように最大延伸倍率 (糸が破断した時の延伸倍率) を横軸にとると明確な相関関係は見出しにくい。エアギャップをとった群では単層 CNT を添加した糸では最大延伸倍率の増加によって強度にわずかな増加傾向がみられるが、単層 CNT を含まない糸ではむしろやや減少している傾向にある。

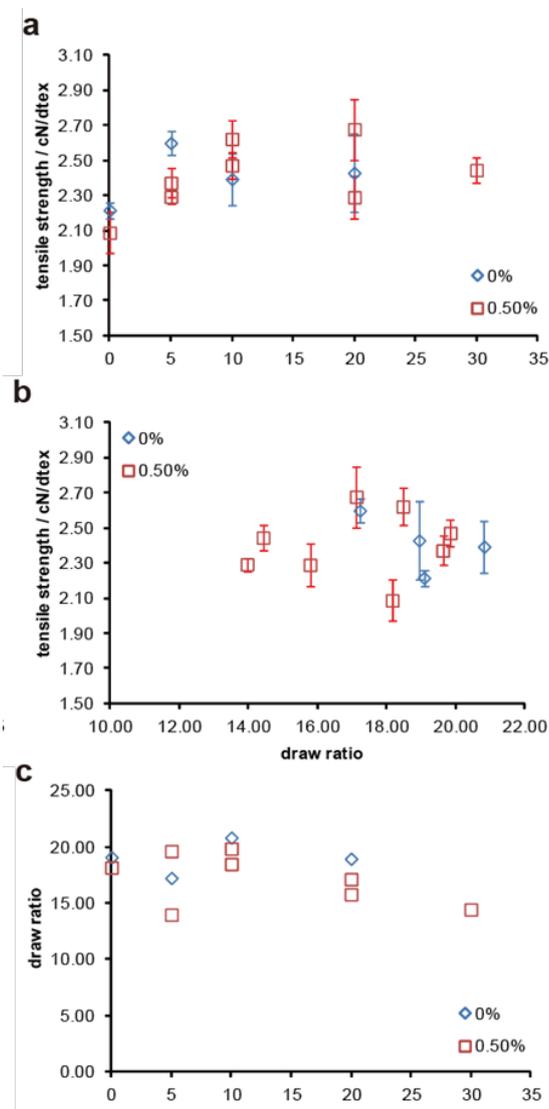


図 2.3.3-5 引張強度、エアギャップおよび延伸倍率の相関性

一方で図 2.3.3-5c に示すようにエアギャップと延伸倍率にはわずかに相関がみられ、エアギャップが 10mm 程度までは若干の増加傾向を示すが、以降は減少傾向にある。これはエアギャップ増加に伴って凝固浴槽投入段階で糸の繊度が徐々に低下するため、「糸の最大耐荷重が減少する」とこと、ギャップをとることによって「分子の引き揃え効果が生じ最大耐荷重が増加する」ことのバランスで生じている可能性がある。

強度試験を通して、単層 CNT 添加に伴う増粘効果によってエアギャップ長を長くとも安定してドープを供給できる点においては単層 CNT を添加材として用いる利点はあるが、エアギャップ長を広げることそのものについては実際には性能に大きく影響を与えず、少なくとも 0.5% の単層 CNT 含有量では糸の大きな補強効果は認められないことが分かった。エアギャップを大きくとることによって、より強度の改善が見込めるようなポリマー（液晶性ポリマーなど）においては、単層 CNT 添加によってギャップ長をよ

り安定的に増加できる効果を明確に示すことができる可能性がある。

図 2.3.3-6 に PAN-CNT 系 (0.5% CNT 含有) と PAN 系の弾性率を示す。全体として、単層 CNT を含む系は含まない系よりも弾性率が高く、およそ 40%~50% の増加が認められた。わずかな量の単層 CNT 添加でも、弾性率の増加には効果があることが分かった。

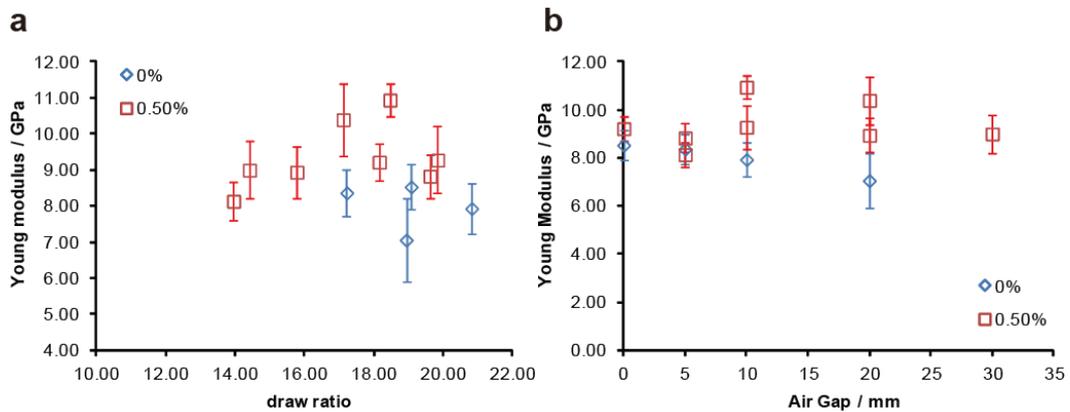


図 2.3.3-6 PAN系およびPAN-CNT系の弾性率

CNT を 0.5% 含む PAN-CNT 系と PAN 系の熱機械測定結果を図 2.3.3-7 に示す。系はいずれも温度の増加と共に全体として収縮するが、CNT を含む系はより形状変化をしにくくなっていることが示された。CNT の添加によって熱に対する形状の安定性向上に効果があることが分かった。

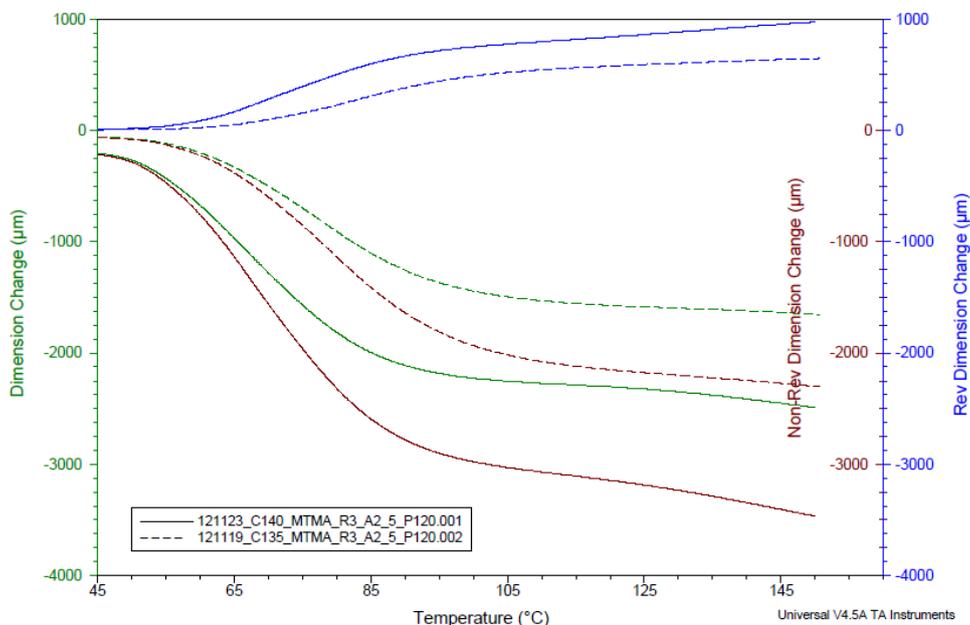


図 2.3.3-7 PAN-CNT系、PAN系の熱機械測定結果。

実線：PAN系、破線：PAN-CNT系 (0.5% CNT 含)。

青：可逆成分、赤：不可逆成分、緑：合計 (赤+青)

続いて二段階で延伸を行い糸を作製した。エアーギャップは 20mmで固定し、凝固浴槽内での延伸倍率 (Jet stretch ratio) を 2 倍 ($V_1=72\text{m/min}$) として糸を巻き取洗浄したのち、加熱延伸を行った。この工程では計算上は、加熱延伸を行った場合よりも低い総延伸倍率になるが、実際には最低で 1tex 程度、最大でも 3tex 程度のものが作製できる (図 2.3.3-8a)。すなわち糸形状に対しては、jet stretch が大きく影響を与えることがわかる (凝固過程での形状の規定が重要)。加熱延伸のみの場合と比べて糸の強度は単層 CNT ありの場合は 2.2~2.5cN/dtex と若干減少し、単層 CNT なしの場合は平均約 1.5cN/dtex で顕著に弱くなることが分かった (図 2.3.3-8b)。これは、jet stretch よりも hot drawing の方が延伸に効果的であることを示しており、過去の文献の記述とも一致する。

糸の弾性率については強度と同様に明確な差が出ており、0.5%の添加でも 2 倍程度増加がみられる (図 2.3.3-8c)。また、弾性率の増加に伴って糸の破断伸び率は小さくなっており、形状変化がしにくい状態になっていることがわかる。しかし、これは単層 CNT ありの糸の弾性率が加熱延伸の場合に比べて向上したわけではなく (ほぼ同程度)、単層 CNT なしの糸の強度、弾性率が低下したことによる差である。

さらに Jet stretch ratio を最大にとった場合 (およそ 7~10 倍) には最大の総延伸倍率や織度はほぼ変わらないが、強度の低下および弾性率の低下度合がこれよりも大きくなる。エアーギャップの増減を行っても、特に総延伸倍率や強度の差などはなかった。

プローバーを用いて電気伝導度の測定を行ったが、現在のところ CNT あり (0.5%, 1%)、なしの糸の間で大きな違いは認められておらず、明確な計測値は得られなかった (少なくとも $10^{12}\Omega$ 以上)。これは単層 CNT の分散が均一であるためと考えられる。

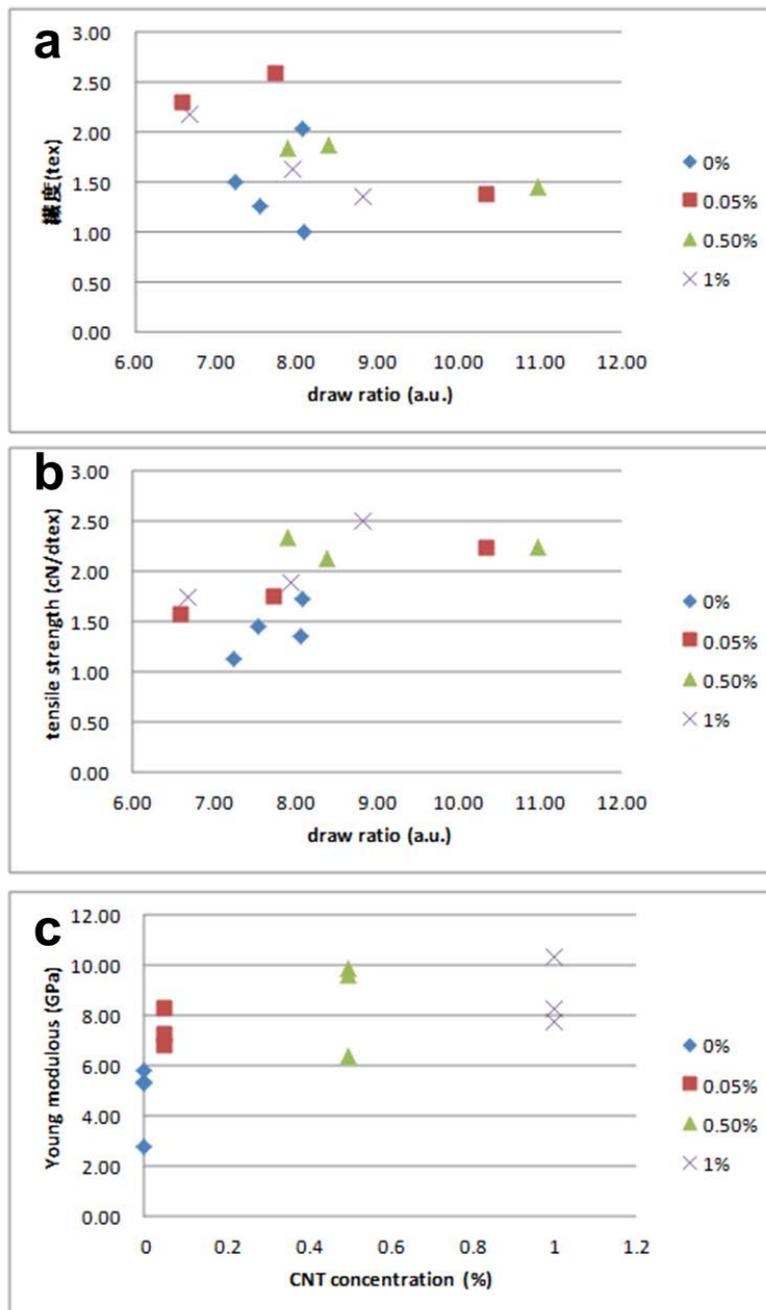


図 2.3.3-8 二段階紡糸の延伸倍率と織度 (a)、二段階延伸で作製した糸の引張強度 (b) と弾性率 (c)

以上より、eDIPS CNTを複合したPAN糸について以下のことが明らかになった。

- ✓ 乾湿式紡糸法によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸を作製した。
- ✓ 0 単層CNTの添加によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸において強度の増加 (最大 10%程度)、弾性率の向上 (40~50%) が見られた。

- ✓ 単層CNTの添加によって増粘効果が認められた。ドープの吐出が安定化し、乾湿式紡糸におけるエアギャップがとりやすくなる効果がある。
- ✓ 単層CNTを添加することにより熱による形状変化がしにくくなり、形状安定性が向上することが明らかになった。
- ✓ 段階的な延伸によって、糸の繊度を下げることができるが、総延伸倍率に対する Jet stretch ratio の割合が大きくなるにつれて、強度や弾性率は低下する傾向にある。Jet stretch ratio が2倍程度の時には単層CNTありの場合、加熱延伸の場合と同程度の強度、弾性率の糸を作製できる（単層CNTなしでは困難）。

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. 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。

: PAN系高分子材料溶液中に単層CNTを0~1%まで分散することに成功し、乾湿式紡糸法によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸を作製して、強度と弾性率においてその補強効果を確認した。

: 達成

(まとめ)

(1) 乾湿式紡糸法によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸を作製し、強度の増加（最大10%程度）、弾性率の向上（40~50%）を確認した。

(2) 単層CNTの添加によって増粘効果が認められた。ドープの吐出が安定化し、乾湿式紡糸におけるエアギャップがとりやすくなる効果がある。さらに単層CNTを添加することにより熱による形状変化がしにくくなり、形状安定性が向上することが明らかになった。

(3) 段階的な延伸によって、糸の繊度を下げることができるが、総延伸倍率に対する Jet stretch ratio の割合が大きくなるにつれて、強度や弾性率は低下する傾向にある。Jet stretch ratio が2倍程度の時には単層CNTありの場合、加熱延伸の場合と同程度の強度、弾性率の糸を作製できる（単層CNTなしでは困難）。

(今後の展開)

今後、本研究において開発した分散基盤技術や紡糸加工性における単層CNT添加の優位性を成果として生かして、様々な用途開発へ向けた研究開発を行い、単層CNTの用途開拓のために貢献する予定である。

2. 4 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発

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

2. 4. 1-1 透明導電フィルム用高品質グラフェン合成技術開発

○不純物取り込みの抑制、高品質グラフェン合成用基材および in-situ 前後処理技術の開発

グラフェンは sp² 結合した炭素からなる一層あるいは数層の二次元シートである[1、2]。グラフェンは、たいへん優れた電子的、光学的および機械的特性を有するため、次世代の透明電極材料として期待されている。とくにその柔軟性と薄さのため、現在透明電極として主に利用されるスズ添加酸化インジウム(ITO)[3]にはない、新たな可能性を有する。

最近、銅基板上に熱CVDによるグラフェン膜の合成法が開発された[4-12]。銅を基材とする熱CVD法によるグラフェンの成長は、銅の融点(1085°C)に近い1000°Cという高温を必要とする。したがって、グラフェン合成中の銅の蒸発による基板表面の形態変化や、銅箔の塑性変形によるマイクロクラックの生成など、高温に起因する問題が発生する。これらはグラフェンの品質向上の妨げとなっており、工業利用のために解決する必要がある。我々は、表面波マイクロ波プラズマCVDを用いて低温でのグラフェン合成技術を開発してきた[14-16]。この方法を用いて300°Cという低い基板温度でのグラフェンの合成を実証した。その一方、低温合成に密接に関連してグラフェンの結晶品質の改善のために解決すべき問題が残っている。一つは銅箔の表面洗浄技術であり、もう一つはCVD装置内の雰囲気から堆積グラフェンへの不純物の混入である。後者では特に反応容器内のプラズマによって石英窓からエッチングされて放出されるケイ素不純物が問題である。

市販の銅箔表面は大気中での酸化を防止するため防錆処理が施されている。銅箔表面に防錆処理膜が予め形成されている場合でも、多くの場合、表面は薄い銅酸化物で覆われている。銅酸化物及び防錆処理膜は、グラフェンの合成に不可欠な銅表面の触媒作用を阻害し、グラフェンの結晶性に悪影響を与える。グラフェンの熱CVD合成では、銅箔基材の電解洗浄及びそれに続く反応容器内での1000°C程度の高温処理が銅酸化物と防錆処理膜の除去に有効である。さらに銅箔の表面平坦性を向上するため、電解洗浄及び高温処理の前に化学機械研磨(CMP)が行われることもある[17-18]。電解洗浄の欠点は湿式法とであることと、CVD成膜の前に再汚染の可能性があることである。したがってCVD法とより相性の良い洗浄法の開発が望まれる。銅基板の表面のプラズマによる洗浄法を確立することによって、反応容器の中で連続的に基材表面の洗浄とグラフェンの堆積を行うことができ、再汚染を防止することが可能となる。

プラズマを利用する多くのプロセスでは、プラズマを安定に維持するために不活性ガスが添加される。アルゴンは安価な不活性ガスとして一般的に使用される。しかしアルゴンは重いため、反応容器を構成する材料がスパッタリングで放出され、合成するグラフェンに不純物として取り込まれるという問題がある。表面波マイクロ波プラズマCVDの場合、最も問題のある不純物は、マイクロ波透過用の石英窓からスパッタされるシリコンである。堆積した膜への不純物の混入を防止するため、不活性ガスとして

最も小さいスパッタ収率が期待でき[19-21]、それにより不純物混入を防止するのに有効であると考えられるヘリウムを用いて、グラフェンの低温プラズマCVD合成の検討を実施した。

図 2.4.1-1-1-1 は、表面波マイクロ波プラズマCVD装置の概略図である。マイクロ波伝搬のための導波管が反応容器に接続されている。石英窓を通して反応容器内にマイクロ波を放射するため、導波管にはスロットアンテナが装備されている。表面波プラズマの場合、高密度のプラズマが石英窓の表面に沿って励起される。表面波プラズマでは、2.45GHzのマイクロ波によって励起されるプラズマのカットオフ密度 $7.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ を超える密度のプラズマが励起される。これが表面波プラズマの生成の証明となる[22-26]。この場合マイクロ波は生成したプラズマを貫通することができず、銅箔基板は直接マイクロ波にさらされないため、マイクロ波の直接照射による銅箔基板の不必要な加熱を避けることができ、基材を低温に維持することが可能である[16、22]。

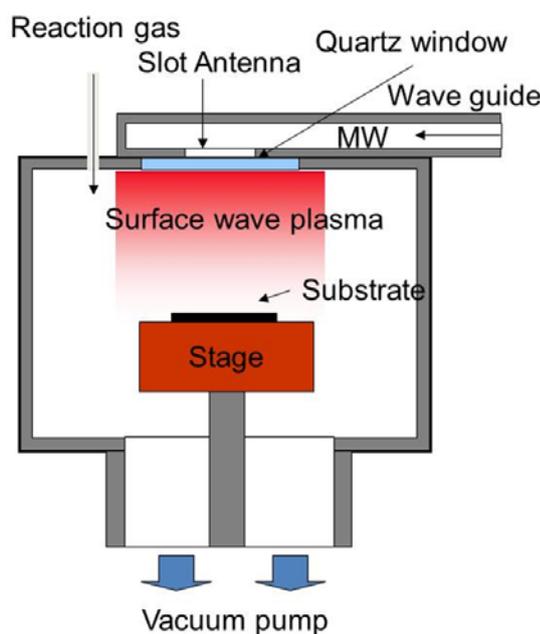


図2.4.1-1-1-1 表面波励起マイクロ波プラズマCVD装置の概念図

グラフェン合成用の基材として厚さ $33 \mu\text{m}$ のタフピッチ銅箔(純度 99.7%)を使用した。Ar/H₂および He/H₂の二種類の混合ガスを用いてプラズマ前処理を比較した。銅箔基材は石英窓から 50mmに配置し、基材温度を 350~400°Cに保持した。前処理の時間は1分とした。プラズマ前処理による銅箔表面の洗浄効果は、X線光電子分光法(XPS)(アルバックファイ社、Phi ESCAモデル 5800X、AlK α)により確認した。XPS測定は、プラズマ洗浄後に反応容器から取り出した後に行った。洗浄後の大気暴露による銅箔表面の酸化の影響があり、定量的な評価が困難なため、すべての試料について同一条件でXPS測定を行い、スペクトルを比較した。

反応容器内での銅箔基材のプラズマ前処理に続いて、He/H₂/CH₄とAr/H₂/CH₄の二種類の混合ガスを用いてグラフェンのプラズマCVD合成を行った。堆積時間は20分とした。合成したグラフェン膜をラ

マン散乱分光 (XploRa, HORIBA, スポットサイズ $1\mu\text{m}$, 638nm)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) (JEOL-2100F, 加速電圧 200KV, EDS検出器 JED-2300° F)、XPS で評価した。断面 TEM 観察用試料をガリウム集束イオンビーム加工で作製するために、合成したグラフェン表面に非晶質炭素薄膜を蒸着して補強した。TEM 観察は加速電圧 300keV で行った。

図 2.4.1-1-1-2 は購入したそのままのタフピッチ圧延銅箔基板の XPS サーベイスpekトルである。このように、Cu $3d$, $3p$, $3s$, $2p$, $2s$ および Cu オージェに対応するピークが観測された。さらに C $1s$ と O $1s$ のピークが強度の小さい Si $2p$, N $1s$ とともに観測された[27]。これらは、窒素を含む有機ケイ素及び炭化水素化合物がタフピッチ圧延銅箔の表面を保護するためにコーティングされていることを示唆する。我々はプラズマ前処理により銅箔基材表面からこれらの不純物の除去を試みた。

図 2.4.1-1-1-3 にプラズマ前処理前後に観察した銅箔基材の XPS 高分解能pekトルを比較した。

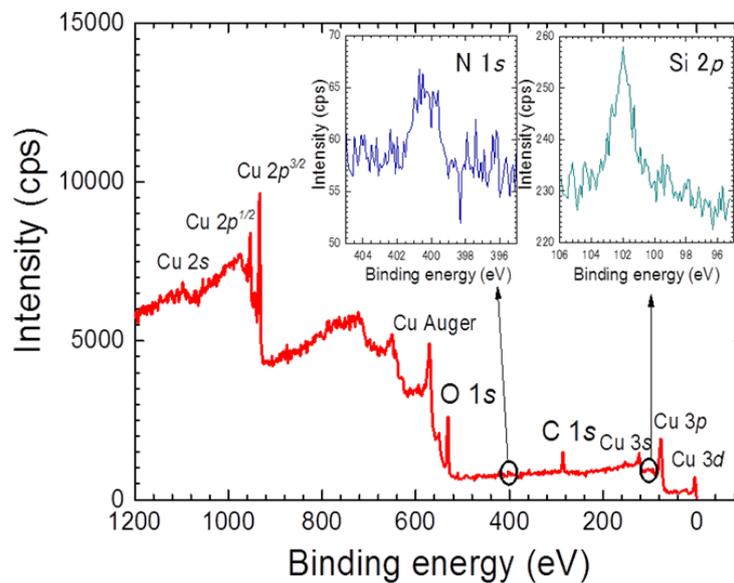


図2.4.1-1-1-2 プラズマ処理前のタフピッチ銅箔のXPSpekトル

まず、プラズマ処理による銅箔表面の銅酸化物の除去を O $1s$ の信号により調べた。O $1s$ の結合エネルギーpekトルを図 2.4.1-1-1-3(a) に示す。Ar/ H_2 によるプラズマ前処理の場合、O $1s$ ピークが購入したそのままの銅箔基材で観測され、酸素はこのプラズマ処理により効率的に除去されなかったことを示す。さらに、ピークはより明瞭に分離されており、一定量の酸化物が Ar/ H_2 プラズマ処理の間に新たに形成されたことを示唆する。これとは対照的に He/ H_2 プラズマ処理では O $1s$ ピークは消失しており、酸素が効率的に除去されたことを示している。

次に図 2.4.1-1-1-3(b) に示すように、Cu $2p$ の結合エネルギーpekトルを調査した。購入したそのままの銅箔基材では、軌道-スピンカップリングによる Cu $2p$, $2p^{3/2}$ (933eV)、 $2p^{1/2}$ (953eV) とともに、二価の銅酸化物に起因するサテライトピーク (942.5eV 及び 963eV) を観測した[28-32]。購入したそのままの銅箔の Cu $2p^{3/2}$ ピークは高エネルギー側に幅が広がっているが、これは Cu(OH) $_2$ 、CuO などの二価の銅酸化物によるものである[28-32]。

Ar/H₂ プラズマ 前処理の場合には、二価銅の酸化銅のCu 2p^{3/2}の幅の広いピーク (934. 5eV及び 942. 5eV) は消失している。一価の銅酸化物 (Cu₂O) によるピークが 932. 5eVと 952. 5eV近辺にまだ残っている [28-32]。以上より、購入したそのままの銅箔基材表面は、二価の銅酸化物が一価の銅酸化物 (Cu₂O) / 銅 (Cu) を覆っていることが分かった。

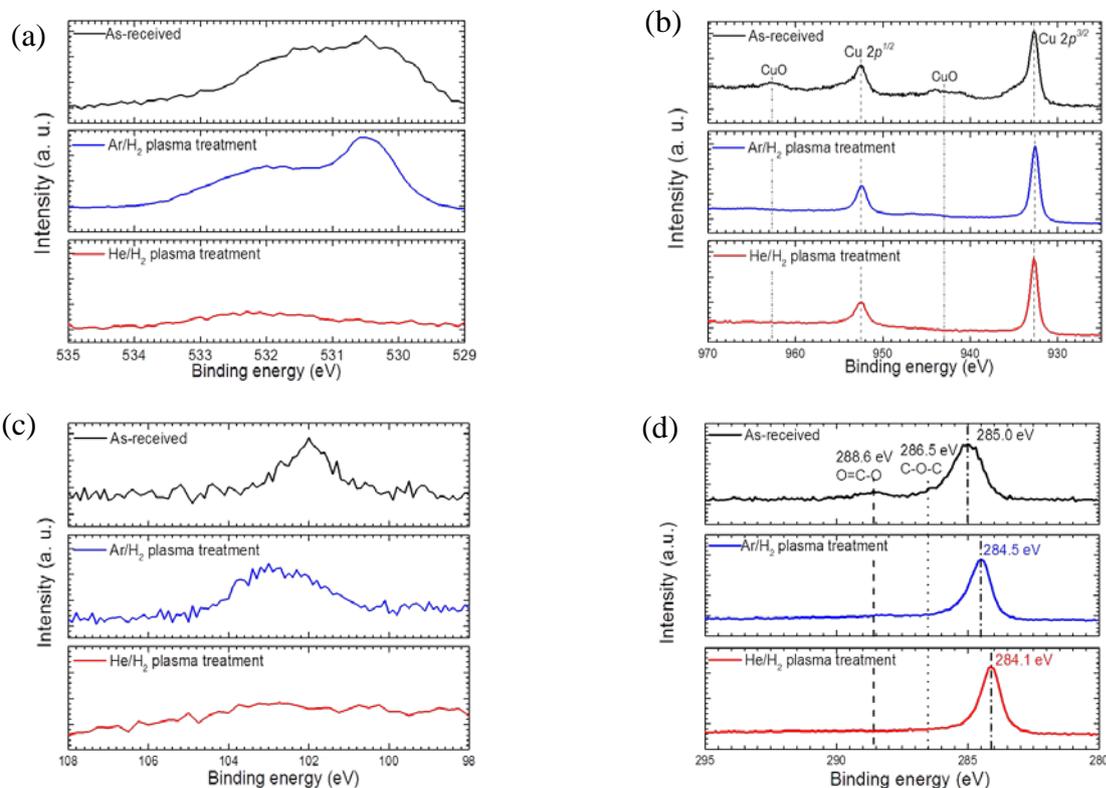


図2. 4. 1-1-1-3 プラズマ処理あり、なしで測定した銅箔のXPSスペクトル。

- (a) O 1s結合エネルギー、(b) Cu 2p結合エネルギー、
(c) Si 2p結合エネルギー、(d) C 1s結合エネルギーピーク。

Ar/H₂ プラズマ 前処理により、二価の銅酸化物は基板から完全に除去されたが、一価の銅酸化物Cu₂Oは除去されずに表面に残留した。一方He/H₂ プラズマ 前処理後のスペクトルでは、一価の銅酸化物Cu₂O、二価の銅酸化物Cu(OH)₂、及びCuOに起因するピークおよびピーク幅の広がりには観察されず、純銅のCu 2p^{1/2}およびCu 2p^{3/2}に起因するピークのみ観察された。これはHe/H₂ プラズマ 処理後には図2. 4. 1-1-1-3 (a)に示すように、銅箔表面の銅酸化物に関連する一切のO 1s信号がなかったからである。以上の結果は、He/H₂ プラズマ 前処理が銅箔表面の銅酸化物を除去するのに非常に有効であることを示している。

次に、図2. 4. 1-1-1-3 (c)に示すように、Si 2pの結合エネルギーのXPSスペクトルにより銅箔基材上のシリコンの不純物の除去を調べる。購入したそのままの銅箔基材表面で、Si 2pの結合エネルギーのピーク (102eV) を観察した。シリコンなどのシロキサン化合物が工場出荷前に銅箔基材表面の保護コーティングとして施されたと考えられる。シリコン化合物のSi 2pの結合エネルギーは、シロキシユ

ニット[33-34]とシリコン酸化物[35]の酸化状態とに依存する。シリコン原子に結合する酸素の個数が増加する、Si 2*p*の結合エネルギーが101eVから103eVにシフトする。図2.4.1-1-1-3(c)に示すSi 2*p*の102.0eVの結合エネルギーはPDMS (poly-(dimethylsiloxane))に対応する[33-34]。Ar/H₂プラズマ前処理の場合、Si 2*p*に起因する103.0eVのピークが新たに出現したが、購入したそのままの銅箔の102.0eVのSi 2*p*のピーク強度はわずかに減少した。Ar/H₂プラズマ前処理による103.0eVのSi 2*p*のピークが出現した理由は二つ考えられる。第一の理由はPDMSの酸化であり、図2.4.1-1-1-3(c)のようにCH₃SiO₂ユニット(PDMS)の酸化によるCH₃SiO₃シロキシ単位の形成を示す。第二の理由は、Ar/H₂プラズマの石英窓のエッチングによるSiO₂の形成である。それとは対照的に、He/H₂プラズマ前処理後の場合Si 2*p*のピークは完全に消失した。以上のように、He/H₂プラズマ前処理は銅箔表面のシリコン酸化物を含むシリコン不純物を効果的に除去し、さらに石英窓のプラズマエッチングを劇的に抑制することが分かった。

さらに、購入した銅箔基材に施される保護コーティング材料を明らかとするため、図2.4.1-1-1-3(d)に示すようにC 1*s*領域のXPSスペクトルを観察した。購入したそのままの銅箔では、285.0eV、286.5eV、288.6eVの三つのピークがあった。285eVに観測された強いピークは、主にsp³混成状態のC-C、C-H結合グループによるものである[36]。286.5eVに観測されたショルダーピークはエーテル/フェノール成分のC-O-C結合によるものであり、288.5eVに観測された最も高い結合エネルギーはエステル/カルボキシル成分のO=C-O結合に起因する[36]。さらに図2.4.1-1-1-2のサーベイスpekトルの挿入図のように、400.2eVに位置する窒素原子の存在も認められる。これは、O=C-O、C-O-C、C-C、C-H基とN元素を含む別の銅箔の防錆剤を示唆するものである。ベンゾトリアゾール(BTAH)が有効な銅の防錆剤として利用されていることはよく知られている[37-38]。BTAH(C₉H₅N₃)はO=C-O、C-O-Cの官能基を有していないが、Finšgarらは10mMのBTAHを含む3%NaCl溶液中で1時間の処理後の銅表面のXPSスペクトルでC 1*s*を観察し[37]、炭素質種の酸化が生じたか、銅の表面に酸化した炭素化合物が吸着したことを示唆した。彼らの報告したスペクトルは、図2.4.1-1-1-3(d)の購入したままの銅箔基材のスペクトルにたいへんよく似ている。彼らは角度分解XPS測定を用いて、銅箔基材の最表面で、572.6eVでのCu-BTAH複合体のオーজেCu-L₃M_{4,5}M_{4,5}領域の信号を観察した。我々の測定は角度分解型ではないので、オーজেCu領域でのCu-BTAH複合体の信号は観察することができなかった。

Ar/H₂によるプラズマ前処理後、プラズマ未処理基板に対して観察された285eVの1*s*のピークは鋭くなり、288.6eVと286.5eVのピークは消失した。これはAr/H₂プラズマ前処理によりBTAHは簡単に分解されることを意味する。285.0eVのC 1*s*ピークはAr/H₂プラズマ前処理により284.5eVにシフトした。284.5eVの結合エネルギーは、正確にPDMSに対応する[34]。したがってPDMSはAr/H₂プラズマ前処理後の銅箔基材上にほぼ残留していた。このことは、Ar/H₂プラズマ前処理後の図2.4.1-1-1-3(a)のO 1*s* (532.0eV)および図2.4.1-1-1-3(c)のSi 2*p* (102.0eV)におけるPDMSの存在と矛盾しない。He/H₂プラズマ前処理後の、284.1eVで観測された結合エネルギーピークは、sp²結合で構成されるHO

PGのものに対応する[39-40]。ラマン測定からそれらは非晶質のsp²炭素膜であることが分かった。

He/H₂プラズマ前処理及びAr/H₂プラズマ前処理の効果の差は、ヘリウム、アルゴンによるSiO₂のスパッタ率の違いに起因すると考えられる。表面波プラズマCVD装置の場合、高密度プラズマが石英窓の近傍に励起されるため、石英窓のスパッタリングによるプラズマ中へのシリコンと酸素との混入が主たる問題であり、基材上にこのような不純物の堆積を抑制する必要がある。Sigmundのスパッタリングの基本的な理論によれば、スパッタリング収率は標的とイオンの原子量と原子番号に依存する[20]。イオンエネルギーが100~600eVの場合、アルゴンイオンによる石英(SiO₂)のスパッタリング収率はヘリウムより2.5から3.8倍大きい。KimらはHe⁺、Ne⁺、Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺のSiO₂基板に対するイオン衝突の分子動力学シミュレーションを報告した[21]。SiO₂基板に対するスパッタリング収量は衝突するイオンの原子番号とともに増加した。これらのイオンの中で最も軽いHeはエネルギーが100eVであってもSiO₂表面の原子に有効にエネルギーを与えることができず、スパッタリング収率がほぼゼロであることを示した。一方ArイオンはSiO₂を効果的にスパッタリングすることが分かった[21]。したがって、He/H₂プラズマ前処理により、石英窓から放出されるシリコンと酸素が銅箔基材に堆積することを抑制することが可能であり、銅箔基材表面を効果的に清浄化することが可能であることが明らかとなった。

Ar/H₂およびHe/H₂プラズマで前処理された銅箔基材へのグラフェンの合成をAr/H₂/CH₄およびHe/H₂/CH₄とで実施し、前処理なしの場合と比較した。図2.4.1-1-1-4にプラズマCVD法で合成し

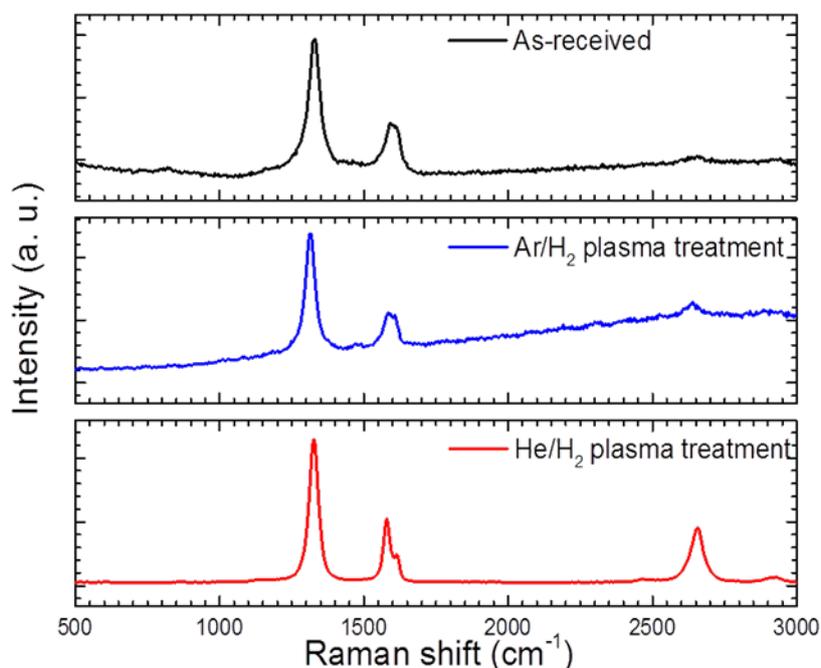


図2.4.1-1-1-4 銅箔基材上に合成したグラフェンのラマンスペクトル

たグラフェンのラマンスペクトルを示す。

He/H₂/CH₄を用いたプラズマCVDにより、購入したままの銅箔基材で、D'バンドに重なるGバン

ド (1520cm^{-1}) と Dバンド (1320cm^{-1}) が観測された。しかし、プラズマ前処理を施していない購入したそのままの基材では 2Dバンドは観測できなかった。Ar/H₂プラズマ前処理に引き続くAr/H₂/CH₄プラズマCVDの場合、2Dバンド (2650cm^{-1}) がGバンドの半分の強度で観測された。He/H₂プラズマ前処理に続くHe/H₂/CH₄プラズマCVDの場合、2Dバンド (2650cm^{-1}) とDバンドがGバンドとほぼ同じ強度で観察された。この結果を後述する透過電子顕微鏡観察と合わせて検討した結果、He/H₂プラズマ前処理した銅箔基材へ低温 ($350\sim 400^\circ\text{C}$) でHe/H₂/CH₄を用いてプラズマCVDで合成したグラフェンの結晶性はAr/H₂でプラズマ前処理した基材への合成より品質が良いことが結論付けられる。すなわち、He/H₂プラズマ前処理は銅箔基材表面の銅酸化物と不純物を効果的に除去し、銅表面のグラフェン合成に対する触媒機能を効果的に回復すると言える。グラフェンのプラズマCVD合成は実質的に数十秒で完了し[12]、短時間でグラフェン膜を合成するポテンシャルを有する。高品質グラフェンを高スループットで連続生産するためには、合成に先立って酸化物と汚染物質を十分に除去する必要がある。

図 2. 4. 1-1-1-5 はHe/H₂/CH₄およびAr/H₂/CH₄とでプラズマCVD合成したグラフェン膜の Si 2pの結合エネルギー周りのXPSスペクトルである。 Ar/H₂前処理後にAr/H₂/CH₄で プラズマCVD合成し

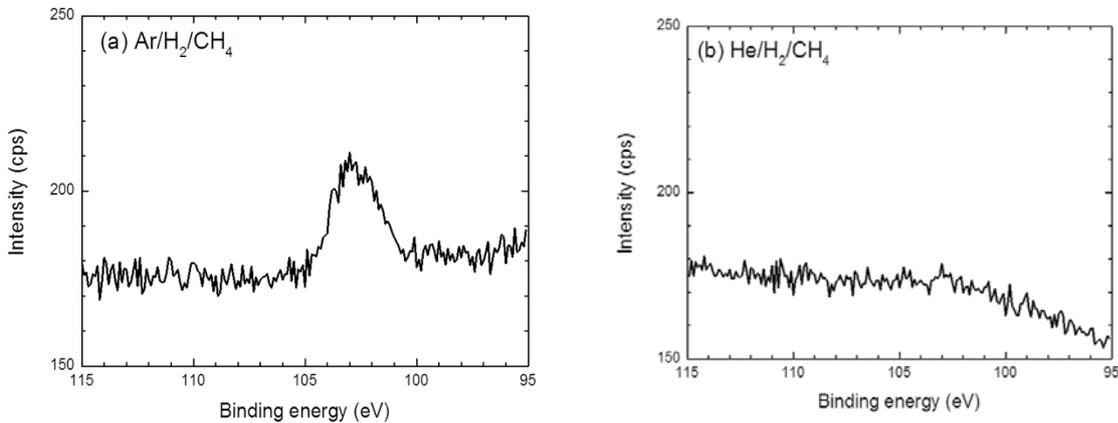


図2. 4. 1-1-1-5 (a) Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂/CH₄XPS 混合ガスを使用して合成したグラフェンでXPS測定した Si 2p 結合エネルギースペクトル

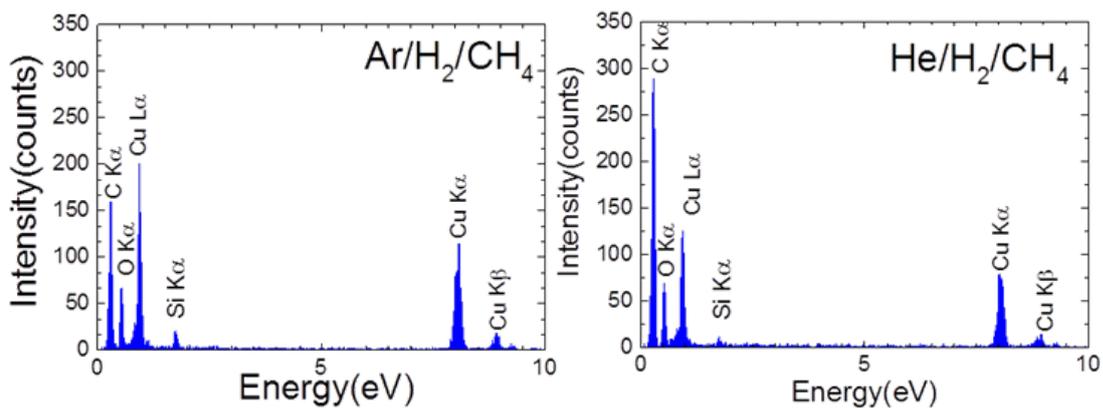


図2. 4. 1-1-1-6 エネルギー分散型X線分光法（EDS）による一層または二層グラフェンの断面元素分析。(a) Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂/CH₄ 混合ガスを使用して合成。

たグラフェンではSi 2p(103.0eV)が明瞭に観察されたが、一方He/H₂/CH₄で堆積した膜では 観察されなかった。膜に含まれる不純物に関してより詳細な情報を得るため、エネルギー分散型X線分光法(EDS)により、たいへん薄い膜(グラフェン1層または2層)の断面元素分析を実施した(図 2. 4. 1-1-1-6)。Ar/H₂/CH₄プラズマで合成したグラフェンの場合、シリコンは約2%検出されたのに対して、He/H₂/CH₄プラズマにより合成した膜ではバックグラウンド信号強度(0.8%)以下であった。以上のXPSおよびEDSによる分析から、石英窓からのシリコン不純物のグラフェン膜への取り込みは、He/H₂/CH₄を使用することにより、Ar/H₂/CH₄より効果的に抑制されることが明らかとなった。

基板の前処理と同様に、プラズマCVDで混合ガスにHeを利用するかArを利用するかは、堆積したグラフェン膜に大きな違いをもたらす。図 2. 4. 1-1-1-7(a)はHe/H₂/CH₄、(b)はAr/H₂/CH₄を用いて 合成し

たグラフェン膜の断面透過電子顕微鏡像である。ヘリウムを用いた混合ガスの場合には、20分間のCVDにより20層程度の多層グラフェン膜が銅箔基材上に直接堆積した。層間隔はグラファイトの0.335nmよりわずかに大きい0.34であった。銅箔基材への熱CVDでは、グラフェンの成長は2~3層に制限される[4]。これとは対照的にプラズマCVDでは、この例に示すように、低温成長であるにもかかわらず、ずっと厚い膜が銅箔基材上に成長可能である。これが本手法の最も顕著な特徴と言える。一方Arを用いた混合ガスで成長したグラフェンの透過電子顕微鏡像では、斜めの層状構造が銅箔基材表面上に確認された。層間隔は0.27~0.28nmであり、CuO(110)の層間隔に一致する。このことはAr/H₂/CH₄プラズマCVD中に銅酸化物層が形成されることを示している。銅酸化物層の表面に沿って層状構造の弱いコントラストも確認された。層間隔は0.34~0.37nmでありグラファイトの層間隔よりかなり大きいので、銅箔基材と同様に堆積したグラフェン層の一部が酸化したことを示唆している。

本項目では銅箔基材のプラズマ前処理方法を開発し、銅箔基材の表面状態と不純物の取り込みを抑制することにより、プラズマCVDで合成するグラフェンの高品質化の手法を開発した。He/H₂を使用する銅箔基材のプラズマ前処理は、Ar/H₂を使用する前処理と比較して効果的に銅箔基材表面の銅酸化物を除去することができ、さらに石英窓のスパッタリングに起因するシリコンによる基材の汚染を効果的に抑制可能である。He/H₂による銅箔基材のプラズマ前処理は、合成するグラフェンの結晶性を向上させる効果も有することを見出した。合成したグラフェンへの石英窓からのシリコンの不純物の混入は、He/H₂/CH₄を用いることにより、Ar/H₂/CH₄を使用する場合と比較して、より効果的に抑制可能である。

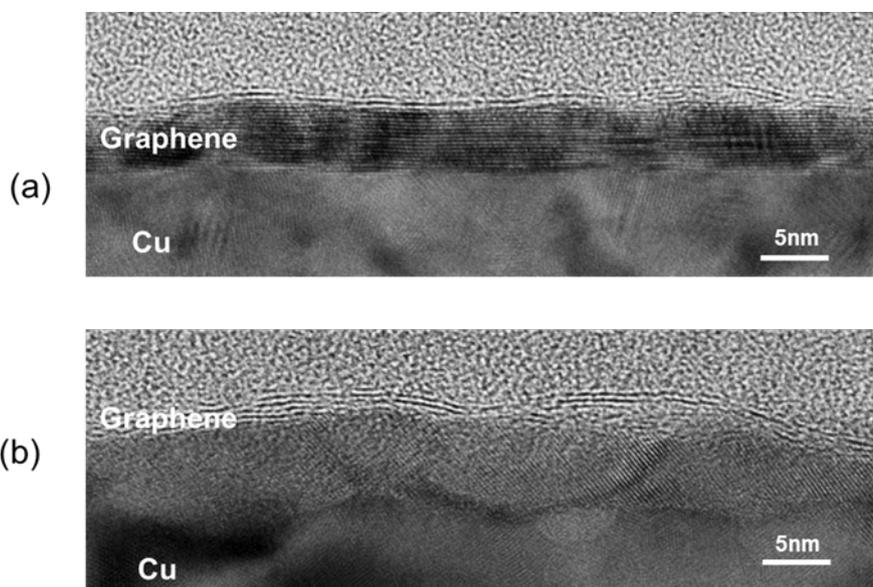


図2.4.1-1-1-7 表面波プラズマにより(a) He/H₂/CH₄混合ガス、(b) Ar/H₂/CH₄混合ガスを用いて合成したグラフェンの断面TEM像

参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: *Science* **306** (2004) 666.
- 2) A. K. Geim and K. S. Novoselov: *Nat. Mater.* **6** (2007) 183.
- 3) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim: *Nature* **490** (2012) 192–200.
- 4) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff: *Science* **324** (2009) 1312.
- 5) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, Y. Xu, X. J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima: *Nature Nanotechnology* **5**(2010)574–8.
- 6) T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn and T. W. Lee: *Nature Photonics* **6**(2012)105–10.
- 7) Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, C. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell and J. M. Tour: *ACS Nano* **6**(2012)9110.
- 8) I. Vlassiuk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos and S. Smirnov: *Carbon* **54**(2013)58.
- 9) P. Y. Huang, C. S. R-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, D. A. Muller: *Nature* **469** (2011) 389.
- 10) L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger: *Nano Lett.* **10**(2010)3512.
- 11) M. Ishihara, Y. Koga, J. Kim, K. Tsugawa, M. Hasegawa: *Mater. Lett.* **65** (2011) 2864.
- 12) B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, S. Mizuno: *Carbon* **50** (2012) 57.
- 13) T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umez, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, and D. Hobara: *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 023112.
- 14) J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa, and S. Iijima: *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 091502.
- 15) T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, and S. Iijima: *Carbon* **50** (2012) 2615.
- 16) T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara, and M. Hasegawa: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 063001.
- 17) Z. Luo, Y. Lin, D. W. Singer, M. E. Berck, L. A. Somers, B. R. Goldsmith and A. T. Johnson: *Chem. Mater.* **23**(2011)1441.
- 18) G. H. Han, F. Gänes, J. J. Bae, E. S. Kim, S. J. Chae, H. J. Shin, J. Y. Choi, D. Priyat and Y. H. Lee: *Nano Lett.* **11**(2011)4144.
- 19) M. L. Hartenstein, S. J. Christopher and R. K. Marcus: *J. Anal. At. Spectro.* **14**(1994)1039.
- 20) P. Sigmund: *Phys. Rev.* **184** (1969) 383–415.
- 21) D.-H. Kim, G.-H. Lee, S. Y. Lee and D. H. Kim: *J. Cryst. Growth* **286**(2006) 71.
- 22) H. Sugai, I. Ghanashev, and M. Nagatsu: *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** (1998) 192.
- 23) H. Sugai, I. Ghanashev, K. Mizuno, :*Appl. Phys. Lett.* **77** (22) (2000) 3523.
- 24) K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga: *New Diamond Frontier Carbon Technol.*

- 16 (6) (2006) 337.
- 25) J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga, M. Hasegawa: *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** (2010) 015003.
- 26) K. Tsugawa, S. Kawaki, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, H. Sakakita, H. Koguchi, M. Hasegawa, : *Diamond Relat. Mater.* **20** (2011) 833.
- 27) Z. H. Gan, G. Q. Yu, B. K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao, and Y. Q. Fu: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 81.
- 28) J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky and M. T. Czyzyk: *Phys. Rev. B* **38**(1988)11322.
- 29) C. C. Chusuei, M. A. Brookshin and D. W. Goodman: *Langmuir* **15**(1999)2806.
- 30) B. Balamurugan, B. R. Mehta, and S. M. Shivaprasad: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3176.
- 31) M. Yin, C-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu and S. O' Brien: *J. Am. Chem. Soc.* **127**(2005)9506.
- 32) S. K. Chawla, N. Sankarraman and J. H. Payer: *J. Electr. Spectrosc. & Relat. Phenom.* **61**(1992)1.
- 33) B. Schnyder, T. Lippert, R. Kötz, A. Wokaun, V-M. Graubner and O. Nuyken: *Surf. Sci.* **532-535**(2003)1067.
- 34) L-A. O' Hare, A. Hnes and M. R. Alexander: *Surf. Inter. Analy.* **39**(2007)926.
- 35) J-H. Lin, H-C. Chiu, Y-R. Lin, T-KWen, R. A. Patil, R. S. Devan, C-H. Chen, H-W. Shiu, Y. Liou and Y-R. Ma: *Appl. Phys. Lett.* **102**(2013)031603.
- 36) M. J. Webb, P. Palmgen, P. Pal, O. Karis and H. Grennberg: *Carbon* **49**(2011)3242.
- 37) M. Finšgar, J. Kovač and I. Milošev: *J. Electrochem. Soc.* **157**(2010)C52.
- 38) R. M. Souto, V. Fox, M. M. Laz, M. Pérez and S. González: *J. Electroanal. Chem.* **411**(1996)161.
- 39) H. Kinoshita, M. Umeno, M. Tagawa and N. Ohmae: *Surf. Sci.* **440**(1999)49.
- 40) T. Terasawa and K. Saiki: *Carbon* **50**(2012)869.

○極低炭素濃度プラズマCVDの開発

グラフェンは炭素原子が蜂の巣構造に配列した究極に薄い原子層膜である。したがってその薄さのため電子の絶対数は少ないが、高い移動度によって補われることにより導電性を確保している [41-43]。グラフェンはその薄さや柔軟性など、スズ添加酸化インジウム(ITO)が有していない特性により新規な透明導電膜の材料として期待されている。最近は特に、電子デバイス応用で必要となるバンドギャップ出現の可能性のあるAB積層の二層グラフェンの選択成長制御が期待されている[44]。

グラフェン透明導電膜の工業応用のため、高品質かつ高スループットの合成法の確立が必要である。透明導電性フィルムの製造技術の観点から、遷移金属(特に銅)を基材とする化学気相蒸着(CVD)によるグラフェンの合成が、現時点で最も有望である [45]。現在、可視光透過率 90%(グラフェン四層)でシート抵抗 30Ωが、熱CVDで合成される高性能グラフェンの指標である[46]。ITO透明電極よりも高い発光効率を有するグラフェンアノードを利用した有機発光ダイオード(OLED)の試作も報告さ

れた[47]。このようなグラフェンの透明電極応用では可視光透過率 90~93%が要求されるため、3、4 層のグラフェンが必要となる。したがって単層のみならず複数層のグラフェン合成の制御性を高める必要性がある。

ロールツーロール法によるグラフェンの大量生産を実現するための熱CVDの課題は、1000°Cの処理温度による装置の熱負荷である。さらに合成時間の大幅な短縮も要求される。銅箔基材の直接通電加熱により装置の熱負荷を低減し、950°Cでグラフェンのロールツーロール熱CVD合成する試みが報告された[48]。この例では、銅箔の送り速度は毎秒 1.5mm であり、工業的な連続生産とするためさらなる高スループットが要求される。また銅箔基材の熱膨張・熱収縮によるマイクロクラックの発生を抑制しグラフェンの品質を向上するため、いっそうの低温化が求められている。

我々は、処理温度の低温化と処理速度の向上を同時に達成するグラフェンのプラズマCVD法の開発を行ってきた。銅箔基材の巻き取り速度毎秒 5~10mmで高スループット合成するロールツーロール方式低温表面波プラズマCVD法をデモンストレーションした [49] [50]。グラフェンのプラズマCVDの現状の課題は、結晶サイズが 10nm以下と小さく、これにより電気伝導性が阻害されていることである。この原因は、グラフェンのプラズマCVDが有する非常に大きな成長速度と高い核形成密度により、二次元方向の成長が阻害され、サイズの小さなフレーク状の結晶の多層構造の形成と層数制御性の劣化が生じていることである。

本研究ではグラフェンの合成に使用する炭素源の濃度を低減することにより、核生成密度の抑制を図り、グラフェンの結晶サイズ拡大と層数の制御性の改善を試みた。究極の低炭素源濃度として、メタンなどの含炭素ガスを供給することなく、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される微量の炭素を利用した。この手法の開発によりグラフェンの結晶サイズの拡大とそれに伴い電気特性の大幅改善を達成した。さらにAB積層構造を持つ二層グラフェンを制御性良く高収率で合成することにも成功した。本手法は銅箔基材の通電加熱と水素プラズマ処理を組み合わせた手法であり、合成温度も 850°Cと熱CVDと比較してより低温であり、かつ短時間であるという工業的に有利な手法である。

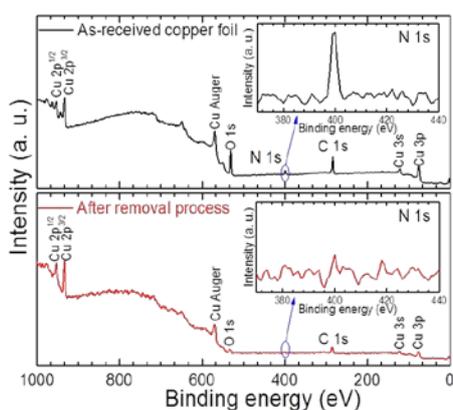


図2.4.1-1-2-1 購入したそのまま、および防錆処理膜除去処理後の銅箔のXPSスペクトル

6.3 ミクロン厚のタフピッチ銅箔をグラフェン合成の基材として使用した。多くの場合、購入したそのままの銅箔の表面は防錆処理が施されている。防錆剤はグラフェンの合成の汚染源となるため、プラズマ処理に先立って5重量%の H_2SO_4 に一分間浸漬し、その後イオン交換水で洗浄し、さらに窒素ガスで乾燥させることにより注意深く除去した。図2.4.1-1-2-1に示すように防錆剤除去プロセスの効果はXPS測定で確認した。

次に反応容器中の水素20Paの雰囲気中で直接通電加熱により300、400、600、800、1000°Cの各温度で15分間熱処理を行い、反応容器内で室温に冷却した。熱処理した銅箔の面積は6mm×6mmであった。図2.4.1-1-2-2に示すように、各温度で加熱処理した銅箔をラマン分光法(堀場製作所XploRa、直径1 μ mのビームスポット632nm)によって調べた。

本研究では水素プラズマ処理を用いて、銅箔基材あるいは反応容器の環境から供給される極微量の炭素源を利用してグラフェンを合成する[51]。水素プラズマ処理は水素ガス流量30sccm、圧力5Paで30秒間行った。グラフェン膜のように原子層の極限の薄さの膜に対して、プラズマのイオン衝撃による欠陥発生は重大な問題である。プラズマ処理のこの問題を抑制するため、低電子温度でイオン衝撃の低減が期待できる表面波励起マイクロ波プラズマを利用した。

合成したグラフェンは導電性と光透過率を測定するため透明な樹脂基材に転写した。微粘着性樹脂フィルムを透明樹脂基材として使用した。樹脂フィルムの厚さは41~42 μ mである。グラフェンを合成した銅箔と樹脂フィルムを接着した後、銅箔を過硫酸アンモニウム水溶液(0.50モル/l)でエッチング除去した。合成したグラフェンのシート抵抗は金合金プローブを用いた四探針法により、6mm×6mmの試料領域にわたって1mm間隔で36点測定した。キャリア移動度はvan der Pauw法によるホール効果測定で評価した[52]。次に樹脂基材に転写したグラフェンに、塩化金による湿式ドーピングを行った。グラフェン膜を塩化金(20モル/l)のイソプロピルアルコール溶液に浸漬し、その後乾燥させてドーピングを施した。

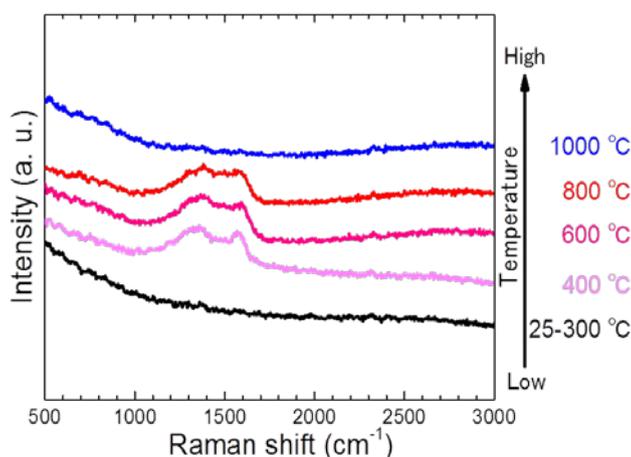


図2.4.1-1-2-2 水素雰囲気中、室温から1000°Cで加熱処理した銅箔のラマンスペクトル

図 2.4.1-1-2-1 は購入したそのままの銅箔、および防錆処理の除去処理後の銅箔の XPS スペクトルである。図に示すように購入したそのままの銅箔からは、防錆剤であるベンゾトリアゾールに起因する N 1s ピークが検出された [53]。一方、酸処理 (5 重量% H₂SO₄) による防錆剤の除去工程後には N 1s ピークは観測されなかった。しかし C 1s ピークは両 XPS スペクトルからわずかに観測された。

図 2.4.1-1-2-2 は水素雰囲気中で通電加熱処理後、室温に戻して観察した銅箔のラマンスペクトルである。300°C 加熱では炭素に起因するラマンピークは観測されなかったが、400、600、800°C で熱処理した銅箔からは非晶質炭素膜の形成を示すラマンピークが観測された [54]。メタンなどの含炭素ガスの反応容器内への導入は行っていないので、銅箔内部に含まれる不純物炭素、あるいは反応容器内の環境から供給される炭素など、代替の炭素源があるはずである。

銅箔の不純物炭素の濃度を燃焼法により調べた結果、5~31ppm であると推定した。グラフェンの炭素原子の面密度は $3.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。31ppm の不純物炭素が銅箔の片方の表面に全て析出し、一層のグラフェンシートが形成されるとすると、銅箔に必要な厚さは 15 μm である。本研究において使用した銅箔の厚さは 6.3 μm であったので、銅箔に含まれる炭素では 1 層のグラフェン形成に不足する。したがって反応容器内の環境から主要な、あるいは不可的な炭素原子が供給されると考えられる。反応容器はオイルフリーのターボ分子ポンプシステムで排気しており、ベース圧力は $1.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下であった。今のところ銅箔、反応容器の環境のいずれが主要な炭素供給源か不明であるので、ここでの議論はどちらにも可能性があるとして進めることにする。

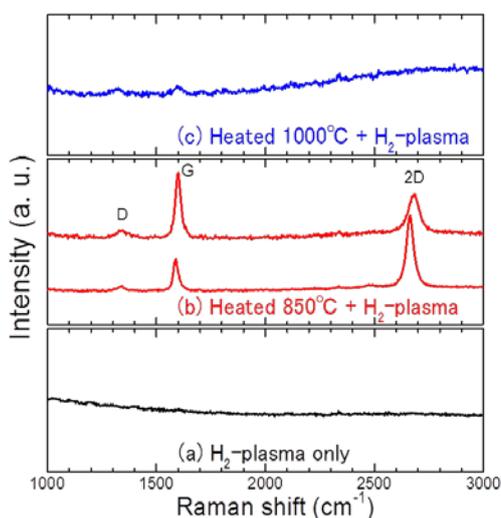


図 2.4.1-1-2-3 各温度で水素プラズマ処理を施した銅箔のラマンスペクトル。
(a) 加熱なし (水素プラズマ処理のみ)、(b) 850°C、(c) 1000°C。

銅箔基材を水素雰囲気中で直接通電加熱により、炭素源ガスを一切供給することなく最高 1000°C で加熱処理した。その後水素雰囲気中で銅箔基材を冷却し、室温でラマン測定を行った。しかし図 2.4.1-1-2-2 に示すように、銅箔表面上にグラフェン形成を示すラマンピークを観測することはできなかった。1350cm⁻¹ および 1580cm⁻¹ の非晶質炭素からピークは 1000°C で加熱することにより消失した。こ

れは低圧下で銅の融点(1085°C)に近い温度で熱処理を行ったため、析出した非晶質炭素膜が分解したか、あるいは銅の蒸発とともに蒸発したためと考えられる。

図 2.4.1-1-2-2 に示すように、銅箔基材表面への非晶質炭素膜の析出は 400、600、800°C の熱処理で観察されたが、室温から 300°C の熱処理では観察されなかった。

図 2.4.1-1-2-3(a) に、熱処理をすることなく 30 秒間水素プラズマ処理を行った銅箔のラマンスペクトルを示す。この場合、グラフェンや非晶質炭素など、炭素関連の物質に起因するピークは観察されなかった。図 2.4.1-1-2-3(c) に 1000°C での加熱処理後に 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。非常に弱い G バンド (1580cm^{-1}) と D バンド (1350cm^{-1}) が観測されたが、 2641cm^{-1} から 2681cm^{-1} の範囲で 2 D バンドは観測されなかった。これは、この温度ではごく微量に供給される炭素原子が銅箔基材の蒸発とともに消失し、グラフェンが形成されなかったことを示唆している。図 2.4.1-1-2-3(b) は 850°C での加熱処理に続いて同温度で 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。明瞭な G バンドと 2 D バンドが非常に弱い D バンドとともに観測され、低欠陥のグラフェン形成を示している。

図 2.4.1-1-2-4 に示すように、異なる 2 D バンドのピーク半値幅 (FWHM) を有するグラフェン二種類が観察される。同じ合成条件の 12 個の試料に対してそれぞれ 46 点でピークフィッティングを行い、2 D バンドの解析を行った。その際、参考文献 55、56 の方法にしたがって、図 2.4.1-1-2-4(a)、(b) に示すように単一のローレンツ曲線または四つのローレンツ曲線の和でフィッティングした [55] [56]。A B 積層した二層グラフェンは 41.0cm^{-1} から 59.5cm^{-1} の 2 D バンドのピーク幅 (FWHM) を有し、四つのローレンツ曲線でフィッティングされる (図 2.4.1-1-2-4、図 2.4.1-1-2-5)。一方 (A B 積層でない) 不整合積層を有する二層グラフェンは 36.0cm^{-1} から 40.5cm^{-1} の 2 D バンドのピーク幅 (FWHM) を有し、対称なローレンツ曲線でフィッティングされる (図 2.4.1-1-2-4、図 2.4.1-1-2-5)。これら二つの分布は水素に対して高いメタン濃度を用い 1050°C の熱 CVD で合成したグラフェンの、A B 積層の二層グラフェンと不整合積層の二層グラフェンの分布によく似ている [57]。しかし、本研究のプラズマ処理により合成した二層グラフェンの分布の方がより大きくなっている。

A B 積層の二層グラフェンと不整合積層の二層グラフェンとの収率を調べるため、2 D バンドのピーク幅 (FWHM) のヒストグラム、および、ラマンスペクトルのピーク強度比 2 D バンド / G バンドを 図 2.4.1-1-2-5 に示す。ラマン強度比 (2 D バンド / G バンド) が 0.7 から 2.7 の場合は A B 積層二層グラフェン、2.8 から 5.1 の場合不整合二層グラフェンと同定される。この結果、銅箔基材の 850°C での水素プラズマ処理により合成されたグラフェンの 60% が A B 積層の二層グラフェン、40% が不整合積層の二層グラフェンであることがわかる。グラフェン結晶中の欠陥に由来する D バンド (1338cm^{-1}) が非常に弱い強度で観測された。

本手法のラマン分光法による層数および積層構造の同定では、このプラズマ処理条件で単層グラフェン (S L G) あるいは三層グラフェン (T L G) はすべての試料で観察されなかった。グラフェンの結晶サ

イズはラマンスペクトルのDバンドとGバンドの相対強度から 100nm 程度であった(後述)。従来法の炭素源ガスを用いて合成したグラフェンでは、結晶サイズは 10nm 以下であったのに対して、本手法の極低炭素源濃度のプラズマCVDにより、格段に結晶サイズを向上することができた。さらに、プラズマ処理時間は 30 秒と熱CVDと比較して非常に短時間であり、高速合成というプラズマ処理の特長を維持しており、高スループットのロールツーロール法など工業的な連続生産にたいへん適した手法であることを示唆している。

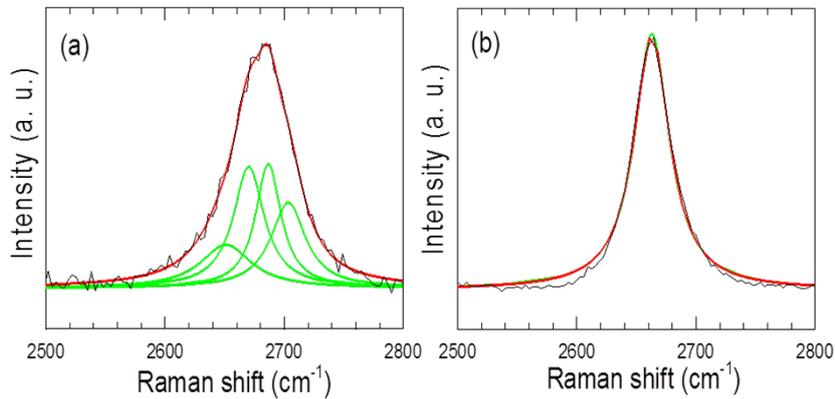


図 2. 4. 1-1-2-4 ラマンスペクトルの 2Dバンドのピークフィッティング分析。

- (a) AB積層二層グラフェン(四つのローレンツ曲線でフィッティング)、
- (b) 不整合二層グラフェン(一つのローレンツ曲線でフィッティング)。

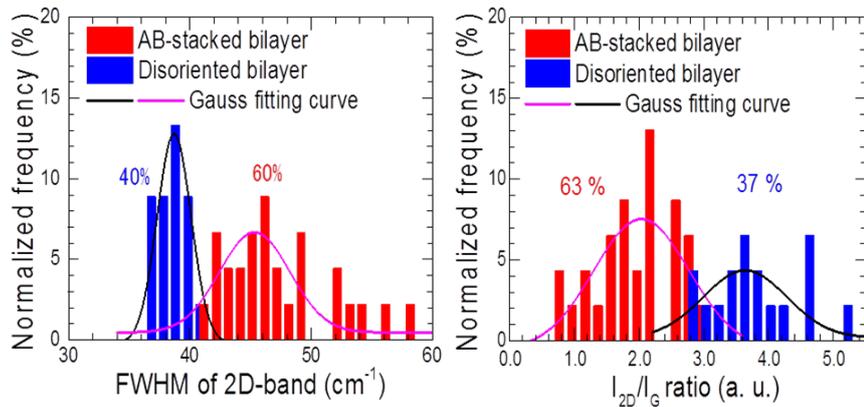


図2. 4. 1-1-2-5 2Dバンドの半値幅(FWHM)と2DバンドとGバンドの強度比のヒストグラム。赤はAB積層二層グラフェン、青は不整合積層二層グラフェン。

図 2.4.1-1-2-6 は(a)微粘着性樹脂フィルム、(b)グラフェン/微粘着性樹脂フィルム、光透過率スペクトルであり、さらに(c)は(b)を(a)で割り算することで求めたグラフェンのみの光透過率スペクトルである。(スペクトルの干渉模様は微粘着性樹脂フィルムがたいへん薄いことによる。)微粘着性樹脂フィルム自体の光透過率は波長 550nm で 91.5%であり、グラフェン/微粘着性樹脂フィルムでは 86.4%であった。グラフェン膜のみの光透過率は波長 550nm で 94.5%であった。単層グラフェンの光透過率 2.3%から、本試料のグラフェンの層数はおよそ 2 層と推定される[62]。

表 2.4.1-1-2-1 にこれまで報告された二層グラフェンについて、収率、合成温度、AB積層二層グラフェンのラマンスペクトルの 2Dバンドのピーク幅(FWHM)を示す。本研究の合成条件では、これまで報告されたものと比較して合成温度は低く、合成時間も短い。それにも拘わらず、室温でのキャリア移動度 $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ は、従来のプラズマCVD法で合成したグラフェンの移動度およそ $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ と比較して、大幅に向上した[63]。本研究より高い移動度は、Liuら[44]、およびLiuら[57]により報告されている。このことはプラズマCVD法により合成する二層グラフェンの品質をさらに向上することが可能であることを示している。

本研究の試料で平均のシート抵抗は 951Ω であった。この値は、これまでに報告された二層グラフェンのシート抵抗 540Ω と単層グラフェンを三枚積層して膜のシート抵抗 350Ω と比較して多少高い[63]。この多少高いシート抵抗と上述の中間レベルの移動度は、グラフェンの粒子サイズ(100nm程度)と欠陥に起因すると考えられる。電気的特性の改善のために結晶粒径の拡大および欠陥の低減が必要と思われる。

表 2.4.1-1-2-1 AB積層二層グラフェンの収率、移動度、および2Dバンドの半値幅(FWHM)

Table.1. Mobility, FWHM of 2D-band, and Yield of AB-stacked bilayer graphene

Growth process (Substrate & Temperature)	Mobility (cm^2/Vs)	FWHM of 2D for AB-stacked (cm^{-1})	Yield of AB-stacked (%) [Yield of disoriented (%)]	Reference
Cu (25 μm), 1050 °C	1500-4400	47.5-62.0	90 [10]	L. Liu et al., ACS Nano. (2012), 6, 8241
Cu (25 μm), 1000 °C	350-400	—	67 *(1)	K. Yan et al., Nano. Lett. (2011),11, 06
Cu (25 μm), 1000 °C	580	45.0-53.0	99 *(2)	S. Lee et al., Nano. Lett. (2010), 10, 4702
Cu(1200nm)-Ni(400nm), 920 °C	3485	38.0-50.0	98> *(3)	W.Liu et al., Chem. Mater. (2014), 26, 907
Cu (25 μm), 980 °C	—	—	70 [30]	L. Brown et al., Nano. Lett.(2012), 12, 1609
Cu (6.3 μm), 850 °C	1000	41-59.5	60 [40]	This work

*(1) Small amount of trilayer graphene was also observed.

*(2) The rest of AB-stacked bilayer graphene was 32 % of single layer graphene.

*(3) The amount of trilayer graphene was 1 %

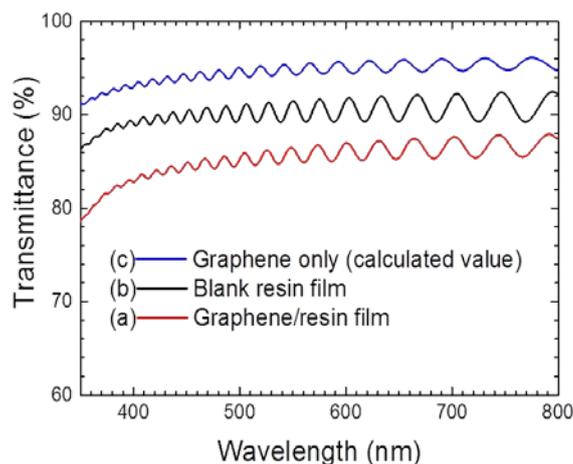


図 2.4.1-1-2-6 樹脂基材 (b) およびグラフェン/樹脂基材 (a) の光透過スペクトル。
(c) は (a) を (b) で割り算して得たグラフェンのみの透過スペクトル。

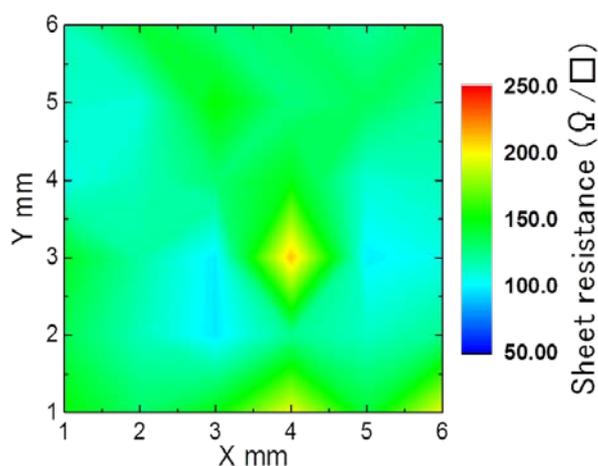


図2.4.1-1-2-7 塩化金でドーピング後のグラフェン膜のシート抵抗マッピング

図 2.4.1-1-2-7 は、塩化金によってドーピングした二層グラフェンのシート抵抗マッピングである。本試料の 6mm×6mm の平均のシート抵抗は 130Ω であった。最も低いシート抵抗は 100Ω 未満であった。

極低炭素源濃度のプラズマ CVD 法の開発により、従来と比較して合成するグラフェンの結晶品質を大幅に向上し、さらに層数の制御性を格段に高めることに成功した。グラフェン合成の炭素源として、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される端を利用した。A B 積層の二層グラフェンが 60%、不整合の二層グラフェンが 40% の収率で合成された。二層グラフェンの平均シート抵抗は 951Ω であり、室温でのキャリア移動度は 1000cm²/Vs であった。塩化金溶液によるドーピングを施しシート抵抗 130Ω を達成した。

参考文献

- 41) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, **306**, 666.
- 42) A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007; **6**: 183.
- 43) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim. A road map for graphene. *Nature* 2012, **490**, 192–200.
- 44) W. Liu, S. Kraemer, D. Sarkar, H. Li, P. M. Ajayan, and K. Banerjee. Controllable and Rapid synthesis of high-quality and Large-Area Bernal stacked Bilayer Graphene Using Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* 2014, **26**, 907.
- 45) X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. D. Piner, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 2009, **324**, 1312–1314.
- 46) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* 2010, **5**, 574.
- 47) T. -H. Han, Y. Lee, M. -R. Choi, S. -H. Woo, S. -H. Bae, B. H. Hong, et al. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nat. Photon.* 2012, **6**, 105.
- 48) T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umez, et al. Production of a 100 nm-long high-quality graphene transparent conductive films by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl. Phys. Lett.* 2013, **102**, 023112.
- 49) T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara and M. Hasegawa. Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013, **46**, 0633001.
- 50) T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa and S. Iijima. A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294 mm width graphene films at low temperature. *Carbon.* 2012, **50**, 2615.
- 51) R. Kato, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara, and M. Hasegawa. Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014, **53**, 015505.
- 52) L. J. Van Der Pauw, Method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.* 1958, **13**, 1–9
- 53) M. Finšgar, J. Kovač and I. Milošev. Surface Analysis of 1-Hydroxybenzotriazole and Benzotriazole Adsorbed on Cu by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 2010, **157** (2), C52–60.
- 54) J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng.* 2002, **37**, 129–281.
- 55) L. G. Cançado, A. Reina, J. Kong, M. S. Dresselhaus, Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and graphite. *Physical Review B* 2008, **77**, 245408
- 56) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al. Raman spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys Rev Lett.* 2006, **97**, 187401.
- 57) L. Liu, H. Zhou, R. Cheng, W. J. Yu, Y. Liu, Y. Chen, et al. High-Yield Chemical Vapor Deposition

- Growth of High-Quality Large-Area AB-Stacked Bilyaer Graphene. ACS Nano. 2012, **6**, 8241.
- 58) S. Lee, K. Lee, and Z. Zhoug. Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition. Nano. Lett. 2010, **10**, 4702-4707.
- 59) A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son. V. Bulovic, et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrate by Chemical Vapor Deposition. Nano. Lett. 2009, **9**, 30-35.
- 60) M. A. Pimenta, G. Dresselhouse, M. S. Dresselhouse, L. G. Cançado, A. Jorio and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, **9**, 1276.
- 61) Y. Okigawa, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa. Electrical characterization of graphene films by low-temperature microwave plasma chemical vapor deposition. Appl. Phys. Lett. 2013, **103**, 153106.
- 62) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. Science 2008, **320**, 1308.
- 63) J. W. Suk, A. Kitt, G. W. Magnuson, Y. Hao, S. Almed, J. An, et al. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. ACS Nano. 2011, **5**, 6916.

○大面積グラフェン合成技術の開発

本研究で開発した極低炭素源濃度と銅箔基材の直接通電加熱によるプラズマ処理を用いた高品質グラフェン合成法を用いて、大面積グラフェン合成を試みた。A4サイズを目標として、本技術開発を実施した。A4サイズの銅箔基材を通電加熱するため、同サイズの加熱用基材ホルダーを製作し、上記と同じ方法で成膜を行った。

図 2.4.1-1-3-1 はこの手法で銅箔基材上に合成し、PETフィルムに転写して作製したA4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムである。ドーピングなしの状態ではグラフェンのみの光透過率は92%(3.6層)、シート抵抗は500Ω以下である。このように本研究で開発した極低炭素源濃度のプラズマ処理手法を用いてA4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムの作製に成功した。さらに本A4サイズの試料を企業、大学に提供し、有望な応用先の検討を行った。

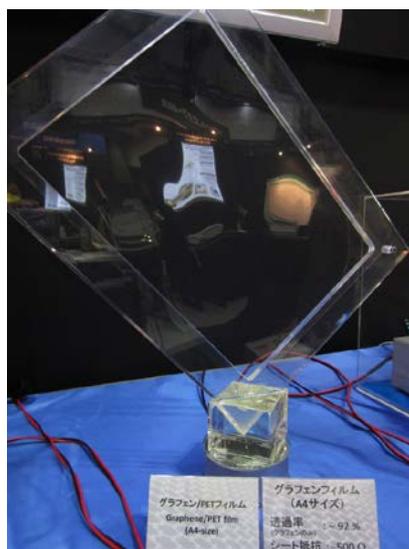


図2.4.1-1-3-1 A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルム。
透過率92%、シート抵抗500Ω以下。

○ホール移動度と結晶品質の関係

ホール移動度を測定したvan der Pauw素子に対してラマン分光測定を行うことで、ホール移動度と結晶品質との対応関係について調査した。ここでは、ラマン信号のDバンドとGバンドの強度比を結晶品質に関連した指標として扱った。図 2. 4. 1-1-5-1 にホール移動度とDバンドとGバンドの強度比の関係を示す。本研究では、二つのグラフェン膜を準備した。一つは、メタン/水素ガスを用いたプラズマCVDで合成したグラフェン膜、もう一つは本プロジェクトで実施したメタンガスを使用せずプラズマ処理と通電加熱法と組み合わせて合成したグラフェン膜である。プラズマCVDの場合、DバンドとGバンドの比は高く、移動度も $10\sim 100\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。一方、新手法の場合、DバンドとGバンドの比は低く、移動度は $100\sim 1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、これまでの手法と比較して10倍の電気伝導度を確保することに成功した。また、ラマン信号のDバンドとGバンドの比から、グラフェン膜のドメインサイズを見積もることが可能である(L. G. Cancado, et al., Applied Physics Letters 88(2006)163106)。平均ドメインサイズを見積もると、低温プラズマCVDの場合は17nm、また水素プラズマ照射と通電加熱を組み合わせた場合は170nmであった。この結果から、ドメインサイズも10倍増大したと予想される。

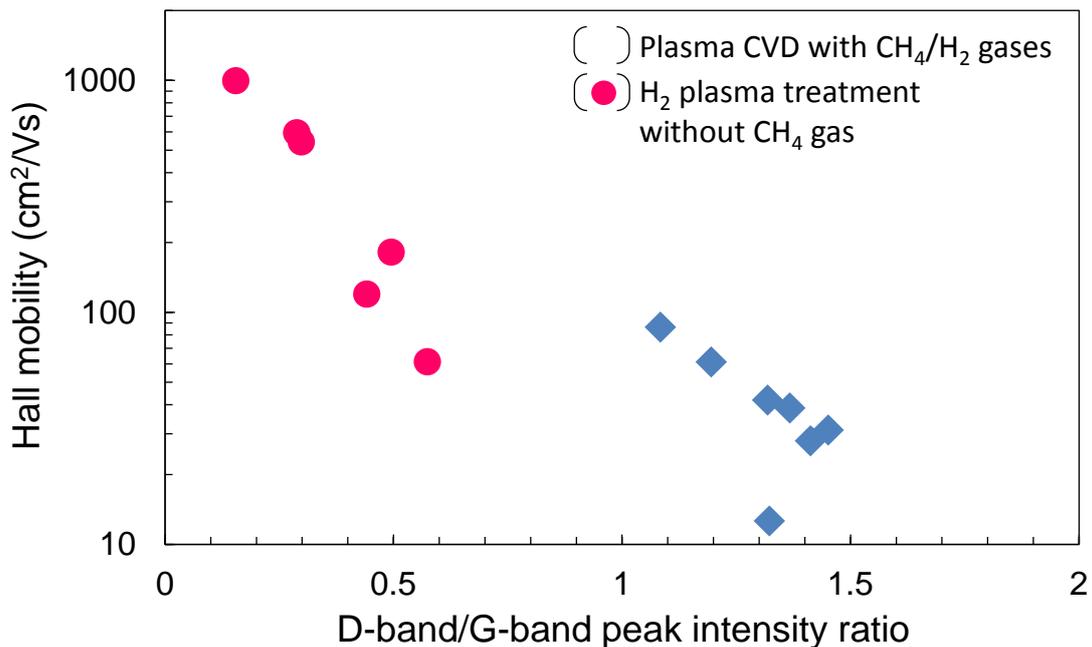


図 2. 4. 1-1-5-1 ホール移動度とDバンド/Gバンドの強度比1。

◆CH₄/H₂ ガスを用いたプラズマCVD、●CH₄ なし H₂ プラズマ照射。

○暗視野透過型電子顕微鏡によるドメインサイズの見積もり

本プロジェクトで実施したプラズマ処理で合成したグラフェン膜のドメインサイズを直接見積もるために、暗視野透過型電子顕微鏡を用いた測定を行った。サンプルはTEMグリッドにグラフェンをPMMAを用いて転写したものを準備した。図2.4.1-1-6-1(a)にTEM像、(b)に制限視野回折パターンを示す。TEM像では一様なグラフェン膜が観察されたが、制限視野回折パターンはいくつかのスポットが確認された。これは、異なる方位を持ったドメインがいくつか存在していることを示唆している。次に、各スポットにおける暗視野透過型電子顕微鏡像をそれぞれ図2.4.1-1-6-1(c)(d)に示す。どちらの暗視野TEM像とも、約100nmのドメインが形成されていることが確認できた。なお、このドメインサイズは、ラマン測定から見積もられるドメインサイズとほぼ一致している。

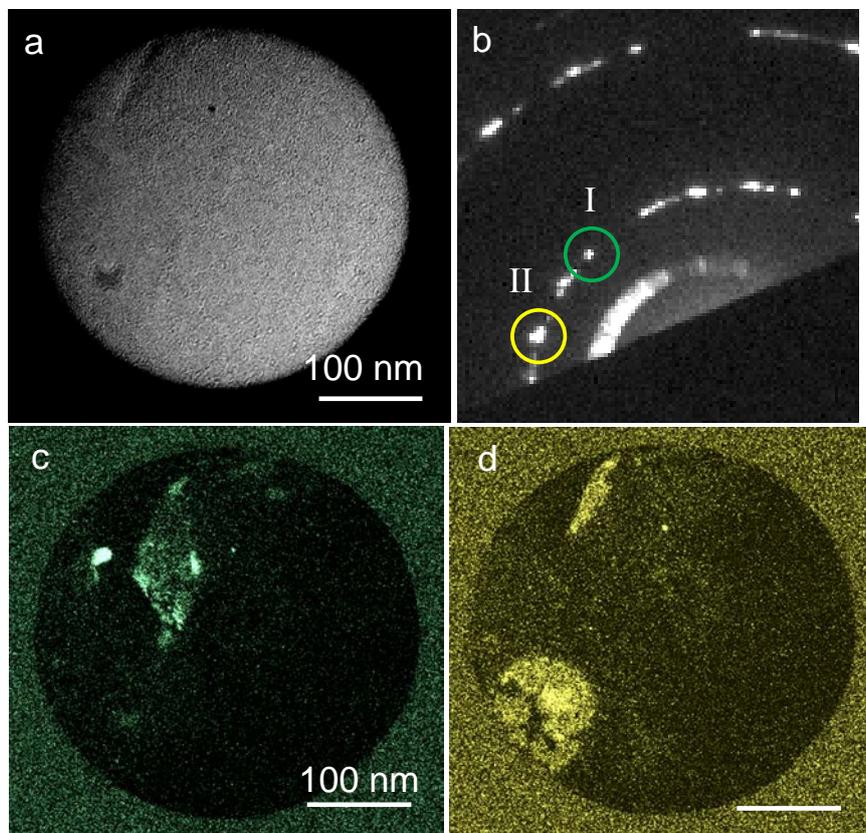


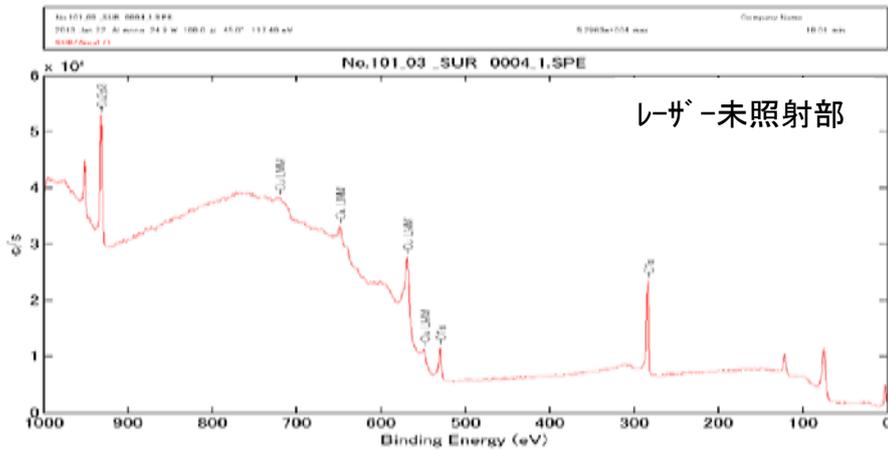
図 2.4.1-1-6-1 (a) TEM像 (b) 制限視野回折パターン (c) (d) 暗視野透過型電子顕微鏡像

○高機能グラフェン膜改質技術

ここでは高機能グラフェン膜改質技術として、レーザーによる不純物除去や欠陥補修を中心に、CVDグラフェンの不純物の分析、ナノ秒レーザー照射によるグラフェンの高品質化・欠陥補修、フェムト秒レーザー照射による不純物除去・欠陥修復のシミュレーションならびに、フェムト秒レーザー照射による不純物除去・欠陥修復について検討を進めた。以下にそれぞれの結果について述べる。

OCVDグラフェンの不純物の分析

CVDグラフェンの不純物の分析をX線光電子分光法(XPS)により行った。ここでは、銅箔上のCVDグラフェンの表面を分析した。図2.4.1-1-7-1 および図2.4.1-1-7-2 にレーザー(波長 355nm、パルス幅 5~7ns、フルーエンス 400mJ/cm²)を空气中で2パルス照射したグラフェン表面の照射部と未照射部のXPSスペクトルを示した。



レーザー照射部
400mJ/cm²
2回

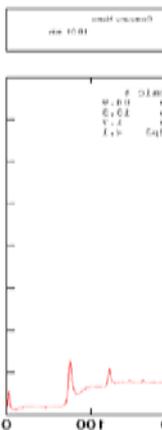


図2.4.1-1-7-1 レーザー照射したグラフェン表面のXPSスペクトル

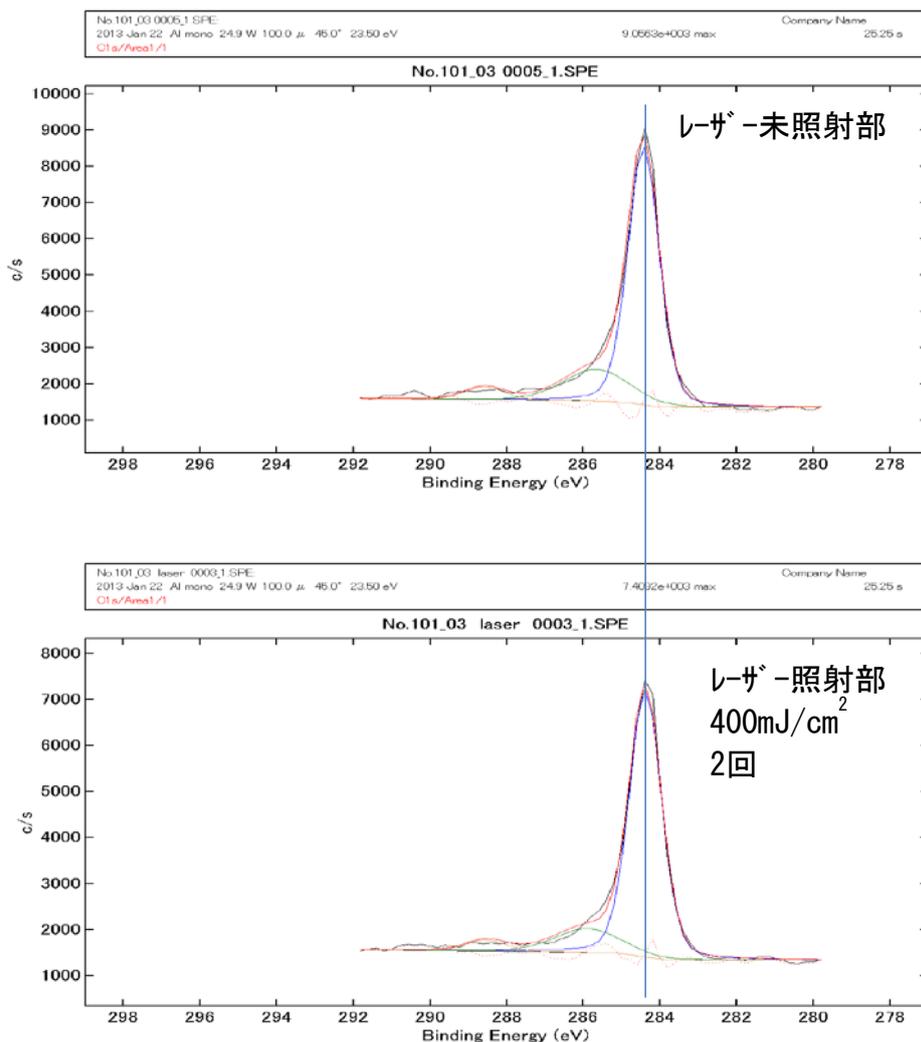


図2.4.1-1-7-2 レーザー照射したグラフェン表面のC 1sレベルのXPSスペクトル

図2.4.1-1-7-1に示すように、炭素および酸素および基材からの銅のスペクトルが観測され、製膜装置からのコンタミネーションが懸念されていたアルミやシリカなどの不純物は検出されなかった。一方、図2.4.1-1-7-2に示すようにC 1sレベルのスペクトルから幾つかの異なる化学状態が観測され、これらは、C-OHやO=C-O結合など炭素が酸化された状態が存在することがわかった。また、O 1sレベルのスペクトルも計測し、同様に幾つかの科学状態が存在しており、一部は基材銅箔上に存在する酸化銅の寄与も存在するものと推察された。

○ナノ秒レーザー照射によるグラフェンの高品質化

これまでのレーザー照射はおもに、大気中で行っていたことから、真空中やアルゴン、酸素あるいはメタンガスや水素とアルゴンとの混合ガス雰囲気中で355nmの紫外光レーザーのみならず532nmの可視光レーザーを使用して照射を行いグラフェンの高品質化を試みた。ここでは特にグラフェン層のエッチング現象の閾値近傍の光強度でレーザーを照射し、ラマンスペクトルによってグラフェンの品質を評価

した。図 2.4.1-1-7-3 に真空 (6×10^{-6} Torr) 中でレーザー(波長 355nm、パルス幅 5~7ns、フルーエンス $200\text{mJ}/\text{cm}^2$) を照射して、レーザーの照射部と未照射部の典型的なラマンスペクトルを示した。DバンドおよびGバンドのピーク強度からそれぞれのピークの減衰率である、 I_D 減衰率および I_G 減衰率を算出するとともに、それぞれの強度比 I_D/I_G についても算出した。

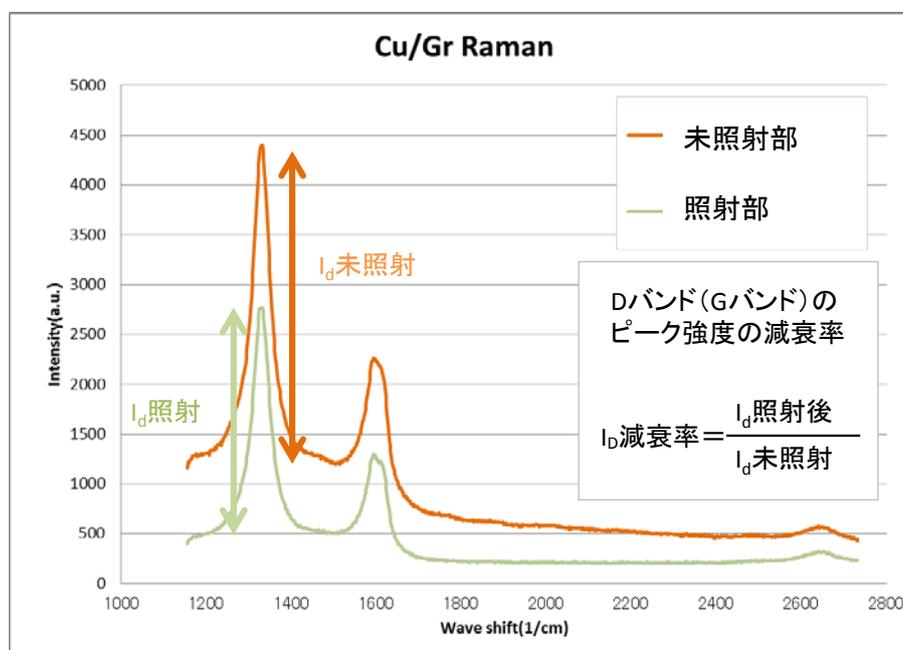


図2.4.1-1-7-3 真空 (6×10^{-6} Torr) 中でレーザーを照射したグラフェンのラマンスペクトル

表 2.4.1-1-7-1 および表 2.4.1-1-7-2 に様々なガス雰囲気中、異なる圧力下でレーザー照射したグラフェンのラマンスペクトルのピーク強度から算出した I_D 減衰率および I_G 減衰率ならびに強度比 I_D/I_G の変化をまとめた。それぞれ紫外光レーザー(355nm)および可視光レーザー(532nm)で照射した結果をまとめた。紫外光レーザーの場合(表 2.4.1-1-7-1)は、大気、真空、アルゴン、酸素では減衰率の差はさほどないが、Ar/CH₄(5%)およびAr/H₂(4%)ガス中では若干減衰率が低下する傾向にあった。また各ガス雰囲気共に圧力の影響も認められなかった。 I_D/I_G 比も大きな変化は認められない。一方、可視光レーザーの場合(表 2.4.1-1-7-2)についても、長波長化による熱効果を期待したものの 355nmに比較しても優位的な差は無く、大気、真空、アルゴン、酸素では減衰率の差はさほどなく、それぞれのガス雰囲気中で、また圧力の影響も無いと共に、 I_D/I_G 比も大きな変化は認められなかった。レーザーの波長にかかわらず I_D/I_G 比が大きく変化しない結果は、グラフェンの結晶サイズの変化が無いことも同様に示している。以上のように、ナノ秒レーザーの照射によるグラフェン膜の明瞭な高品質化の進行は認められなかった。

表 2.4.1-1-7-1 I_D 減衰率および I_G 減衰率ならびに強度比 I_D/I_G の変化

	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G		Ar	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G
大気	0.70	0.83	3.04→2.58	100 Torr	0.70	0.77	2.20→2.00	
真空 (6×10^{-6} Torr)	0.70	0.72	3.12→3.04	10 Torr	0.55	0.55	2.11→2.11	
真空 (9×10^{-7} Torr)	0.72	0.83	2.79→2.41	1 Torr	0.71	0.83	1.99→1.81	
Ar CH ₄ (5%)	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G	Ar H ₂ (4%)	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G	
100 Torr	0.55	0.56	2.04→1.98	100 Torr	0.59	0.78	2.34→1.78	
10 Torr	0.48	0.48	1.99→2.00	10 Torr	0.54	0.57	2.01→1.92	
1 Torr	0.62	0.63	1.99→1.98	1 Torr	0.58	0.69	2.36→2.02	
レーザー：Nd:YAG（波長：355 nm） パルス幅：5-7 ns フルーフエンス：200 mJ/cm ² 照射回数：1 パルス				O ₂	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G	
				100 Torr	0.61	0.56	1.98→2.15	
				10 Torr	0.55	0.56	2.25→2.22	
				1 Torr	0.57	0.57	2.17→2.17	

表2.4.1-1-7-2 I_D 減衰率および I_G 減衰率ならびに強度比 I_D/I_G の変化

	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G		Ar	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G
大気	0.58	0.58	2.46→2.39	100 Torr	0.59	0.59	3.11→3.06	
真空 (6×10^{-6} Torr)	0.70	0.72	2.77→2.73	10 Torr	0.53	0.52	3.11→3.09	
				1 Torr	0.61	0.57	2.69→2.77	
Ar CH ₄ (5%)	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G	Ar H ₂ (4%)	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G	
100 Torr	0.58	0.60	2.83→2.77	100 Torr	0.60	0.60	2.22→2.21	
10 Torr	0.59	0.57	2.83→2.93	10 Torr	0.54	0.51	2.26→2.37	
1 Torr	0.59	0.63	3.13→2.93	1 Torr	0.62	0.57	2.47→2.67	
レーザー：Nd:YAG（波長：532nm） パルス幅：5-7 ns フルーフエンス：200 mJ/cm ² 照射回数：1パルス				O ₂	I_D 減衰率	I_G 減衰率	I_D/I_G	
				100 Torr	0.65	0.67	3.03→2.91	
				10 Torr	0.54	0.63	2.06→2.14	
				1 Torr	0.56	0.52	2.34→2.41	

レーザー照射によってグラフェンの結合状態がどのように影響を受けているのかについて調べるために紫外光レーザー(355nm)を照射したサンプルについてXPSによる表面分析を行った。ここでは、特に、グラフェンや酸化グラフェンのXPSスペクトル分析での多くの実績を持つ熊本大学大学院松本泰道教授らのグループで解明された炭素の化学結合データを元に詳細な科学状態分析についても進めた。表 2.4.1-1-7-3 に松本らのグループで報告している炭素の様々な化学状態の結合エネルギーを示した。

表2.4.1-1-7-3 各種炭素のC 1sレベルの結合エネルギー

化学結合	結合エネルギー/eV
C=C(sp ²)	284.6
CH(defect)	285.0
C-C(sp ³)	285.5
C-OH	286.4
C-O-C	287.2
C=O	287.7
O=C-O	288.8

図 2.4.1-1-7-4 に各種の雰囲気中で紫外光レーザー(355nm)を照射したグラフェンのC 1sレベルのXPSスペクトルを示した。図中のピーク分離スペクトル線の色は表 2.4.1-1-7-3 中の文字の色に対応した化学結合状態に対応している。レーザー未照射のスペクトルと比較すると、大気中でレーザーを照射した部位では、CH(欠陥)ピークが顕著に現れているとともに、C-OHなど酸化によると思われるピークも増大している。酸素を除く雰囲気中では基本的にレーザー照射により、CH(欠陥)ピークが増加しており、グラフェンの品質が低下している事を示している。一方、酸素雰囲気中ではレーザー照射により、CH(欠陥)ピークが消失しているものの、その原因は今のところ明らかではない。

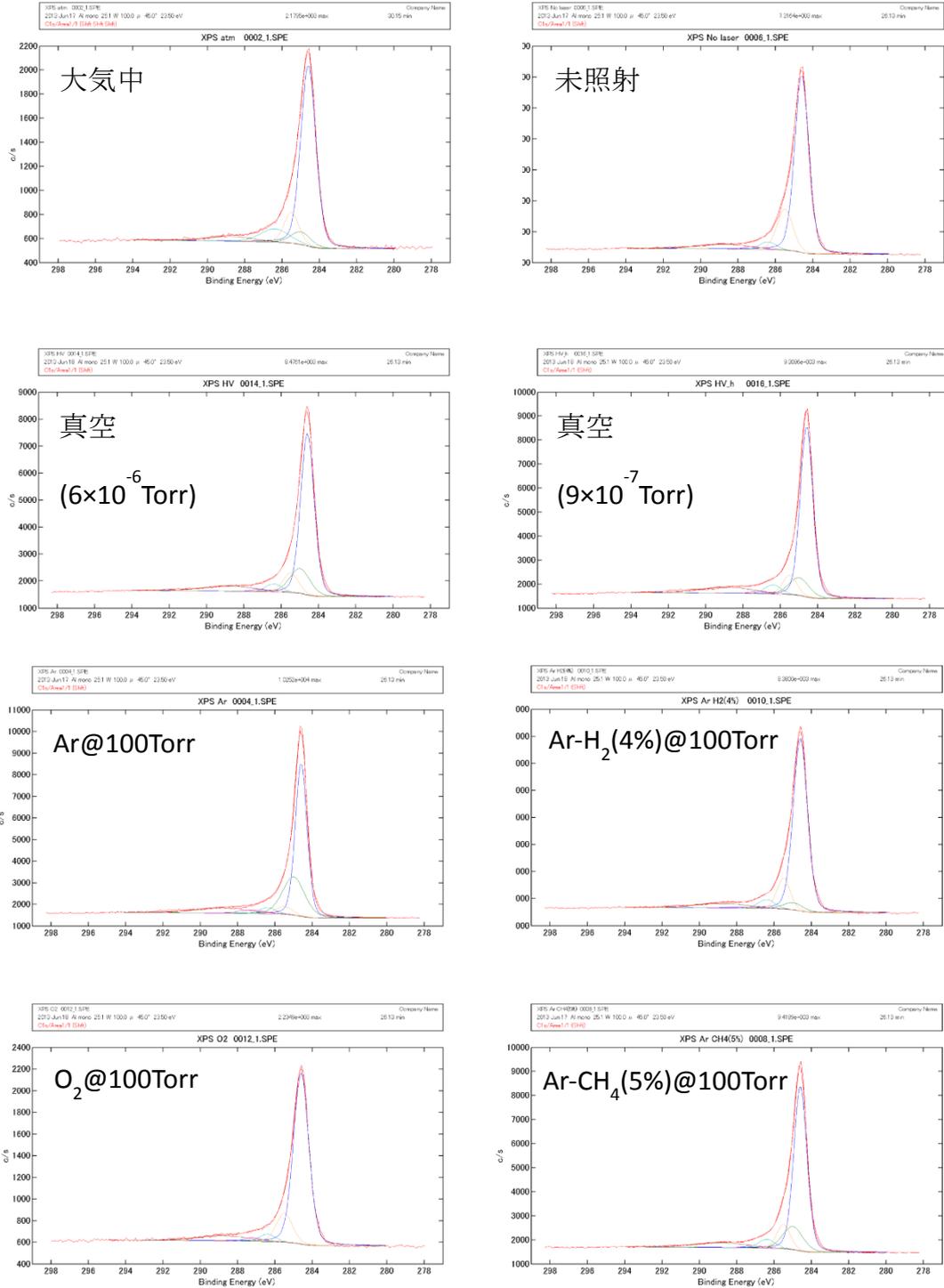


図2.4.1-1-8-4 各種の雰囲気中で紫外光レーザー(355nm)を照射したグラフェンのC1sレベルのXPSスペクトル [C=C(sp²) 284.6 eV, CH(defect) 285.0 eV, C-C(sp³) 285.5 eV, C-OH 286.4 eV, C-O-C 287.2 eV, C=O 287.7 eV, O=C-O 288.8 eV]

○ナノ秒レーザー照射によるグラフェンの欠陥補修

グラフェンの欠陥補修を想定して、これまでに可視光(532nm)の連続波レーザーで報告されていた、レーザーCVDでのグラフェン堆積技術について、ナノ秒のレーザーを使用して試みたが、非晶質カー

ボンでさえ堆積しなかった。そこで、ヘキサブロモベンゼンを利用した手法を試みた。ヘキサブロモベンゼンは金属銅を触媒としてカップリング反応によって加熱によりグラフェンを形成できることが報告されている。そこで、ヘキサブロモベンゼンを有機溶媒に溶解させて、これを銅箔上にスピンコートしてレーザーを照射した。実際の実験手順は、以下の通りである。まず圧延銅箔を 5%硫酸水溶液に 60 秒浸漬させた後、イオン交換水を用いて洗浄し窒素ガスで乾燥させた。さらにこの銅箔上にヘキサブロモベンゼンのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液(濃度 1%)の上清を滴下しスピンコートして室温乾燥させた。その後、可視光レーザー(532nm)を 10Hz、100mJ/cm²の照射量で大気中において 20 秒間照射し、レーザー照射部位をラマン分光法で分析した。

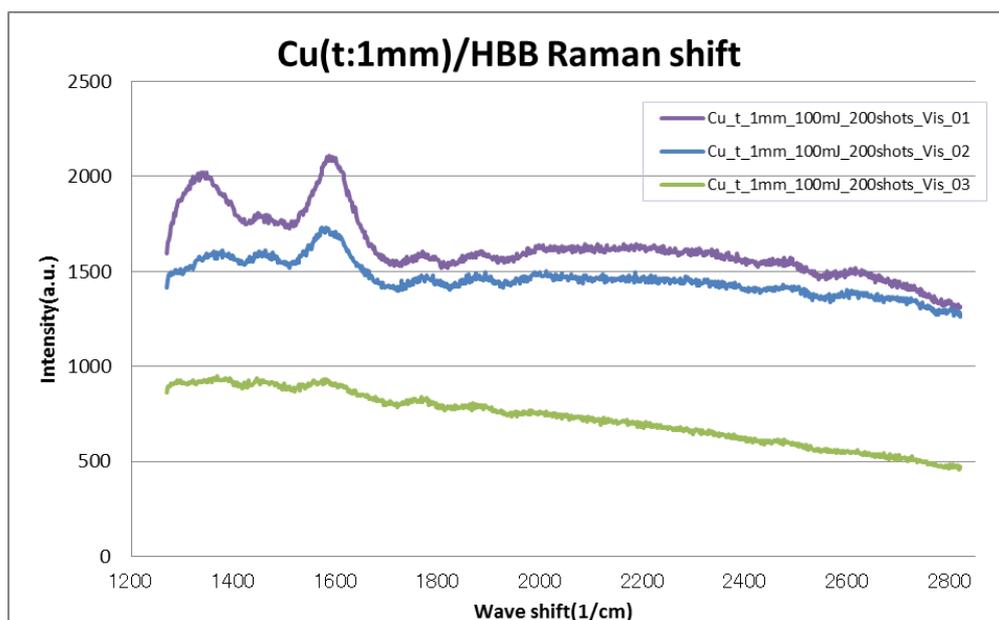


図2. 4. 1-1-7-5 ヘキサブロモベンゼンをスピンコートした圧延銅箔にレーザー照射した部位のラマンスペクトル

図 2. 4. 1-1-7-5 にその結果を示した。図に示すように、DバンドおよびGバンドのスペクトルが観測された。一方、2Dバンドについては、明瞭なピークは観測されなかった。スペクトルの形状は非晶質カーボンに類似しているものの、すでに報告されているヘキサブロモベンゼンのトルエン溶液中で銅を加熱して得られたグラフェンと類似していた。一方、スピンコートをせずに、ヘキサブロモベンゼンのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液(濃度 1%)の上清を滴下し、その部分にレーザーを照射した場合は、堆積物の形成効率が非常に悪いものの類似の物質の形成が観測された。このように、ヘキサブロモベンゼンを利用してレーザーを照射することによって局部的に炭素系の堆積物を形成できる事がわかり、レーザーの照射条件の精緻化によって、グラフェンの部分的な補修ができる可能性があることが示唆された。

○フェムト秒レーザーによる不純物除去、欠陥修復のシミュレーション

これまで考察していた基本波長 800nm に半値幅を与えたパルスレーザー波形から、電場の時間反転が非対称になる波形である 2 波長混合波形によるレーザー照射の効果を実験より検証した。この混合波を定常的に照射し、800nm と 400nm の 2 波長を図 2. 4. 1-1-7-6 の波形になる位相で混合したものをシミュレーションで想定した。

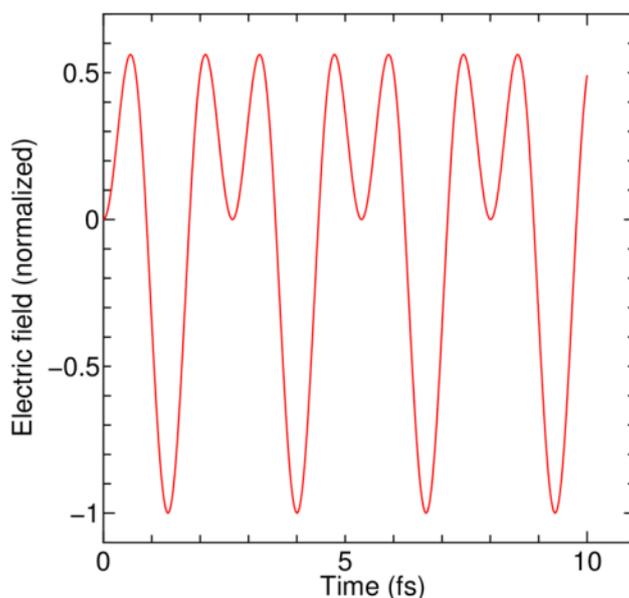
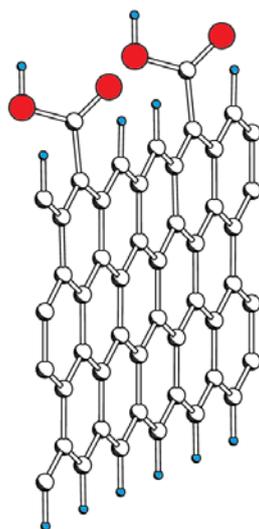


図 2. 4. 1-1-7-6 シミュレーションで想定した 2 波長混合波形

このレーザー波形で、酸化グラフェンの還元効果があるかどうかを検証する為に、グラフェンの端にカルボン酸基が吸着した構造を想定することにした。構造モデルは図 2. 4. 1-1-7-7 に示した。



水色が水を示す。グラフェンの端にカルボン酸基が修飾された構造（周期構造の一部を記述）。

酸化グラフェンにおける化学修飾構造は、酸素原子一個が単独でグラフェン平面に吸着したエポキシ構造や、水酸基構造、など多々あるが、今回のシミュレーションではグラフェン端に残存する反応基として最も多く存在すると信じられているカルボン酸基の脱離をレーザー照射にて行えるかを検証した。図 2.4.1-1-7-6 で示したレーザー波形において、規格化された強度が示されているが、このレーザー電場強度が $5\text{V}/\text{\AA}$ である場合を想定して、電場の方向がグラフェン面に対して垂直な場合を想定したシミュレーションを行った。シミュレーションでは、レーザー場により励起される電子とそれにより引き起こされる原子の運動両方を取り入れる数値計算を行う。この計算では、大阪大学サイバーメディアセンターの計算機を利用してシミュレーションを行った。シミュレーションの結果はグラフェンシートにダメージを入れることなくカルボン酸の除去ができることを示し、図 2.4.1-1-7-8 のようにカルボン酸基から CO_2 分子が、その他の水素終端部分からは水素原子が脱離する結果となった。

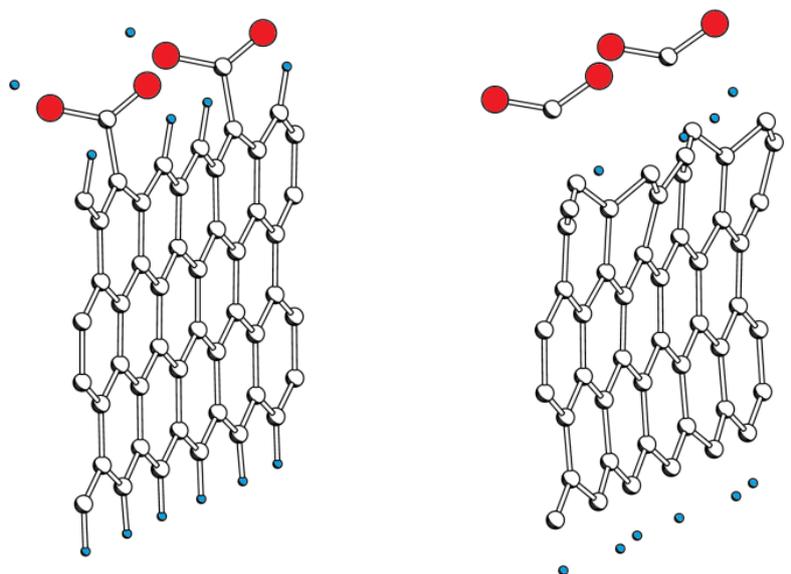


図2.4.1-1-7-8 カルボン酸基で修飾されたグラフェンの端より CO_2 分子と水素原子が脱離していくシミュレーション結果。左がレーザー照射50fs後、右が100fs後。

このシミュレーションは計算時間の都合より、強い電場を想定した加速条件でのシミュレーションであるが、それに関わらずレーザーによる反応基除去後にグラフェン膜がダメージレスに残ることが示されており、レーザー照射の高い可能性を示している。このような酸化グラフェンの還元を完遂するが、更にグラフェンの剥離は起こさないレーザー照射条件をシミュレーションで探ることにより、より効果的なグラフェン改質のための技術開発に貢献できるものと期待される。

○フェムト秒レーザー照射による不純物除去・欠陥修復

波長の異なるフェムト秒光パルスを重ね合わせその相対位相を精密に制御した位相制御レーザーパルス(時間幅; 130 フェムト秒, 波長; $400\text{nm}+800\text{nm}$, 光強度; $10^{12}\sim 10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$)によって、酸化されたグラフェンの欠陥補修のモデルとしての酸化グラフェンの高効率光還元の実験を行った。

宮本らによって、パルス幅が光の1周期程度の超極短レーザーパルスにおいて、ある特徴的な光電場波形(非対称光電場)の時に高効率な光還元がoccurすることが数値計算によって示されていた(H. Zhan and Y. Miyamoto, PRB 85, 033402(2012))。1周期程度の超極短レーザーパルス発生は現在の最先端のフェムト秒レーザー光源技術を用いても非常に困難であるので、100フェムト秒程度で同等の効果が期待できる $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによって、酸化グラフェンの高効率光還元の実験的な検証を試みた。

Graphene production by laser shot on graphene oxide: An *ab initio* prediction

Hong Zhang¹ and Yoshiyuki Miyamoto^{2,3,*}

¹College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China

²Graphene Division, Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes (TASC),

Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

³Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

(Received 26 September 2011; published 17 January 2012)

By performing the first-principles simulation of electron-ion dynamics based on the time-dependent density-functional theory, we propose a way to produce graphene from graphene oxides by means of the laser-induced reduction without using chemical species. Epoxy and hydroxyl groups on graphene sheets can be completely removed upon irradiation with femtosecond laser without damaging the graphene sheet. By comparing the simulated results with different pulse shapes and intensities, optimum conditions of the femtosecond laser for reduction of graphene oxide were determined. The current works will be useful for further experimental researches.

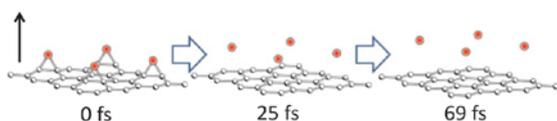


FIG. 1. (Color online) Time variation of epoxy group on a graphene sheet under the laser shot obtained by the time-dependent density-functional simulation. The pulse shape of the laser shot corresponds to type (iv) in Fig. 2(a) but the intensity is twice (20 V/\AA at maximum). Red (hatched) open circles denote oxygen atoms while small circles denote carbon atoms. A solid arrow on the left denotes the upward direction described in the main text.

・モノサイクル位相制御
レーザーパルス
(2つの困難
パルス幅、位相制御)

・ $(\omega+2\omega)$ 位相制御
レーザーパルスの非対称光電場
は有効か？

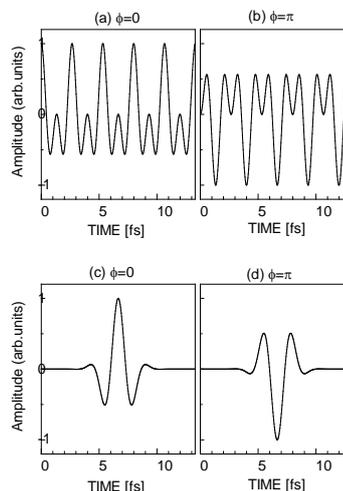


図2. 4. 1-1-7-9 モノサイクル位相制御レーザーパルスによる酸化グラフェンの還元

レーザー光の基本波(周波数： ω)とその第二高調波(周波数： 2ω)の相対位相を精密に制御し重ね合わせたレーザー光を考える(図 2. 4. 1-1-7-9(a), (b)に相当)。レーザー光の基本波とその第二高調波の相対位相をゼロまたは π に固定して重ね合わせれば、その光電場波形は正負で光電場振幅の大きさが異なるために非対称な形状となり、その非対称性は位相差0から π にすると反転させることができる。基本波とその第二高調波から構成される位相制御レーザーパルスは正負を区別できない通常のレーザー光の光電場とは異なり静電場的な方向性が生じるため、従来の光とは本質的に異なる性質を示す。

$(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる酸化グラフェンの高効率光還元の実験的検証を行うにあたり、まず顕微ラマン分光による酸化グラフェンの光還元評価方法の確立を行った。

顕微ラマン分光による評価

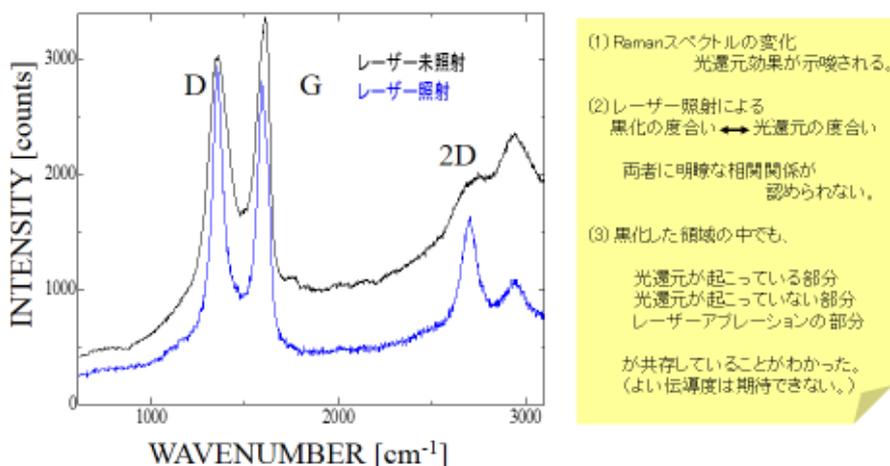


図2. 4. 1-1-7-10 フェムト秒レーザーパルス照射した酸化グラフェンのラマンスペクトル

酸化グラフェンにフェムト秒レーザーを照射すると黒化が観測された。黒化した部分のラマンスペクトルが図 2. 4. 1-1-7-10 の青線である。レーザー未照射場合のラマンスペクトル(黒線)比べて、DバンドとGバンドの谷が深くなり2Dバンドが成長することからフェムト秒レーザーの照射により酸化グラフェンが光還元していることが確認された。しかしながら、黒化した部分でも光還元が起きている部分と未還元の部分、レーザーアブレーションの起こった部分が不均一に分布していることが分かった。

次に、レーザー照射条件の最適化(強度、照射時間、波長)する実験を行った。波長(800nm or 400nm)照射強度、照射時間(10 秒~10 分)を系統的に変化させて、レーザー照射による黒化の度合いと光還元の度合いの相関関係を調べた。しかしながら、黒化に伴い光還元が進んだとは限らず、現在の所、両者に明瞭な相関関係は認められなかった。したがって、黒化した領域の均一化を行うことができなかった。

さらにレーザーの照射条件の最適化の実験としてレーザーパルス幅を130フェムト秒から1.5ピコ秒まで変化させて実験を行った。その結果、レーザーパルス幅を長くすることにより、レーザーアブレーションの効果を低減できることが明らかになった。しかしながら、黒化はするものの顕著な光還元効果は観測されず、レーザー照射による黒化の度合いと光還元の度合いの相関関係は認められなかった。

以上のように、モデルとして使用した酸化グラフェン試料そのものに光還元の起こりやすい部分と起こりにくい部分が混在していると考えられ、均一に光還元の起こる試料を用いる必要がある。

2. 4. 1-2 グラフェン透明導電フィルムの作製技術開発

○欠陥制御によるグラフェン透明導電フィルムの高品質化技術

本項目では、合成中に生成される基材由来の欠陥低減によるグラフェン透明導電フィルムの高品質化技術を開発する。銅薄膜成膜および特性の知見と実績を有する尾池工業と、グラフェンのプラズマCVD技術を有する産総研で実施した。電子材料薄膜合成では、基材との熱歪みや熱たわみが、合成された薄膜の電気物性を低下させることが知られている。これは、線膨張率の違いにより、合成後のグラフェンには圧縮応力が作用しているために、熱収縮プロセスあるいは線膨張率の違いを考慮したプロセスの開発が必要不可欠である。400°C以下の合成温度のプラズマCVD法を用いた場合でも、皺やたわみが生じる。このため、グラフェン合成用ロールツーロールプラズマCVD装置により基材の伸びを制御する技術を開発した。具体的には、表 2. 4. 1-2-1-1 に示す銅箔に加える張力を制御することで、皺の形成を防ぐことが出来た(図 2. 4. 1-2-1-1)。さらに、図 2. 4. 1-2-1-1(c)に示すように銅箔の厚さを2倍程度とすることで、さらなる改善が可能となった。

表 2. 4. 1-2-1-1 ロールツーロール装置によるブレーキテンション

	ブレーキテンション (N)	銅箔厚 (μm)	シート抵抗(Ω/sq)
試料 1	30	33	測定不可 (> 1M)
試料 2	0	33	測定不可 (> 1M)
試料 3	0	70	10k~40k



(a) 試料 1



(b) 試料 2



(c) 試料 3

図2. 4. 1-2-1-1 ブレーキテンションおよび銅箔厚の制御による皺の影響の評価

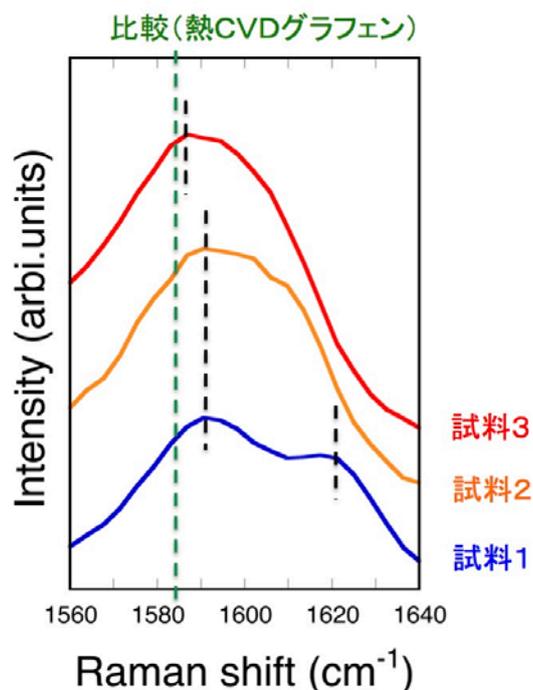


図 2. 4. 1-2-1-2 Gバンドスペクトル

さらに、テンションは皺ばかりではなく、グラフェン内部の欠陥や応力にも大きく影響するため、ラマン分光法によりGバンドピークのシフトを評価した。比較として、熱CVDにより成膜したグラフェンのGバンドスペクトルのピーク位置も示す。ブレーキテンションが低くなることで、 1620cm^{-1} 付近に観測される欠陥に起因するD'バンドピークが消失し、欠陥の減少が示唆された。銅箔厚を厚くすることで、Gバンドピーク位置が低波数にシフトし、応力の低減が確認できた。表 2. 4. 1-2-1-1 には、測定したシート抵抗も示した。試料3でのみシート抵抗の測定が可能であった。皺と欠陥の低減により、低シート抵抗化が実現できることが示唆された。

さらに、伸縮性の優れたポリイミド基材を用いることで更なる改善を試みた。ロールツーロールプラズマCVD装置の前処理室にてポリイミド上に銅薄膜をスパッタリング法で成膜し、銅/ポリイミド上にグラフェンを成膜した。フレキシブル性を有する基材上に成膜することで、欠陥に起因するD'バンドのピークが減少し、結晶性の向上に成功した。

○ダメージレス転写技術の開発

グラフェン透明導電フィルムのフレキシビリティ試験結果を図 2. 4. 1-2-2-2 に示す。本試験は円筒型マンドレル試験機 (TYPE-2) を用いて円筒径 $2\sim 12\text{mm}$ で行った。 $188\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムに接着剤等をバインダー層として使わないでグラフェンを転写したものを用了。グラフェンフィルムのシート抵抗は約 2000Ω であった。試験片は $50\text{mm}\times 20\text{mm}$ に切り出し、その両端に電極として銀ペーストを 5mm 幅で形成した。グラフェンを内側にしてマンドレル棒に巻き付け、 180° 曲げ試験を行い、30秒保持した後、両端の抵抗を測定した。試験は一枚の試験片を 12mm から 2mm に巻き付け、試験を行った。抵抗値の変

化は殆ど無く、優れたフレキシビリティを示し、目標の 12mm マンドレル試験をクリアした。

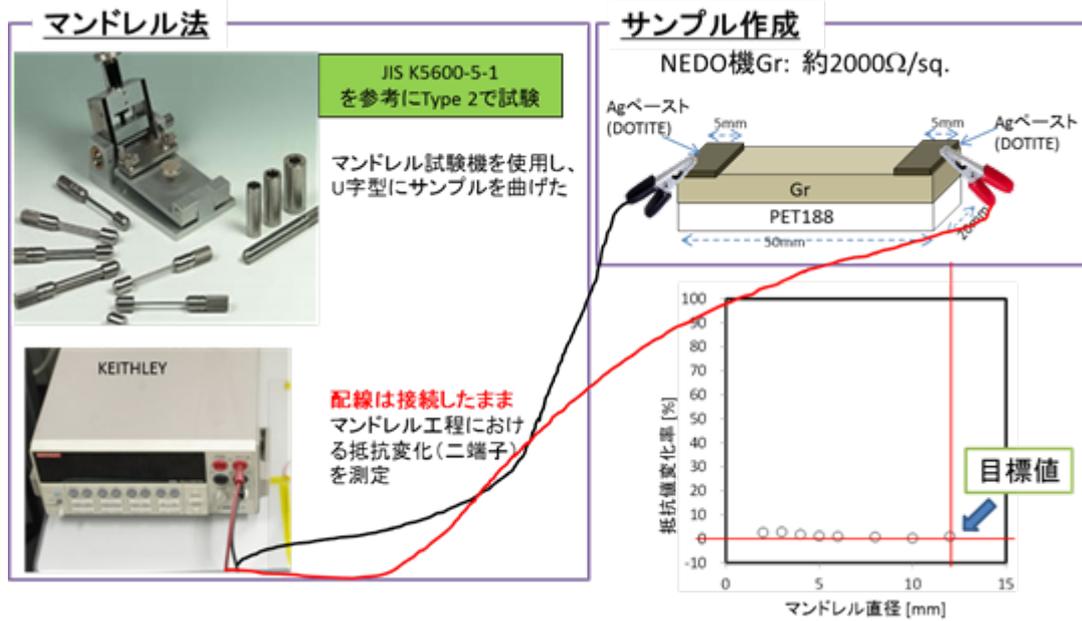


図 2.4.1-2-2-1 フレキシビリティ試験方法と試験結果

本研究開発ではグラフェン透明導電フィルムの目標値を「グラフェン透明導電フィルムを形成し、5mm角で透過率 88%以上かつシート抵抗 150Ω」としている。これを達成するため、研究開発項目 2.4.1-1 透明導電フィルム用高品質グラフェン合成技術開発で低抵抗のグラフェンを合成し、転写ダメージ（シート抵抗と透過率）を抑えてPET上にグラフェンを形成、透過率の劣化を抑えてシート抵抗を下げるドーピング、基材であるPETフィルムの透過率を向上させる光学調整用AR処理などの技術開発を統合的に進めた。

プラズマCVDグラフェンはシート抵抗が低い条件で成膜したサンプルを使用した。また転写用の基材は、反射防止膜（AR）付PETフィルム（平均透過率 93%）を用い、これは未処理のPETフィルム（平均透過率 90%）より光学的に優れている。まず、プラズマCVDグラフェンを反射防止膜付PETフィルムに転写した。この時のシート抵抗と透過率はそれぞれ 1420Ω、89.6%であった。次にこれを酸などでp型ドーピングすることにより、シート抵抗 150Ω、透過率 88.5%の優れたグラフェン透明導電フィルムの作製に成功し、最終目標値をクリアした。

CVD法で作製したグラフェン膜を透明導電フィルムへ加工するには、合成用の金属基材からガラス及びPETフィルムなどの透明基材への転写が必要であるが、グラフェン原子数層分の厚さの膜であるため、扱いが非常に困難であり、損傷を受けて本来のグラフェン膜の導電性が発現していない可能性がある。そこでグラフェン転写工程を見直し、ダメージを抑制する転写技術開発を実施した。

図 2.4.1-2-2-2 にふたつの転写プロセス（接着剤によるグラフェン転写、シートによるグラフェン転写）を示した。

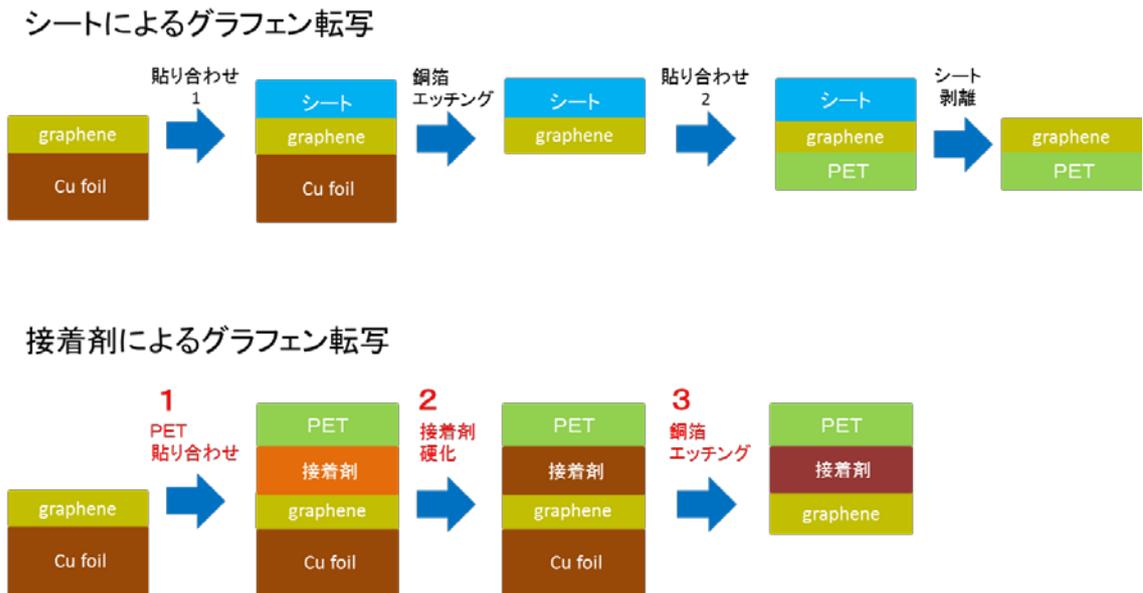


図 2. 4. 1-2-2-2 グラフェン転写工程の略図

熱剥離シートを使った転写法においては、シートをグラフェン付き銅箔に貼り合わせる工程とシートに貼りついたグラフェンをPET等へ貼り合わせる工程があり、二度にわたってグラフェンに圧力がかかることになる。グラフェンは単一ドメイン内には強度があり外圧によって損傷を受けにくいと考えられるが、一方、各ドメイン間の間隔が広がる可能性はある。その場合、導電パスが途切れて電気抵抗値が上昇すると考えられる。さらに、最後のシート剥離工程でシートとともに一部グラフェンも剥離することが想定される。一方、接着剤によるグラフェン転写は貼り合わせ回数が1回であり、剥離工程がない。その分損傷が少ないと考えられることから、接着剤によるグラフェン転写の技術開発を進めた。

接着剤による転写工程は1. PET貼り合わせ、2. 接着剤硬化、3. 銅箔エッチングの三つである。以下、それぞれで想定されるグラフェンダメージの低減を目的に実験を行った。

1. 透明接着剤によるグラフェンとPETの貼り合わせ工程

貼り合わせ時の圧力によって、グラフェンの導電性パスが途切れることが考えられる。プレス機と錘を用いて貼り合わせ荷重を調製し、グラフェン透明電極の表面抵抗の関係を調べた。

グラフェン付き銅箔はBluestone Global Tech社(米国)の熱CVD法で作製されたもの、接着剤は日本合成化学のUV硬化樹脂(6630B)、PETフィルムは三菱樹脂化学(0-100)、銅箔のエッチングは過硫酸アンモニウム水溶液を用いた。

図 2. 4. 1-2-2-5 はプレス機で 0.5t、1t、2t の荷重をかけてそれぞれ貼り合わせ、作製したグラフェン透明導電膜の表面抵抗と荷重の関係である。表面抵抗は四探針法でサンプルの四隅と中央の5点について測定した。2t>1t>0.5tの順に表面抵抗が低くなることが解った。また、サンプル中央はどの荷重においても四隅より抵抗値が高かった。今回のプレス実験では中央により高い荷重がかかったためにグラフェン膜が損傷したのではないかと推察された。

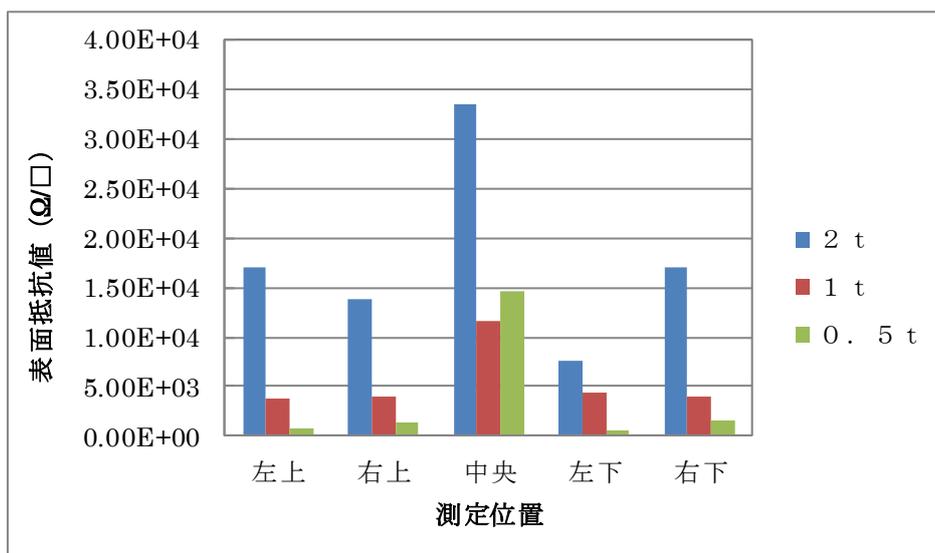
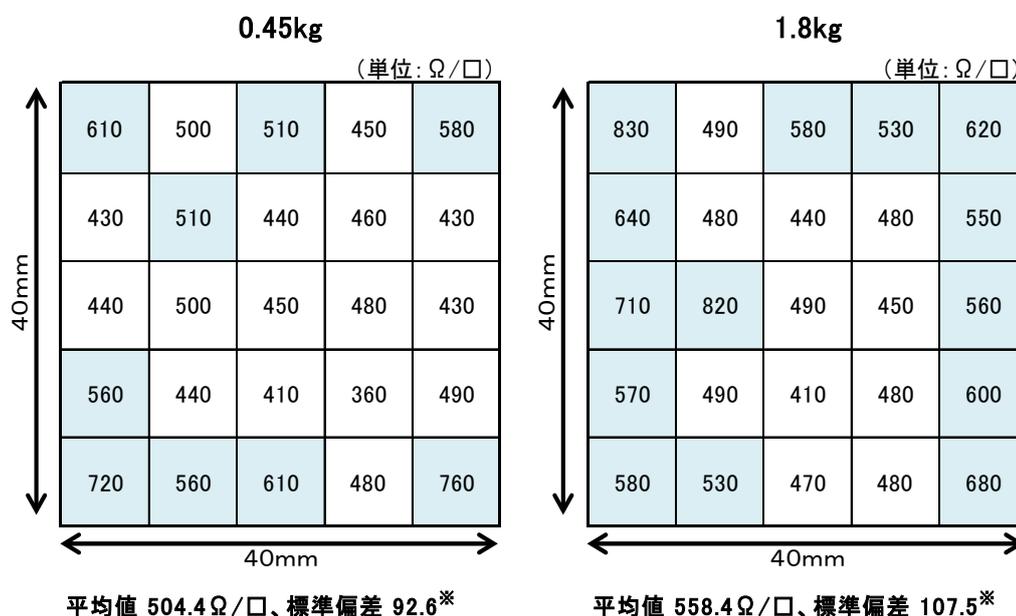


図 2.4.1-2-2-5 貼り合わせ荷重 2t、1t、0.5t で作製した
グラフェン透明導電膜の表面抵抗値の比較

図 2.4.1-2-2-6 には荷重 0.45kg、1.8kg で貼り合わせたグラフェン透明導電膜の表面抵抗を示す。測定位置を変え、25 点を詳細に測定したところ、どちらも低い抵抗値を示し、標準偏差から面内分布も良いことが解った。プレス機で見られた中央部分の抵抗値増加も錘では見られなかった。

高い荷重で貼り合わせた場合はグラフェン透明導電膜の抵抗値が悪くなるが、2kg 程度の荷重では抵抗値に影響しないことが解った。



※ 25 点の表面抵抗値のうち 1000 (Ω/□) 以上を除いて算出した。
白マスは 500 Ω/□ 以下、青色マスは 500 Ω/□ 以上

図 2.4.1-2-2-6 貼り合わせ荷重 0.45kg、1.8kg で作製した
グラフェン透明導電膜の表面抵抗値の比較

2. 接着剤の硬化工程

多くの接着剤は硬化する際に縮合反応を起こして体積が縮小する。その際、グラフェンに内部応力がかかり、グラフェンドメイン間の導電パスが一部遮断されることが考えられる。硬化収縮の異なる三種類の接着剤、日本合成化学社製UV硬化樹脂(7550B:硬化収縮率3.5%)、アセック社製UV硬化樹脂(エースタイト:硬化収縮率は未開示)、日新レジン社製熱硬化エポキシ樹脂(クリスタルレジンII:硬化収縮率:0.1%)、を用いてグラフェン転写を行い、表面抵抗を比較した。表面抵抗は四探針法でサンプルの四隅と中央の5点について測定した。なお、グラフェン付き銅箔はグラフェンプラットフォーム社で作製された銅箔上熱CVDグラフェンを用いた。

図2.4.1-2-2-7に示すように、どの樹脂を用いた場合も数百から数千の表面抵抗を示していた。これにより、硬化収縮率によって抵抗値が大きく変化しないことがわかった。

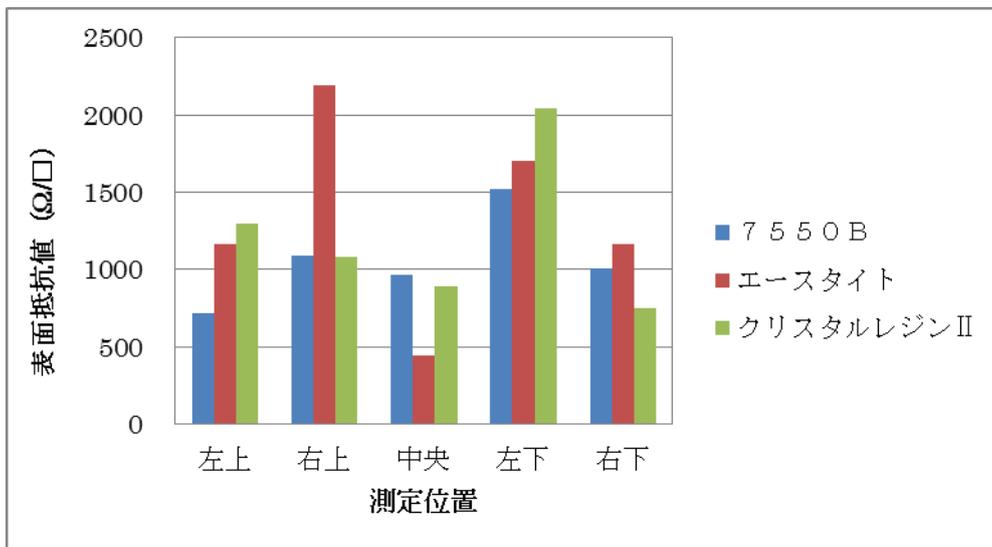
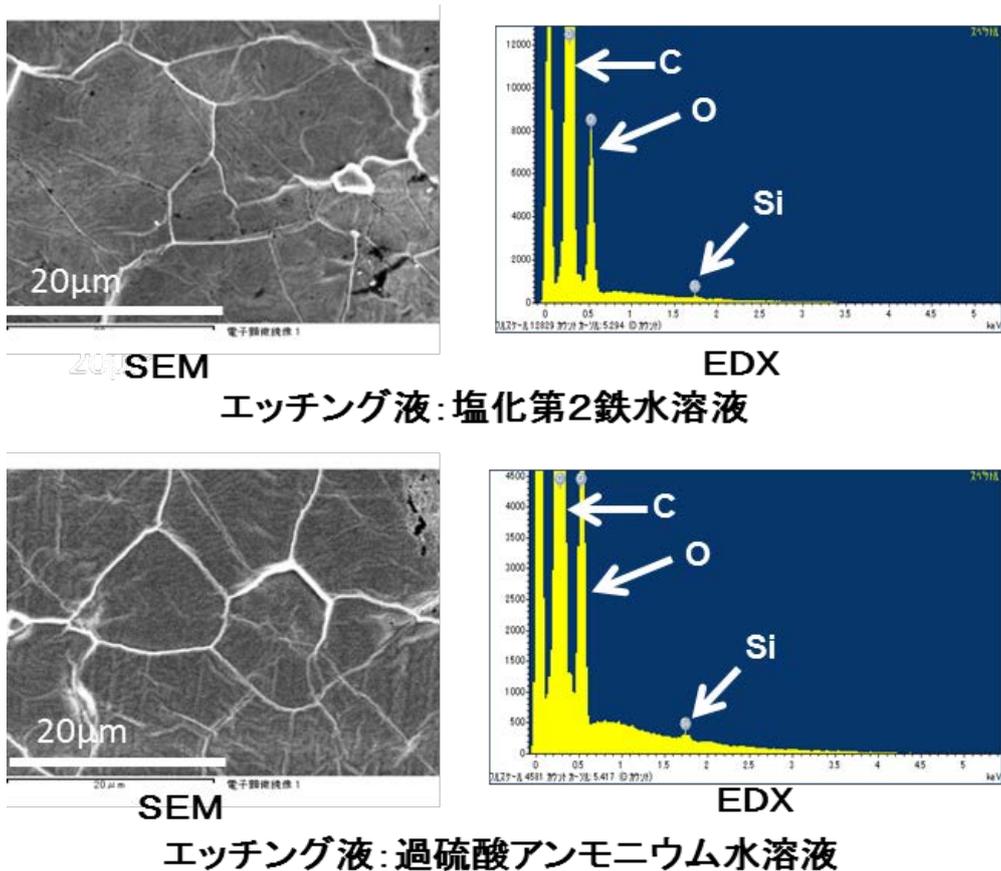


図 2.4.1-2-2-7 硬化収縮率の異なる樹脂で転写したグラフェン透明電極の表面抵抗値

3. 銅箔のエッチング工程

銅箔のエッチングは、硝酸、塩化第2鉄水溶液、過硫酸アンモニウム水溶液などが用いられる。これらで銅箔を溶解した後、純水で洗浄することで、グラフェン透明導電膜が得られるが、グラフェン表面にエッチング液の残渣が残ると、グラフェンの移動度等に影響を与えることが考えられる。グラフェン付き銅箔をエッチングする際、硝酸を用いると水素の泡が発生し、グラフェン膜が一部破壊される。よって、塩化第2鉄水溶液と過硫酸アンモニウム水溶液でエッチングし、イオン交換水で2時間十分に洗浄した後、エッチング残渣の残りをSEM-EDXで調べた。

図2.4.1-2-2-8にその結果を示す。エッチング残渣が表面に付着していれば、塩化第2鉄水溶液の場合は鉄(Fe)や塩素(Cl)原子が、過硫酸アンモニウム水溶液では窒素(N)や硫黄(S)が検出される。しかし、どちらもC、O、Siのみであり本手法ではエッチング残渣は残っていないことが解った。なお、SEM画像の白いスジは、グラフェン合成基板であるCuグレインの跡(図2.4.1-2-2-9)であり、転写工程による割れや切れ目ではなかった。



エッチング液: 塩化第2鉄水溶液

エッチング液: 過硫酸アンモニウム水溶液

	原子濃度 (%)		
	C	O	Si
塩化第2鉄水溶液 (10wt%)	87.97	11.92	0.11
過硫酸アンモニウム水溶液 (0.5M)	88.66	11.21	0.12

図 2.4.1-2-2-8 塩化第2鉄水溶液と過硫酸アンモニウム水溶液による Cu エッチングで作製したグラフェン透明電極の表面 SEM と EDX による組成分析

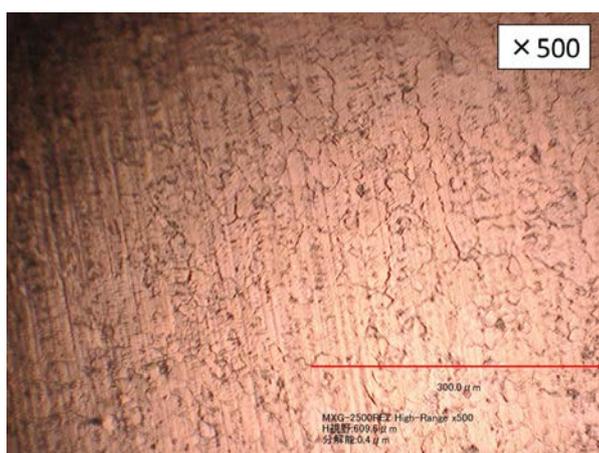


図 2.4.1-2-2-9 グラフェン合成に用いた銅箔表面の光学顕微鏡写真

透明接着剤によるグラフェン転写技術開発として、グラフェンとPETフィルムの貼り合わせ圧力、接着剤の硬化収縮、エッチング残渣の課題に取り組んだが、貼り合わせ圧力が最もグラフェンフィルムの表面抵抗に影響した。銅は金属の中でも非常に柔らかく、伸びやすい性質がある。圧力を加えること

で、基材の銅箔が若干伸びてグラフェンドメイン間が離れたことが、抵抗値悪化の原因と推測する。グラフェンが形成された基材の取り扱いに注意し、基材の伸び等の変形が極力ないようなハンドリングが最も重要であることがわかった。

○複合化技術

プラズマCVD法で合成したグラフェン膜において、転写工程で発生する割れや傷により導電率が低下する課題に対し、本研究では、高品質グラフェンフレーク（以下、「GrF」という）を合成し、GrFの集積（塗布）膜をグラフェン透明導電フィルム（転写膜）上に形成した後に、後処理により導電率を回復させる透明導電性の向上技術を検討した。

本項目では高品質GrF合成・調製手法として、黒鉛のせん断力付与による剥離等を主に実施した。具体的には、以下のように整理される。

＝GrFトップダウン型調製法

－物理的手法

- ・（A）せん断剥離法

－化学的手法

- ・（B）黒鉛層間化合物（GIC）形成法

トップダウン型調製法は、大きい原料を用いて、処理を進めて所望の大きさまで小さくする方法を意味する。黒鉛やグラファイトシートを原料として用い、物理的あるいは化学的手法を駆使してGrFを形成することを目的としている。これらの検討を通して次工程の塗布に使用可能な高品質GrF合成や調製手法の技術確立を試みた。また本研究において高品質黒鉛原料としてはHOPG（高配向熱分解黒鉛）や、本提案の研究開発項目2.4.2で開発する高分子焼成により作製した高品質グラファイトシート、また比較的入手が容易な天然・人造黒鉛等から選択して用いた。

これらの手法により得られた高品質GrFは、均質かつ膜面全体で極限的に薄い均一塗布が達成できるスピコート法、スプレーコート法等を適用し、透明性を棄損しない優れた面内均一性を有するGrFの集積膜形成を、酸化グラフェンと非酸化グラフェンについて実施した。

そしてGrF集積膜への後処理を実施することで、透明導電性能の更なる高性能化を図った。具体的には、還元性試薬を用いた化学的な手法や、加熱やアニール、あるいはプラズマ等の物理的手法を用い、酸素除去（還元）や存在する欠陥構造や結晶性の回復により導電性の向上を図った。

＝均一膜形成実験、後処理実験

- ・（C）酸化グラフェン集積膜の形成および後処理
- ・（D）非酸化グラフェン集積膜の形成

以降これら検討結果の詳細を記す。

（A）せん断剥離法

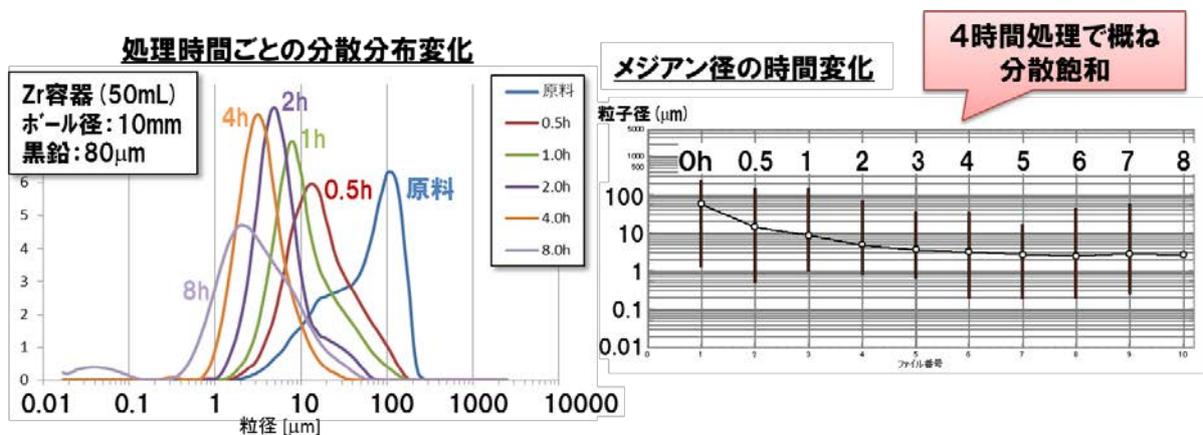
せん断剥離法による高品質GrFの調製については、物理的作用（衝突・剪断）による層間剥離に重点を置きつつも、化学的作用に依る層間拡張効果を加味した積極的な剥離促進を狙い、研究を行った。

具体的には、先ず装置として強い物理的作用を原料に付与できるミキサーミルおよび遊星ボールミルを主として用いた。また原料としては天然（または人造）黒鉛とその化学修飾物（事前もしくは物理的作用と同時に処理）などを用いた。

装置における主な調製（処理）条件は以下の通り。

- ・ 処理時間：2 時間以上
- ・ ボール径：直径 5、10、15mm
- ・ 雰囲気：大気圧で乾式または湿式（分散媒使用）
- ・ 処理条件：ジルコニア (Zr) 容器、ボール径 10mm、原料：天然黒鉛 (80 μm)

処理時間ごとの分散性変化を図 2. 4. 1-2-4-1 に示す。処理時間の増大に伴い、黒鉛粒径の分散分布は小粒径側にシフトすること、また分散媒 (N-メチル-2-ピロリドン; NMP) 中の分散性も良好となることが分かった。但し平均粒径については 4 時間ほどで飽和する。



NMP分散液での分散性 (5日間放置)

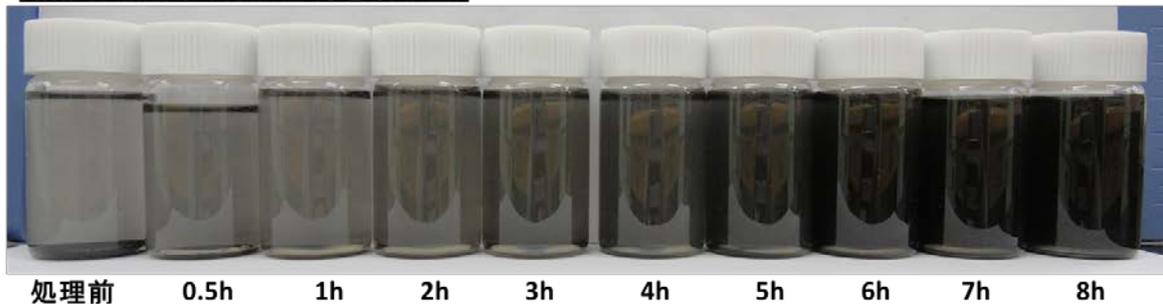


図 2. 4. 1-2-4-1 処理時間ごとの分散分布、分散性の変化

処理時間ごとの黒鉛の形態変化について電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察した結果を図 2. 4. 1-2-4-2 に示す。処理時間が長くなるほど、黒鉛の平坦な構造が徐々に微小となり、4 時間が経過する頃には、非常に細かい多孔質な凝集体を形成していることが分かる。また図 2. 4. 1-2-4-2 の写真中には、FE-SEMに組み込まれたエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) にて得られた各試料の酸素原子の原子数比率を酸化度として示した。その結果、処理が進むにつれ、原料対比で酸化度が増大することが分かった。本処理は大気中で行っているが、処理中に大気中に存在する酸素と結合し、何らかの官能基化が進行して酸化度が増大したものと推測される。

これら以外にボール径あるいは原料である天然黒鉛の粒径を変更して処理を行ったが、得られた処理品の分散分布については大きな差異は見られなかった。

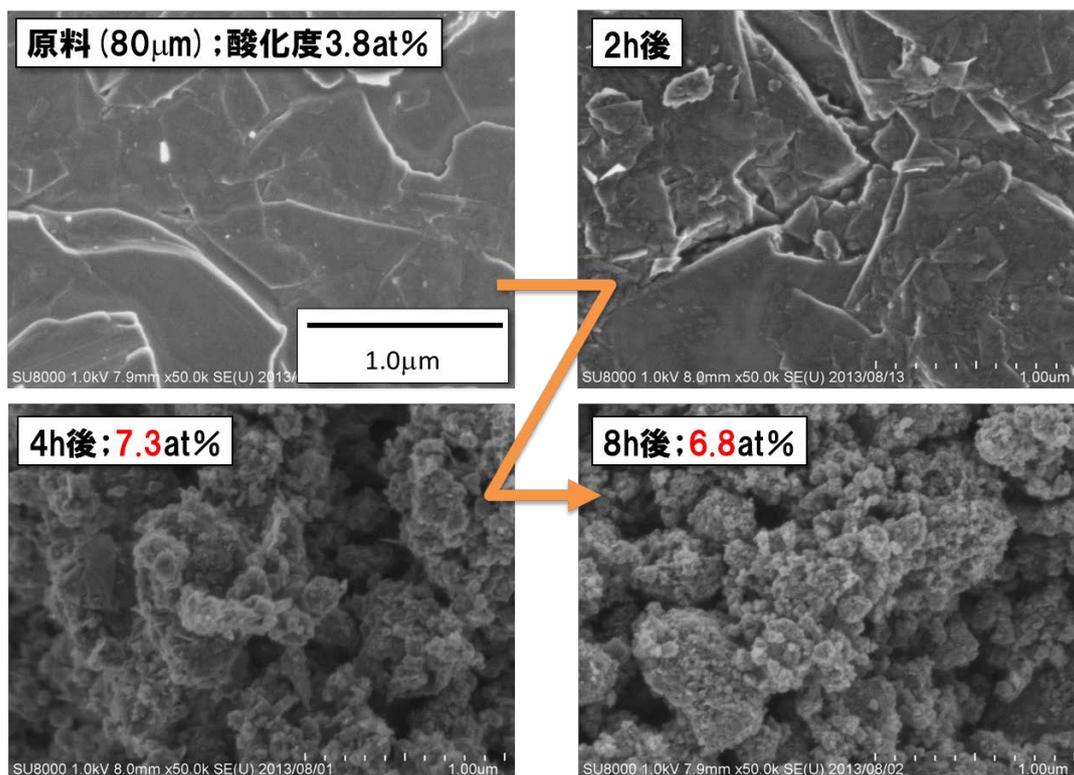


図 2.4.1-2-4-2 処理時間ごとの黒鉛の形態変化

上記の結果より、遊星ボールミルでの標準条件を直径 10mm ボール(10 個)使用、4 時間処理、天然黒鉛(平均直径 100 μ m; 50 $^{\circ}$ Cでの熱風乾燥および真空乾燥をそれぞれ 12 時間以上施したもの)として、次に化学的作用を併用した検討を行った。

上記物理的処理のみでは粉碎のみが進行し、本研究で目的とする剥離された高品質 G r F を得るのは難しいと考え、物理的処理段階で化学的作用により黒鉛層間を広げて、物理的処理中の剥離を促進する手法を着想した。具体的には、固体の試薬で物理的処理中に分解されつつ黒鉛に化学的作用(反応など)をして黒鉛層間が広がり、徐々に剥離が進行する、というものであり、固体試薬としては以下の過酸化水素付加物を選定した。固体試薬としての利点は、取扱容易性および乾式処理を達成しうる点である。

- ・ 過酸化水素付加物-A
- ・ 過酸化水素付加物-B
- ・ 過酸化水素水 (30%) ※比較用

先ず過酸化水素付加物 A について、添加量毎の分散分布、メジアン径あるいは最小粒子径の変化を図 2.4.1-2-4-3 に示す。

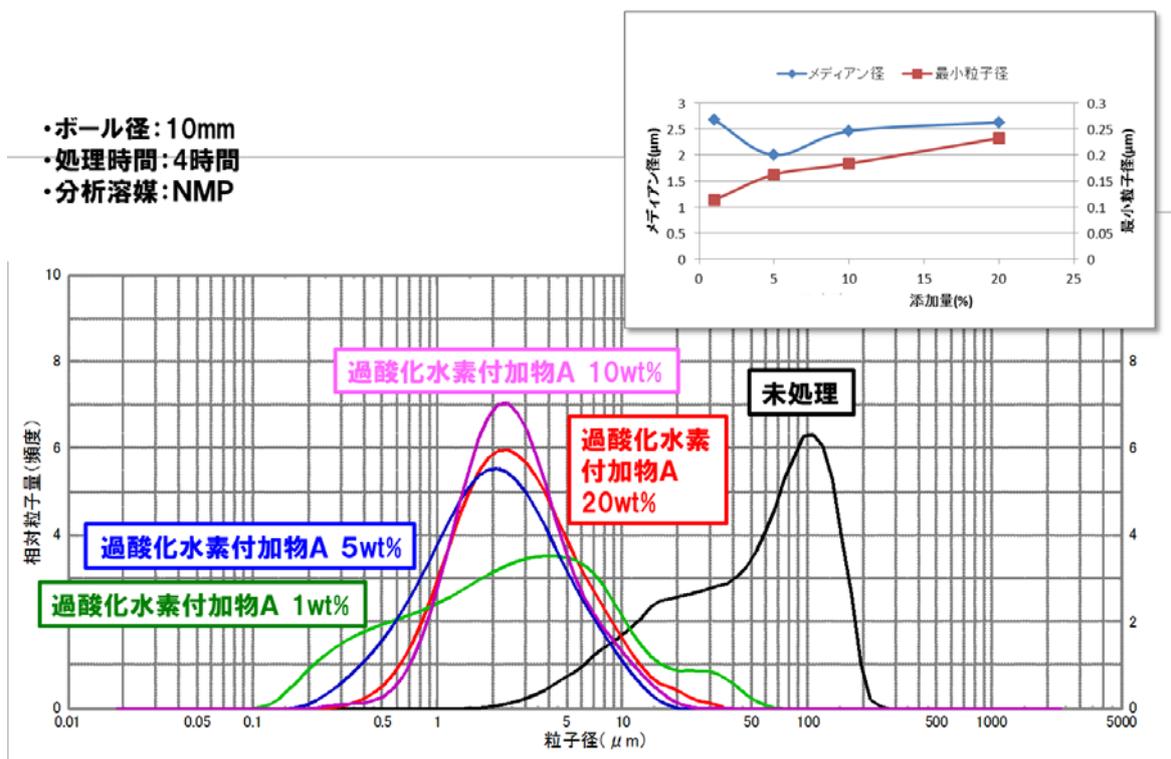


図 2.4.1-2-4-3 過酸化水素付加物 A 添加での黒鉛の遊星ボールミル処理結果

4 時間の処理において、概ね過酸化水素付加物 A の添加量が増大するほど分散はむしろ劣る結果が得られている。これは過酸化水素付加物 A による化学的変化はあまり起こらず、むしろ物理的処理を阻害する効果の方が強く表れたためと推測される。

得られた試料の FE-SEM および EDX の結果について図 2.4.1-2-4-4 に示す。EDX における酸化度は、過酸化水素付加物 A の添加量が増大するに従い、大きくなる傾向にあるが、これは残留過酸化水素付加物 A に由来するものと考えられる。むしろ原料黒鉛の粒径は過酸化水素付加物 A 量が多いほど粗く大きいまま残っていることが分かり、この観察結果からも過酸化水素付加物 A による物理的剥離の阻害が推測される。

過酸化水素付加物 B についても結果はほぼ同様で、添加量の増加に伴い、平均粒径は大きくなる傾向にあった。また過酸化水素水については、殆ど微細化されていない結果となった。これは実質的に水を加えた湿式処理となったため、ボールと原料黒鉛の接触効果が低減され、粉碎の頻度が下がったためだと思われる。

最終的にこれら 3 種の過酸化水素付加物の粉碎効果を比較すると、図 2.4.1-2-4-5 の様になる。

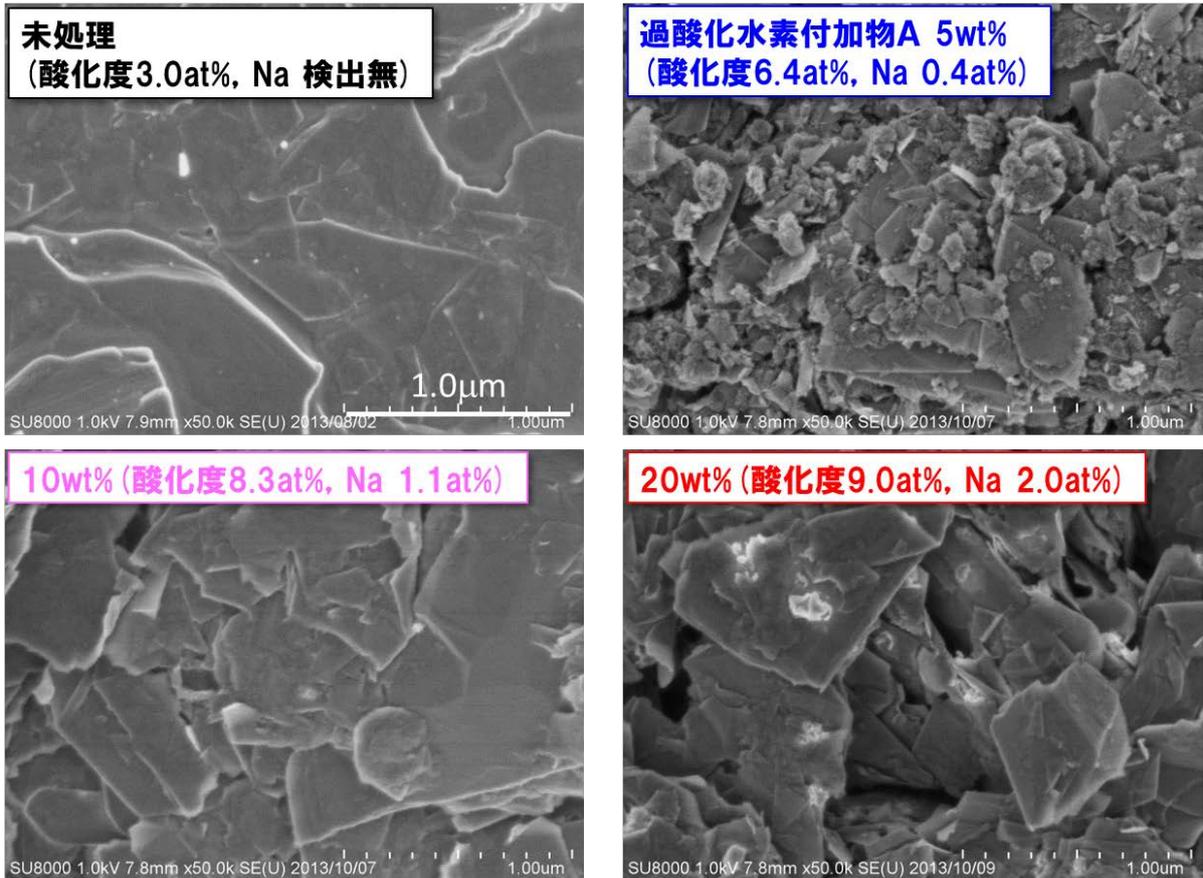


図 2. 4. 1-2-4-4 過酸化水素付加物 A 添加品の S E M 観察結果

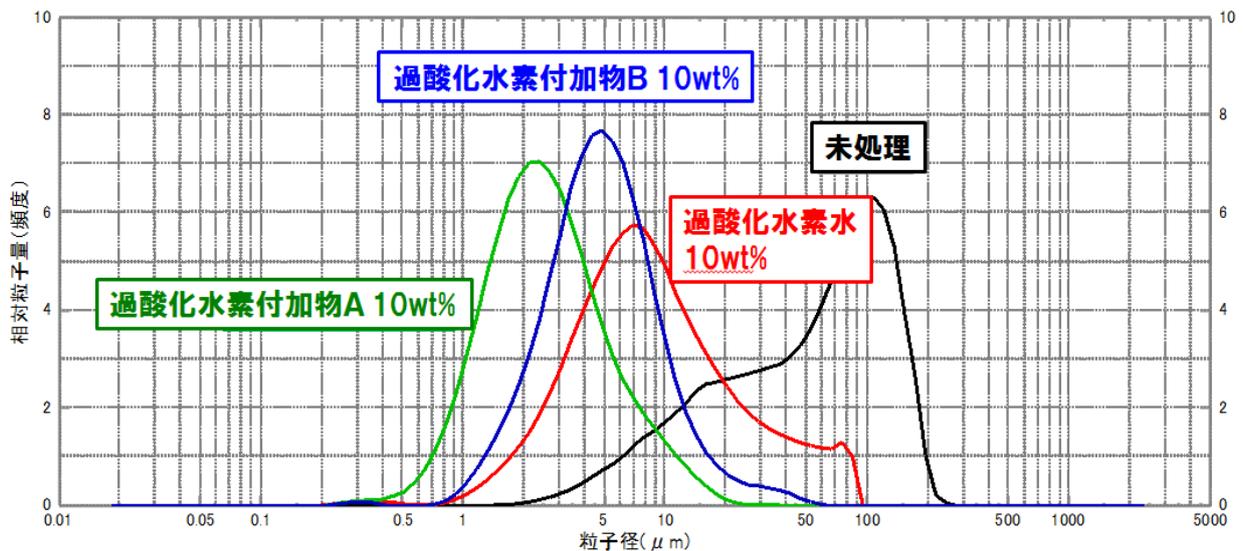
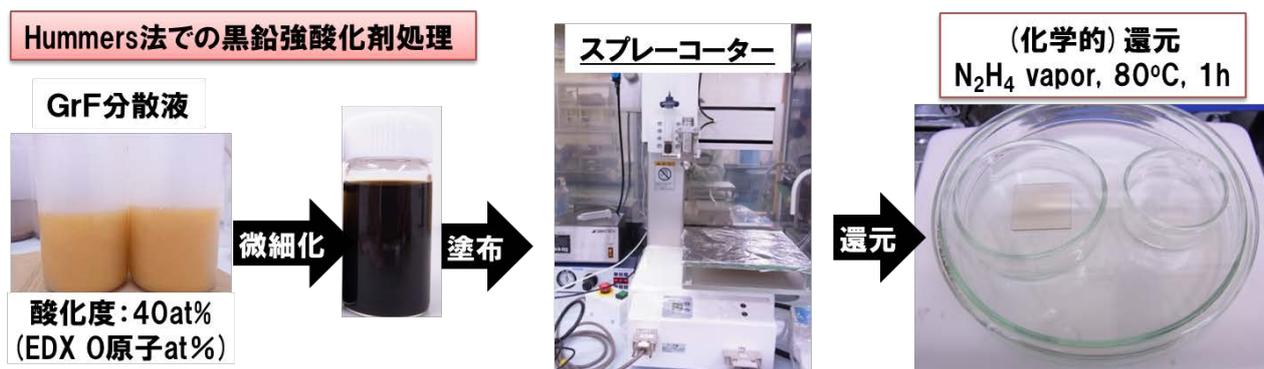


図 2. 4. 1-2-4-5 過酸化水素付加物の剥離効果の比較

すなわち、過酸化水素付加物 A が最も剥離促進に効果的である結果となり、また図 2. 4. 1-2-4-1 の結果と比較しても、化学的作用を加味することで、より微細化が促進されることが明らかとなった。

上記物理的手法に対し、GrFの合成・調製手法としては、有機あるいは無機試薬を用い、化学的な作用ないし反応を利用した化学的合成手法が知られている。その中でも天然黒鉛あるいは人造黒鉛を原料とした、汎用技術の1つである強酸化剤処理法については、ハマー法（参考文献：J. Am. Chem. Soc., 80, 6, 1339 (1958)）や改良ハマー法（参考文献；J. Mater. Chem., 16, 155 (2005), 他）が最もよく知られ、また汎用的に用いられており、本研究では、該ハマー法を基に、特に酸化度の低い高品質GrFの調製技術について検討した。

典型的なハマー法では酸化度（酸素原子の原子数分率）として40at%程度の厚み1nm程度（グラフェン層数で1~2層）のGrFが得られるが、これをそのまま還元処理して用いても、得られたGrFの導電性（品質）は低いものしか得られない（図2.4.1-2-4-6）。



還元処理前後の変化

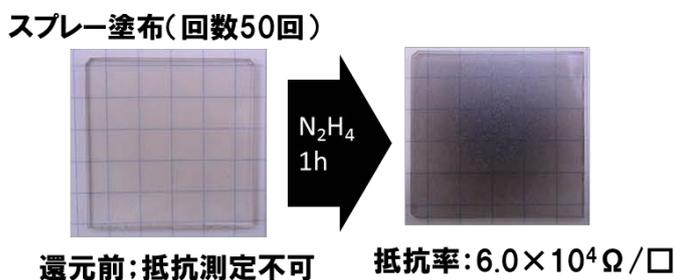


図 2.4.1-2-4-6 ハマー法でのGrFの性能

そこで、本研究では酸化処理の元となる酸化剤量を従来の1~2割に調節して、酸化度を下げる検討を行った。図2.4.1-2-4-7、8に低酸化度GrFの分析結果を示す。

酸化度11.5at%のGrFは、通常ハマー法で得られるGrFよりも厚くなる傾向にある。しかし比較的薄いもの(数nmレベル)も存在しており、分離技術により、薄いもののみ選別して用いることは可能である。

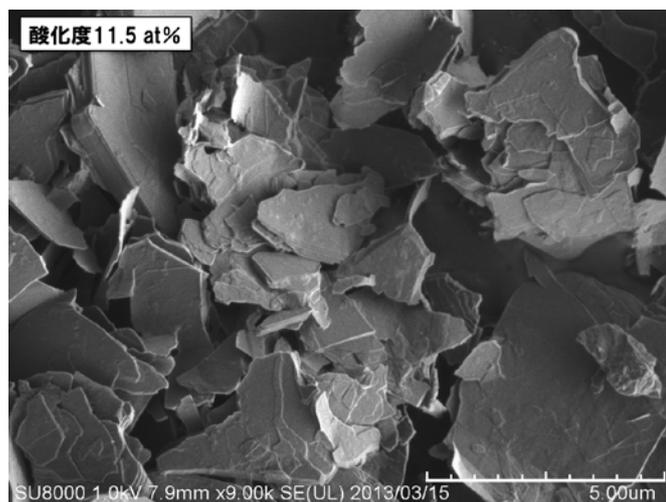


図 2.4.1-2-4-7 低酸化度 Gr F の SEM 観察結果

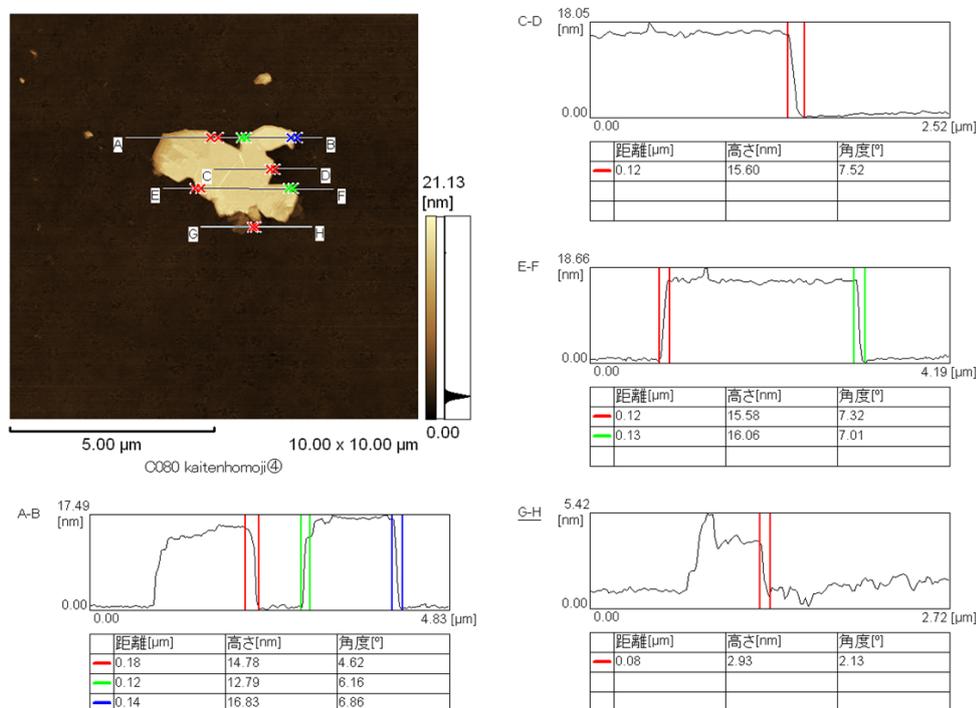


図 2.4.1-2-4-8 低酸化度 Gr F の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察結果

(B) 黒鉛層間化合物 (GIC) 形成法

化学的手法においては、原料である黒鉛の層間の作用を弱めてグラフェンとしての剥離促進を狙った黒鉛層間化合物 (GIC) 形成法についても実験を実施した。

GIC 形成法としては気相法と液相法が知られているが、本研究では量産等の工業化を考慮し、液相法を採用した。また、層間挿入材料としては空気中で不安定な材料が多いが、比較的安定な MoCl_5 を用いた黒鉛- CHCl_3 - MoCl_5 の三元系 GIC を適用した (参考文献: 炭素 157(1993) 69-74)。実験手順を以下に示す。グローブボックス内で、100mL フラスコへ、天然黒鉛 (平均粒径 $100 \mu\text{m}$) 0.5g、 MoCl_5 : 1.0g、 CHCl_3 : 50mL を投入し、5 日間攪拌した。反応液から黒色物をサンプリングして 2 枚のスライドガラスの間に挟み、擦り合わせた後にラマンと AFM 測定を測定した結果を図 2.4.1-2-4-9、10 に示す。

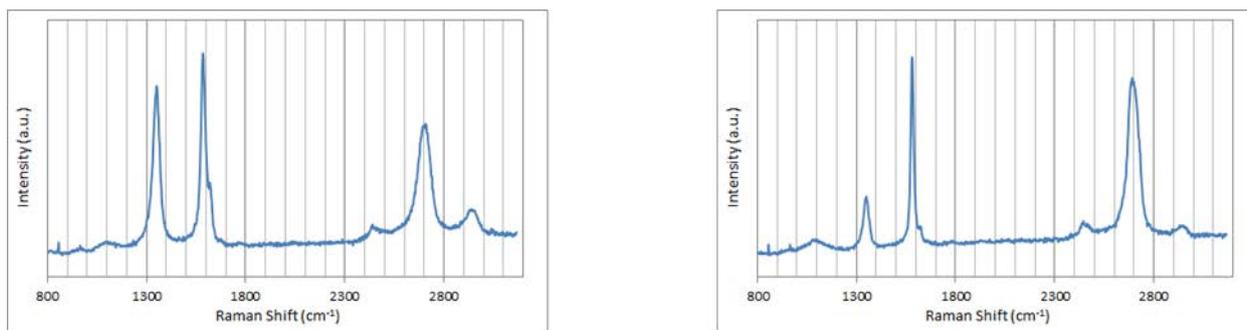


図 2.4.1-2-4-9 G I C のラマンスペクトル

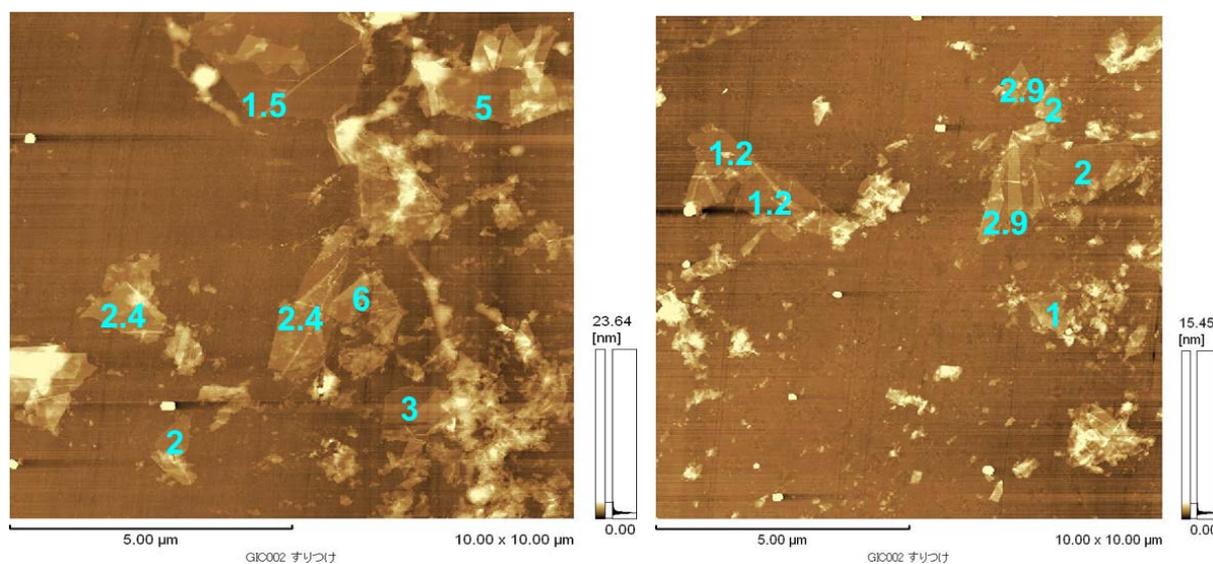


図 2.4.1-2-4-10 G I C の A F M

二つのラマンスペクトルは同一サンプルの場所を変えて測定した結果である。Dピークの大小の差はあるが、2DピークがGピークの1/2から同等程度の強度であり、比較的薄層化されていることが伺われる。二つのAFMは、ラマンと同様に同一サンプルの場所を変えて測定した結果である。面方向サイズは1~3 μm で、厚みは1~6nmと、比較的薄い厚みであることが確認された。ただし厚みが20nm以上の部分も観察された。

次にXRDの測定結果を図2.4.1-2-4-11に示す。サンプルは反応液を濾過し、未洗浄のまま測定した場合と、水とアセトンで洗浄後に測定した結果を示す。

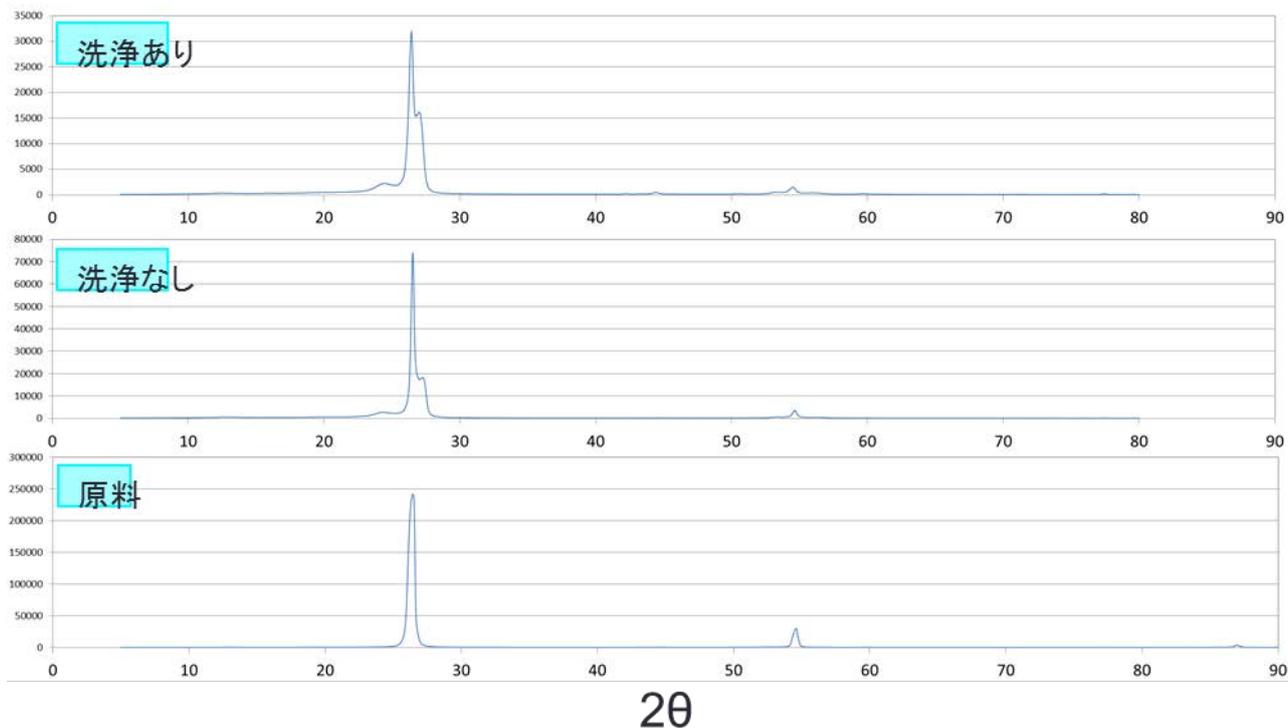


図 2.4.1-2-4-11 G I C の X R D

$2\theta = 27^\circ$ 付近にあるピーク (002) において、原料に対して洗浄あり、なし共に、ピークから 2θ の低い方に小さいブロードピークが観察された。これは、層間の拡張を示唆しており、G I C の形成が伺われる。

続いて、反応液を濾過して得られた黒色粉体について、マイクロ波加熱を実施した。周波数は 2.45GHz、加熱条件は、500W、10~20 秒である。結果を図 2.4.1-2-4-12 に示す。マイクロ波加熱処理により体積が数十倍以上膨張しており、恐らく黒鉛の層間に CHCl_3 が存在しており、加熱により気化し黒鉛が膨張したと考えられる。以上、X R D とマイクロ波加熱処理の結果から、G I C が形成されていることが確認された。

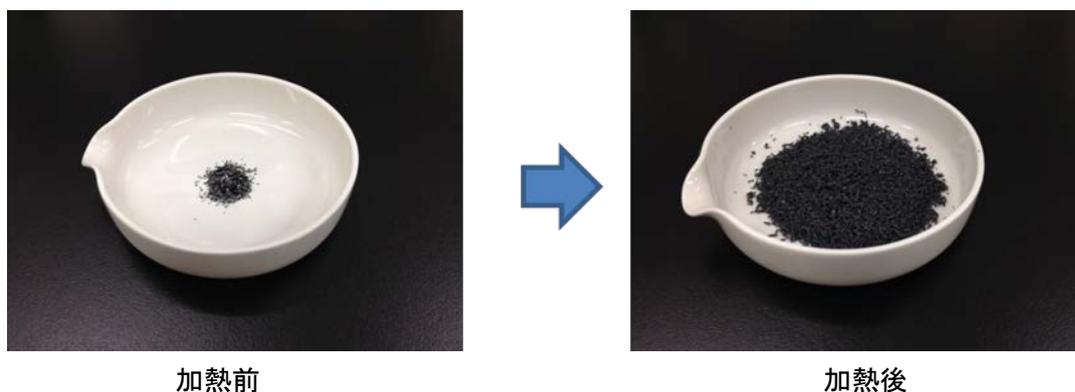


図 2.4.1-2-4-12 G I C のマイクロ波加熱処理

次に G I C の剥離処理実験を実施した。先のガラスの擦り合わせでは確実に G r F が得られるが、大量には処理できないためである。まず G I C を o -ジクロロベンゼン中で剥離処理した。G I C は濃度 1mg/mL となる重量分を投入した。結果を図 2.4.1-2-4-13 に示す。剥離処理は回転ホモジナイザーを用

いて行った。1万 rpm では剥離がそれほど進行しなかったため、2万 rpm10分処理した。処理後10分間は分散状態を維持していたが、17時間後には全量沈殿した。G I Cの代わりに天然黒鉛を回転ホモジナイザーで同様に剥離処理すると、17時間以降も分散性を維持した分散液が得られることから、G I Cの場合はG r Fの厚みが薄くなり凝集性が増大したと考えられる。

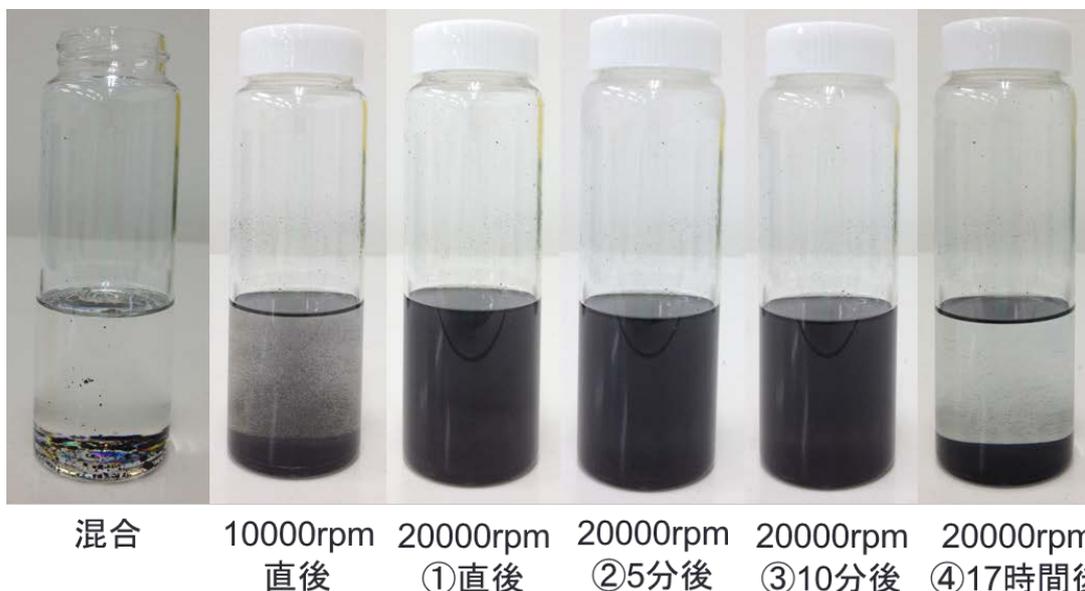


図 2. 4. 1-2-4-13 G I Cの剥離処理（回転ホモジナイザー）

液相での剥離処理では凝集が進行するため、固相の剥離処理として、メラミンを用いた剥離処理を実施した(参考文献：ChemCommun. 47(2011)p10936-10938)。G I C：0.05g と、メラミン：0.5g を専用容器に投入し、直径10mmのステンレス球と共にボールミル処理を30Hzで30分間行った。得られた粉体のSEM像を図2.4.1-2-4-14に示す。板状のG r Fが存在していることから、剥離は進行したと考えられる。しかしボールミル処理後の粉体をNMP溶媒へ投入しバスタイプ超音波分散器で1分間処理すると、沈殿が生じた。やはり薄層化したG r Fを液相で分散すると凝集が生じると考えられる。

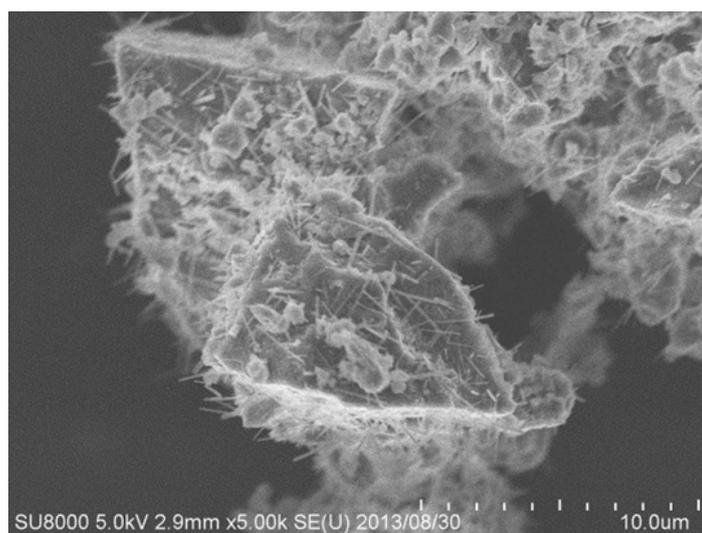


図 2. 4. 1-2-4-14 G I Cを剥離分散して得られた粉体のSEM像

(C) 酸化グラフェン集積膜の形成および後処理

次に高品質GrFの塗布検討を行った。均一な塗布手法としては、スピコート法あるいはスプレーコート法が知られているが、GrFの分散液自体の基本的な塗布挙動を把握すべく、まずは浸漬（ディップ）法を適用し、塗膜の制御および後処理（還元）での挙動について検討を行った。

ディップ法による手法概要と試料については以下の通り。

<ディップ法スキーム>

- ①あらかじめUV/O₃で両面処理した石英ガラスを用意し、GrF分散液に浸す。
※GrF分散液：ハマー法調製の酸化度40at%、濃度3種(1.0, 0.5, 0.25)wt%分散液
- ②250°C×3時間で熱風乾燥した後、50°C×3時間の真空乾燥
- ③ヒドラジン蒸気70°Cで後処理（還元）

該方法で得られた各濃度での塗布&乾燥後の試料厚みの評価結果について、濃度1.0wt%の結果を図2.4.1-2-4-15に、また後処理前後の試料概観を図2.4.1-2-4-16にそれぞれ示す。各濃度での平均乾燥膜厚は、各試料の一部分を搔いて基板を露出した後、高さを測定して得て、それぞれ1.0wt%:1.086μm, 0.5wt%:0.150μm, 0.25wt%:0.053μmであった。

後処理して得た各試料は、多くの気泡が見られ、基板から一部剥がれていることが確認された。これは後処理（還元）時に発生したガス（酸素や二酸化炭素など）が気密性の高いGrF膜と、ガラス基板の間に閉じ込められたためと推測している。なおそれぞれのGrF膜の後処理後の導電性は、厚いほど導電性が優れる結果となった。

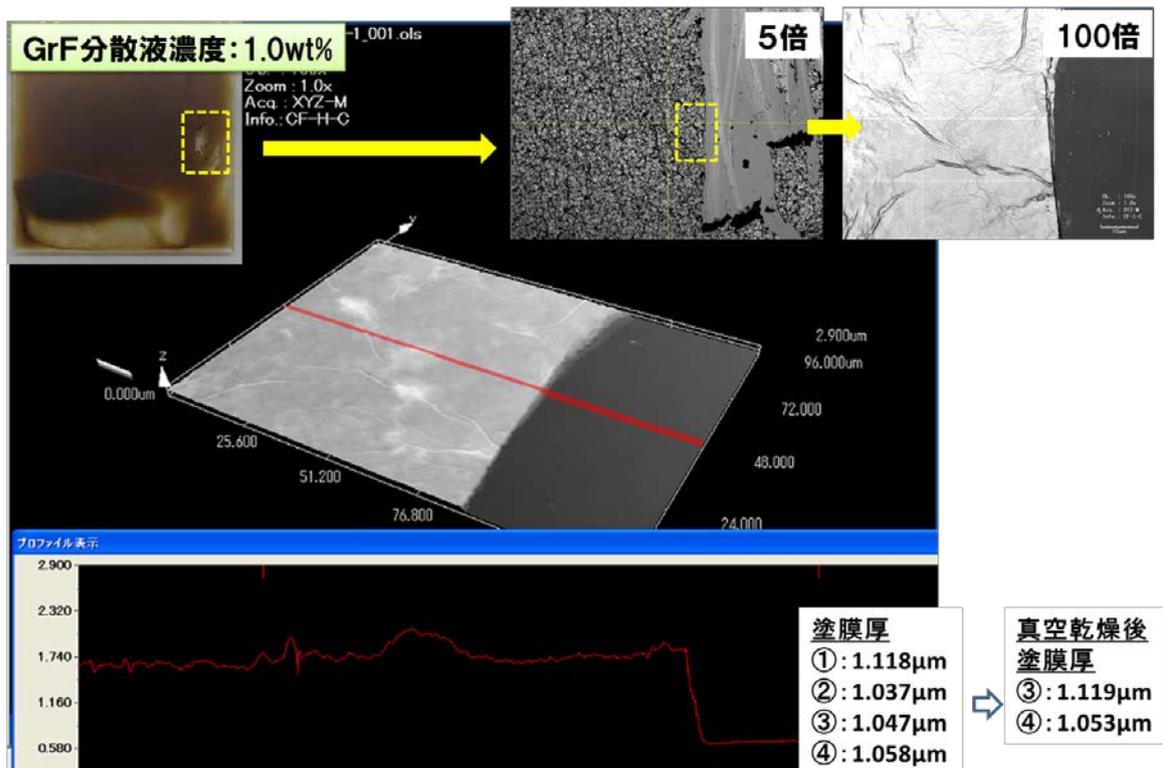


図 2.4.1-2-4-15 ディップ塗布GrFの厚み評価(濃度1.0wt%)

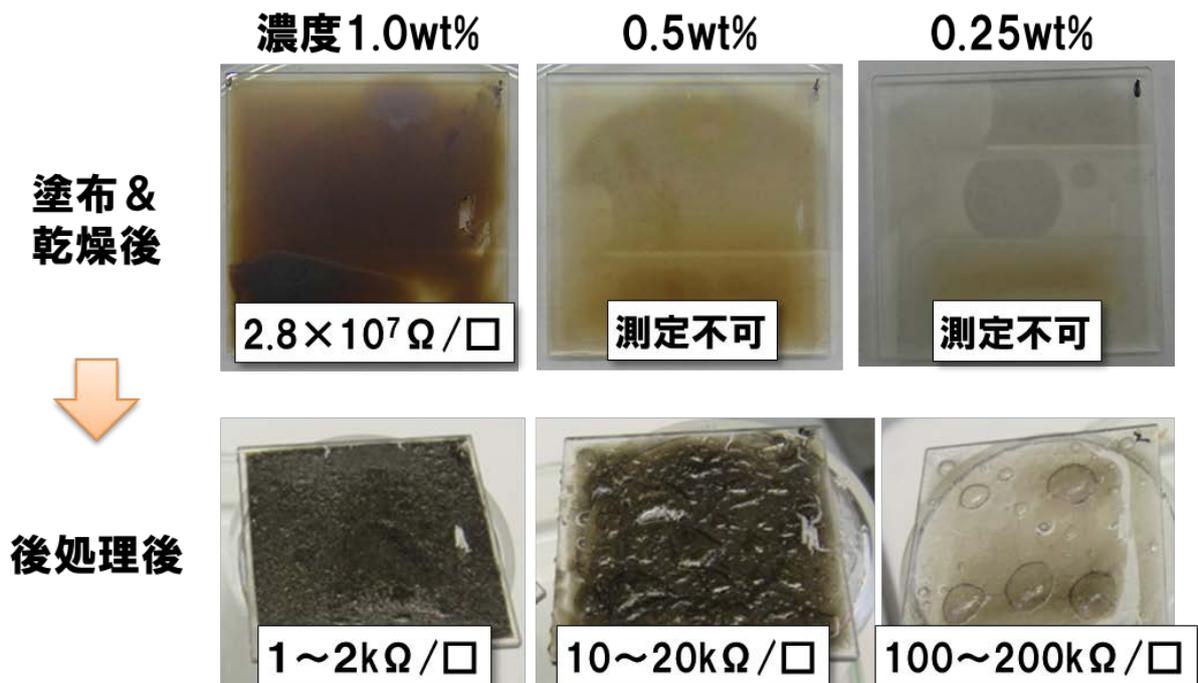


図 2.4.1-2-4-16 ディップ塗布 G r F の後処理前後比較

後処理中の気泡発生により、G r F 膜の平坦性が劣る結果となったが、後処理を液相で行うことで、水圧が掛かり、G r F の平坦膜が得られると仮説を立て、G r F 膜のヒドラジン水溶液で後処理を行った。図 2.4.1-2-4-17 に結果を示す。



図 2.4.1-2-4-17 ディップ塗布 G r F の液中後処理 (塗膜 0.5%品)

ヒドラジン水溶液中での後処理において、処理中、一部 G r F 膜の剥がれはあったが、処理後にすくい取ることで平坦な還元膜を得た。該 G r F 膜の導電性については表に示すように、ヒドラジン濃度の高い後処理が高導電性となる結果となったが、本結果より、高性能化のための後処理は、液中、高濃度還元処理により達成しうることが示された。

(D) 非酸化グラフェン集積膜の形成

(D) - 1. G r F 単片と集積膜の導電性比較

集積膜の導電性を向上させるため、G r F 単片の導電率を測定し、集積膜の導電率と比較することで、導電性の低下要因を探る実験を行った。本実験に使用した G r F は、電気化学的剥離 (以下、電解剥離)

により作製したものである。この電解剥離G r Fは、酸素含有量が約 10%であり、多少酸化されているため、分散剥離G r Fより凝集性が低く、独立したG r F単片が得られ易いという特徴がある。電解剥離G r Fの作製と測定基板上形成の手順を以下に示す。出発原料黒鉛は、カネカ社のグラファイトシート（商品名：Grafinity）を使用した。3電極式の電解セルを用い、各電極は以下の構成とした（作用極：グラファイトシート、参照電極：Ag/AgCl、対向電極：Pt）。電解液は、 H_2SO_4 とKOHの混合水溶液を使用した。一定電圧（1～5V）または周期的電圧（ $\pm 1\sim 5V$ の範囲で+と-を交互印加）を印加すると、グラファイトシートが電解液中に剥離した。その後、得られたG r Fを電解液から濾別し、洗浄、乾燥してG r F粉体を得た。これをDMF溶媒に投入し、バスタイプ超音波処理により分散液を得た。得られたG r FをSEMやAFM等で分析し、単片の面方向サイズ： $3\mu m\sim 6\mu m$ 、単片の厚み： $4nm\sim 14nm$ であることを確認した。この分散液を熱酸化シリコンウエハ上に滴下・乾燥して、G r F単片を形成した。次に、G r Fに4本の微小のPt電極を電子線リソグラフィにより形成した。具体的には、レジストをスピコートし、電子線を描画・現像後、Ptをスパッタ成膜し、リフトオフによりPt電極をパターニング形成した。Pt電極の代表的なパターニング例を図 2. 4. 1-2-4-18 に示す。導電性の測定は、van der Pauw法により実施した。測定結果をラマンスペクトルのDピークとGピークの強度比（D/G）と共に図 2. 4. 1-2-4-19 に示す。

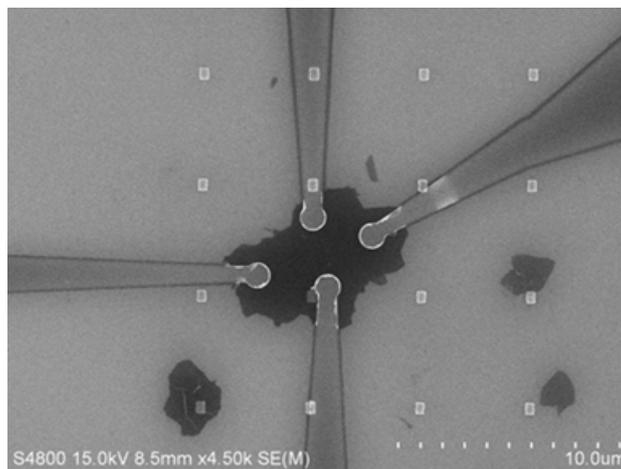


図 2. 4. 1-2-4-18 G r F単片に形成したPt電極の例

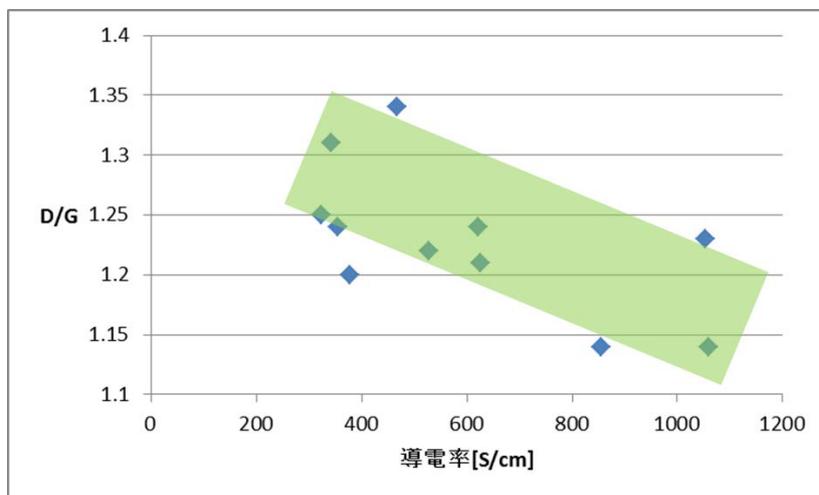


図 2. 4. 1-2-4-19 G r F単片の導電率とラマンD/G比の関係

およそ、D/G比が減少するにつれて導電率が增大する相関関係が得られた。G r F単片の導電率は、300~1100S/cmであることが確認された。このG r Fの集積膜は、LB法（ラングミュア=ブロッジェット法）により実施した。即ち純水の表面にG r F分散液を滴下してG r Fを水面に浮かべさせ、移動壁により集積してガラス基板へ転写した。この様にして形成した集積膜の導電率は35S/cmであった。導電率は表面抵抗測定装置（三菱化学製 ロレスタ）で表面抵抗を測定し、SEMやAFM等で得られた膜厚から導電率を算出した。以上より、G r F単片の導電率は集積膜より10倍以上高いことが確認され、G r F間の接触抵抗が導電率低下の大きな要因になっていることが確認された。

(D) - 2. G I Cから剥離形成したG r Fの集積膜の作製

G I Cから剥離形成したG r Fは凝集性が高いので、分散液が沈殿を生じやすく不安定なため、分散剤を使用して分散液の安定化を図り、集積膜形成を試みた。実験手順を以下に示す。前項目(D)にて記載した、G I Cをメラミンと共に固相分散して剥離形成したG r F : 0.015gと、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（分散剤） : 0.5gをガラス容器に投入し、純水 50mLを添加して回転ホモジナイザーを用いて5000rpm60分間処理した。その後遠心分離（1000rpm、20分間）により沈殿を除去後、濾過成膜（孔径 : 0.025 μ m）を行った。その後80 $^{\circ}$ C温水と冷水で洗浄した。真空乾燥後、表面抵抗を測定したところ、 $5.1 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ と低導電性であった。SEM-EDSにより元素分析を行ったところ、MnとSiは検出されず、層間挿入材料(MnCl_5)や分散剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）は除去されたと考えられる。しかし図 2.4.1-2-4-20 に示す集積膜のラマンスペクトルより、DピークがG I C形成時から増大しており、分散剥離処理により欠陥が増大したことが導電性低下の一因と考えられる。

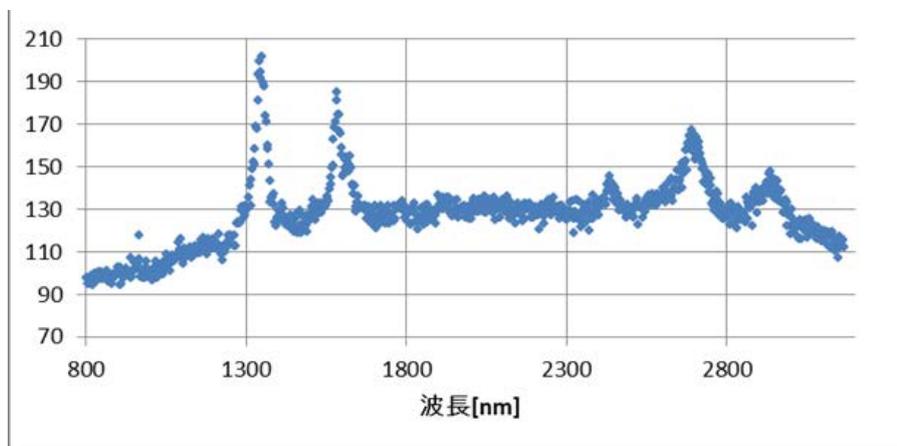


図 2.4.1-2-4-20 G I C經由G r F集積膜のラマンスペクトル

2. 4. 1-3 フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発：他の既存材料と比較検討、および、特性を評価した上で利用が有望な用途の抽出・応用先の検討

グラフェンは高いヤング率(1000GPa 以上)を示すことから、フレキシブル透明電極への利用が想定される。本研究開発項目では、円筒型マンドレル試験機(TYPE-2)を用いてマンドレル径2~12mmにおけるフレキシブル性を評価した。その結果を図2.4.1-3-1に示す。抵抗値の変化は殆ど無く、優れたフレキシビリティを示し、目標の12mmマンドレル試験をクリアした。

現在市場で使われている透明電極の多くはITO(酸化インジウムスズ)で作製されているが、マンドレル径12mmの試験で抵抗値が大きく変化するため、フレキシブル性が求められる用途は困難であった。図2.4.1-3-1に示すように我々の検証試験でもマンドレル径12mm以下でITOフィルムは著しい抵抗変化を示し、フレキシブル性に劣っていることが分かる。グラフェンフィルムはマンドレル径12mmのみならず2mmまで大きく抵抗値が変化しないため、この特徴を生かした下記二つの用途を抽出した。

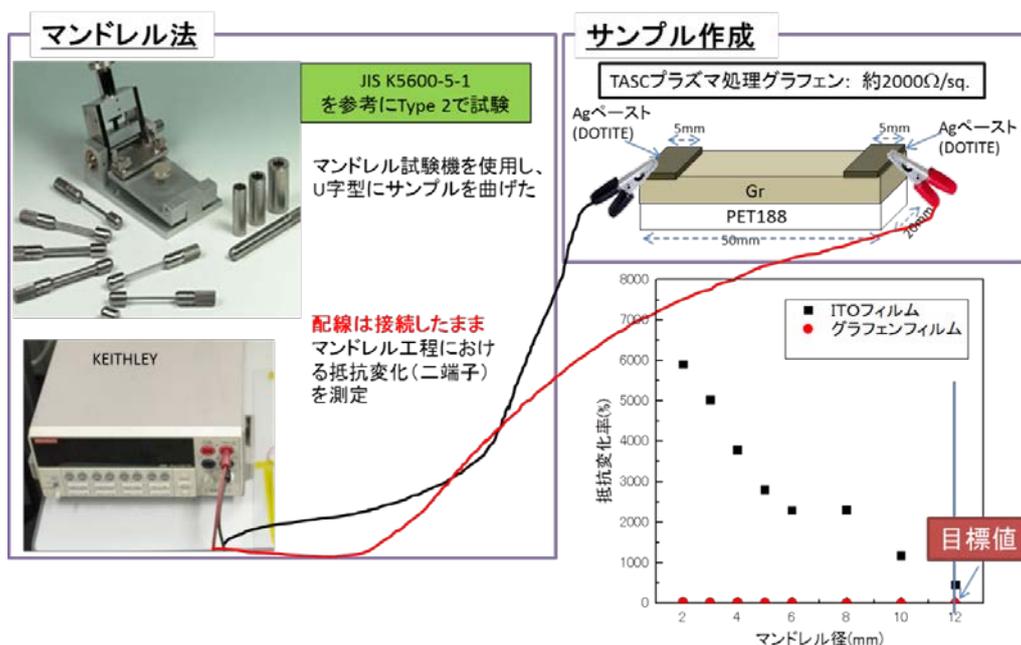


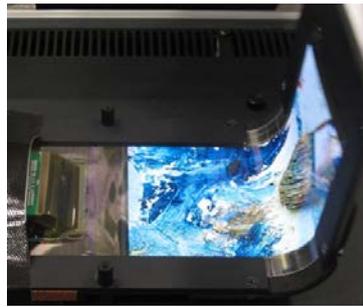
図 2. 4. 1-3-1 フレキシビリティ試験方法と試験結果

< 静電容量タッチパネル、ディスプレイ用のフレキシブル透明電極 >

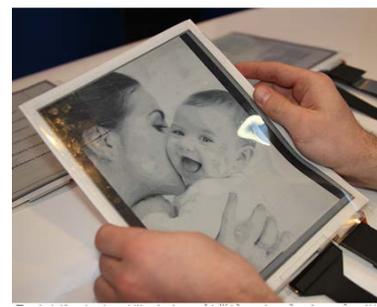
近年の携帯電話は、曲面ディスプレイ(エッジスクリーン)が採用され、端末の側面にさまざまなアプリケーションや天気予報等を表示させることができる。このようなディスプレイのタッチパネルにはフレキシブル性が求められる。今後、折り曲げ可能なディスプレイや紙のように丸められる、やわらかい素材でできたディスプレイの登場が予測されている。これらに用いるタッチパネルにはより高いフレキシブル性が要求されることから、グラフェンの有望な用途の一つであると考えられる。



曲面ディスプレイ
サムソン社



曲がるディスプレイ
NOKIA 社



丸められるディスプレイ
クイーンズ大学（カナダ）

図 2.4.1-3-2 グラフェンに有望な用途：フレキシブル透明電極の例

<ウェアラブルデバイスの電極>

2015年2月末に開催されたナノテク展において、超軽量フレキシブル透明導電膜を展示した。数ミクロン厚さのPETフィルムにグラフェンを形成したもので、いくら風で揺れても、数百ミクロンの曲率で折り曲げても抵抗値が変化しないフレキシブル特性を示し、来場者の注目を集めた。

非常に薄く軽いので、装着感のないウェアラブルデバイスの電極などに利用されることが想定される。また、安定な炭素のみでできた電極であるため、生体親和性が良いことや長時間使用しても汗などで電極が劣化する心配がないなど、フレキシブル性以外でも優れた特性が期待される。



超軽量フレキシブル透明導電膜



ウェアラブルデバイス

図 2.4.1-3-3 グラフェンに有望な用途：ウェアラブルデバイスの電極の例

2. 4. 2 高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発

2. 4. 2-1 はじめに

2. 4. 2-1-1 研究開発の背景と目的

近年、エレクトロニクス業界における熱はLSIにおける発熱の問題、LEDの発熱による発光効率低下の問題、小型電子機器におけるヒートスポットの問題などその重要性を増している。このような発熱に対する部材には熱拡散部材(Heat Dissipating Material)と層間熱接続部材(Thermal Interface Material: 以下TIMと略す)があり、このような熱対策部材の日本市場は3050億円(2011年)である。現在、熱拡散部材として高分子を原料とした高熱伝導性グラファイトフィルム(厚さ $75\mu\text{m}\sim 17\mu\text{m}$)が実用化されており、携帯電話などの熱拡散部材として大きな市場を形成しようとしている。一方、TIM用途の普及品としては、例えば一般的に、(高分子/フィラー)系のコンジット材料が使用されているが、より高性能のTIMが強く要望されている。

図2.4.2-1-1には多層グラフェンTIMの原理を示す。この図に示す様に、通常熱接合界面は完全な平面ではないため、界面に熱伝導率の極めて低い空気層(0.02W/mK)が存在し、界面での熱抵抗を大きくしている。この界面での熱抵抗を小さくし、スムーズに熱を移動させるために用いられるのがTIMである。一般的にTIMとしては、高分子/フィラー複合材料が使用され、その厚さは $0.5\sim 5\text{mm}$ 程度、熱伝導率は $1\sim 5\text{W/mK}$ 程度である。しかしながら、これらの特性はCPUやLEDなどのより高温の素子に対しては耐熱性が不十分であり、より高性能な(熱抵抗が小さく、高温使用可能な)TIMが求められている。多層グラフェンTIMはグラフェン膜が柔軟で界面抵抗を小さく出来る事、極めて薄いためバルク熱抵抗が小さい事、厚さ方向の熱伝導率が 5W/mK であって高分子/フィラー系TIMと同等以上である事、面方向の熱拡散率が大きく多点接続効果が期待される事、さらに非常にすぐれた耐熱性を持つ事、などの可能性を持っており、優れたTIMとなる可能性がある、と考えられる。

即ち、本研究開発項目2.4.2の目的は、高分子焼成法により高性能(高熱伝導特性を持つ)多層グラフェンの製造技術を開発し、TIMとしての特性を確認する事である。なお、ここでは $3\mu\text{m}$ 以下の超薄膜グラファイトを多層グラフェンとして取り扱う。

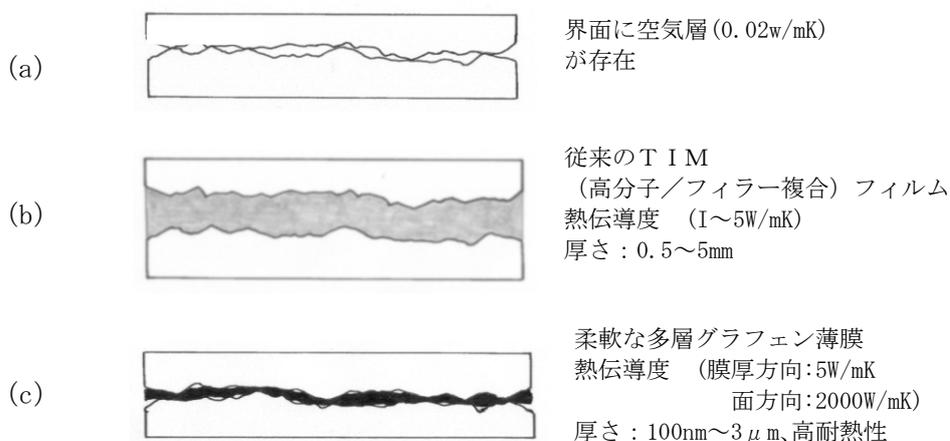


図 2.4.2-1-1 多層グラフェンTIMの原理

2. 4. 2-1-2 目標と結果の概要

本研究開発項目 2.4.2 の目標は、単結晶グラファイト相当する、世界最高熱伝導特性を有する多層グラフェンを開発することであり、具体的には以下の特性を持つ多層グラフェンを開発する事である。

- ・面方向熱伝導率 2000W/mK 以上（世界最高値）
- ・厚さ方向熱伝導度 5W/mK
- ・厚さ 100nm~3 μ m の範囲
- ・サイズ 2 \times 2cm²以上

本研究開発項目2.4.2で得られた結果を（1）～（4）にまとめる。

- （1）3種類の厚さ（それぞれ、2.1 μ m、1.4 μ m、0.9 μ m）の多層グラフェンを作製し、高品質化の取り組みによって、熱伝導度：膜面方向2000W/mK、膜厚方向5~7W/mK、サイズ2 \times 2cm²以上を達成した。
- （2）ポリイミド薄膜の基礎的技術確立を行った。また、多層グラフェンを作製するための炭素化・グラファイト化のプロセスの検討を行い、高品質化と製造上の課題解決に取り組んだ。
- （3）BBL高分子を用い100nm~1 μ mの範囲の多層グラフェンの作製を行った。膜の作製法により、グラファイトa-b面を膜面に対して水平方向や垂直方向に配向させ得る事が分かり、配向性を制御している因子の解明を行った。
- （4）得られた多層グラフェンについてTIM特性を測定した。

2. 4. 2-2 高熱伝導性多層グラフェン製造技術の開発

2. 4. 2-2-1 ポリイミド薄膜製造方法の開発

2. 4. 2-2-1-1 ポリイミド薄膜の作製

本研究開発項目 2.4.2 の目標である、厚さ 100nm~3 μ m の範囲、面方向熱伝導率 2000W/mK以上、サイズ 2 \times 2cm²以上の特性を持つ高品質多層グラフェンを開発するためには、その原料となる高分子薄膜の製造技術の確立が必要である。本研究開発項目 2.4.2 では高分子薄膜形成に有利なスピンコート法、バーコート法を検討した。また、高分子組成の違いによる影響、膜に添加されるフィラーの影響についても検討した。その結果、フィラーの有無、及び製膜手法は、得られる多層グラフェンの物性に大きく影響を与える事が分かった。この 2.4.2-2-1 ではこれらの検討結果について報告する。

高分子薄膜の形成方法には蒸着重合法、スピンコート法、バーコート法などがある。この内、蒸着重合で得たポリイミド薄膜は薄く取り扱いが困難なことから、配向性が低いため（と考えられる）黒鉛化後の層状構造もあまり発達していなかった。（平成22年度「希少金属代替材料開発プロジェクト、透明電極向けインジウムを代替するグラフェンの開発」成果報告書参照）。この様な理由により、蒸着重合法については検討せず、最初にスピンコート法について検討した。

2. 4. 2-2-1-2 スピンコートにより作製したポリイミド薄膜の黒鉛化

スピンコート法で作製したポリイミド薄膜を炭化、黒鉛化した。図 2.4.2-2-1 には作製したポリイミド薄膜の写真、黒鉛化フィルムの写真と電気伝導度の測定結果を示す。焼成して得られた多層グラフェンは最も薄いもので 0.2 μ m であり、電気伝導度の値は 4900S/cm~10000S/cm であって、多くのシワが

観察された。破れやポリイミドの配向性の不十分さ、あるいは、ワニス中に含まれる無機フィラーが焼成時に抜けた穴など、が原因と考えられる。

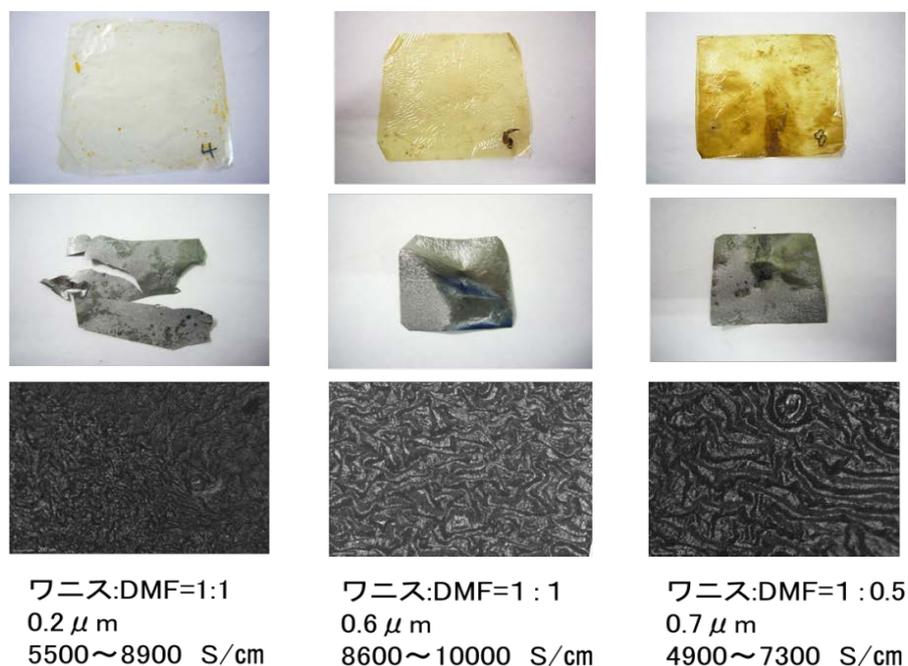


図 2.4.2-2-1 スピンコート法により作製したポリイミド薄膜、黒鉛化フィルム、黒鉛化フィルム表面拡大図、および電気伝導度

2. 4. 2-2-1-3 ポリイミドフィルム中のフィラー

通常ポリイミドフィルムにはフィラーが添加されている。ポリイミドフィルム中のフィラーの影響と多層グラフェンの高品質化との関係を調査するため、フィラー含有量の異なるポリイミドフィルム作製した。具体的には、フィラーを全く含まないで製膜した試料(F0と記載)、通常量のフィラーを含む試料(Fと記載)、通常量の2倍のフィラーを含む試料(F2と記載)の3種類を作製した。これらの各種ポリイミドフィルムを炭化後、黒鉛化して多層グラフェンを作製し、そのフィルムの表面を共焦点顕微鏡により観察、SEMによる断面観察、残留抵抗率比を測定し、フィラーによる多層グラフェンの品質への影響を検討した。

図 2.4.2-2-2(a)~(c)にはその結果を示す。フィラーを含まないポリイミドフィルムから作製した多層グラフェンの表面は滑らかであるのに対し、フィラーの量を増やすに伴い多層グラフェン表面に1~5 μmほどのくぼみが多くなった。続いて多層グラフェン断面をSEMにより観察した。しかしながら、図 2.4.2-2-2に示す様に、(d)~(f)いずれの場合においても、多層グラフェン断面の凹凸や層の乱れは確認できなかった。

次に得られた各種多層グラフェンの液体窒素温度での残留抵抗率を測定した。測定結果を表 2.4.2-2-1に示す。フィラーを添加していないポリイミドフィルムから作成した多層グラフェンは1.12と高い値を示した。これに対しフィラーを添加すると残留抵抗率比は共に1.08と低下した。

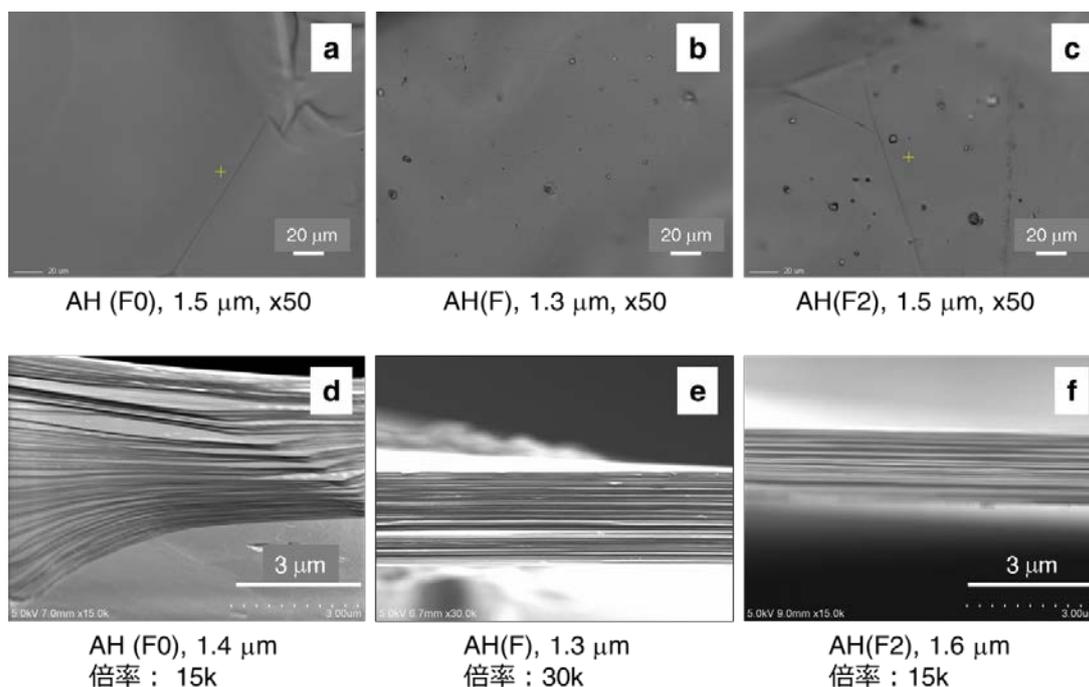


図 2.4.2-2 フィラー量の異なる多層グラフェンフィルムの表面 (a)、(b)、(c) と SEM 断面像 (d)、(e)、(f)

表 2.4.2-1 ポリイミドフィルム中のフィラー量と残留抵抗率比への影響

Run	Fill.	最高温度 (°C)	処理時間 (min)	厚み (μm)	ρ_{296K} ($\Omega \cdot cm$)	ρ_{77K} ($\Omega \cdot cm$)	ρ_{296K} / ρ_{77K}
1	None	3100	10	1.5	4.50E-05	4.02E-05	1.12
2	X1	3100	10	1.3	4.68E-05	4.34E-05	1.08
3	X2	3100	10	1.5	4.46E-05	4.13E-05	1.08

断面観察の結果、多層グラフェン(F0)、多層グラフェン(F)ともに良好なグラファイト層が発達している事を確認した。しかしながら(F)に関しては、部分的に膜を貫通するような大きな欠損が確認できた(図 2.4.2-2-3)。この事はフィラーの多層グラフェンへの影響を示していると考えられる。すなわち、膜の破壊にはフィラーが関与しており、フィラーを除く事は必要であると考えられる。

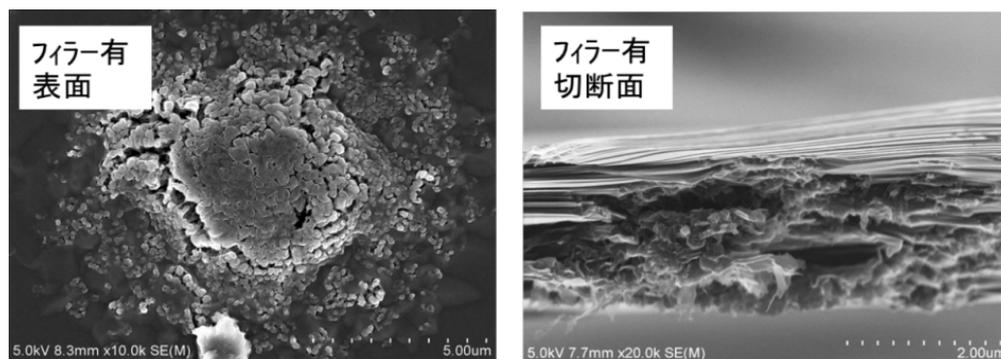


図 2.4.2-2-3 フィラーを含む多層グラフェンフィルムのSEM断面像

2.4.2-2-2 多層グラフェン高品質化の検討

2.4.2-2-2-1 超高温処理による多層グラフェンの高品質化検討

この項では多層グラフェン高品質化の取り組みについて記載する。グラファイトの品質は高温処理するほど高くなる事が知られており、主に超高温炉の導入によって多層グラフェンの高品質化を検討した。その検討結果について述べる。

従来の検討では黒鉛化の温度は 2900℃であり、得られたグラファイト膜の電気伝導度は 15300～18900S/cm であり、さらなる高品質化が必要である。グラファイト材料をより高温で処理すると、グラファイト結晶粒の成長・拡大、欠陥の低減、粒界中の不純物やアモルファス成分が昇華される事による純度向上などが起こり、その結果電気、熱特性が向上する事が期待される。

そこで、結晶粒界の不純物の除去と多層グラフェンの高品質化を行うために、さらなる高温で熱処理を行うことにした。

最初に4種類のポリイミド膜を準備し、超高温での黒鉛化の実験を行なった。図 2.4.2-2-4 には得られた多層グラフェン膜の表面写真を示す。表面の一部に昇華のよると思われる凹凸が観察された。

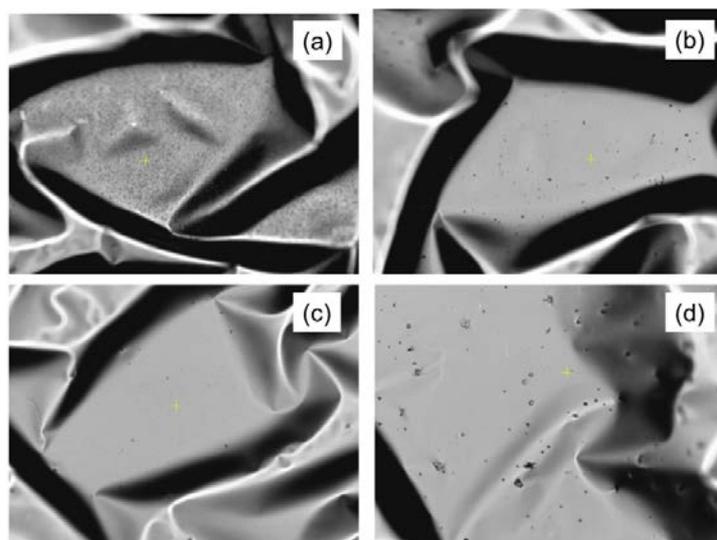


図 2.4.2-2-4 超高温処理で得られた多層グラフェンフィルムの表面写真

次に、SEMによる多層グラフェンの断面測定を行った。図 2.4.2-2-5 にはSEMによる断面観察の結果を示す。超高温処理した試料はいずれも非常に良くグラファイト構造が発達し、高度に配向した多層グラフェンであり、それぞれの試料の間に大きな差は見られなかった。

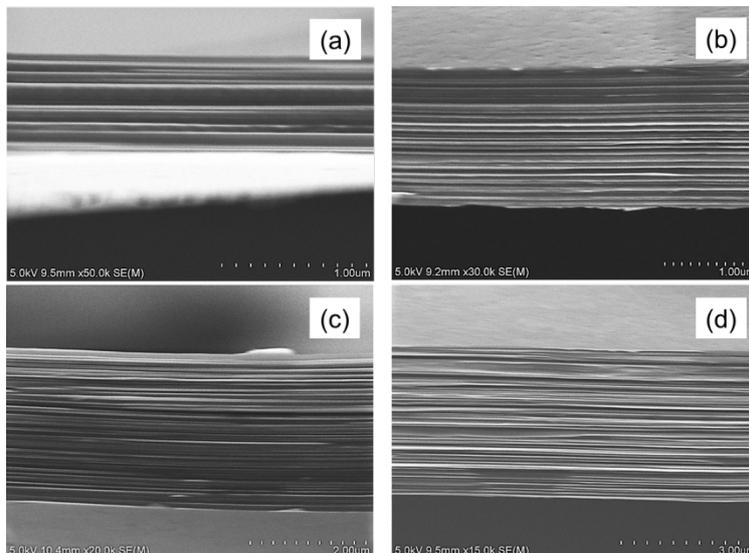


図 2.4.2-2-5 超高温処理で得られた多層グラフェンフィルムの表面写真

2.4.2-2-2-2 電気特性測定と残留抵抗率比

多層グラフェンフィルムの品質を正確に評価するにはその電気伝導特性と残留抵抗比を測定する事が必要である。電気伝導度測定を行った結果を表 2.4.2-2 に示す。

表 2.4.2-2 超高温処理した多層グラフェンの電気伝導度と残留抵抗値の測定結果。

PI	GS 厚み (μm)	比抵抗@300K $\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	電気伝導度 (s/cm)	比抵抗@5k $\times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})$	残留抵抗率 比
A	1.1	4.46	22400	1.75	2.55
B	1.4	4.30	23000	1.26	3.41
C	3.6	4.00	25000	1.10	3.64
D	0.9	4.31	23200	1.28	3.37
E	0.8	4.07	24600	1.14	3.60
F	0.9	4.23	23600	1.26	3.36
G	2.7	3.91	25600	1.14	3.43

残留抵抗率比 (RRR) の測定結果は 3.4~3.64 の値を示し、得られた多層グラフェンがきわめて高品質である事が分かった。

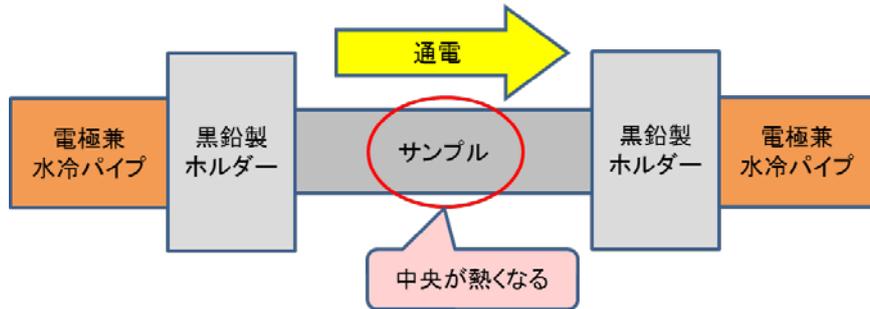
以上の様に、多層グラフェンの超高温での高品質化処理を実施した結果、残留抵抗率比の測定から、超高温処理は高品質化のために極めて有効である事が明らかとなった。超高温領域での処理により結晶子の成長が起こり、それが物性向上に寄与していると考えられる。しかし、超高温領域では同時に多層グラフェンの昇華が起こり部分的な薄膜化、膜の破壊も進行していると推測され、慎重な処理が必要である。

2. 4. 2 - 2 - 2 - 3 通電加熱による炭素化、黒鉛化

(1) 通電加熱方式

ポリイミド膜を加熱していくと1000°C程度までは2割ほど膜面方向の寸法が収縮し(熱分解→炭化)、その後2000°C以上になると黒鉛の層構造が発達し、逆に1割ほど膜面方向の寸法が伸びる(黒鉛化)。そこで、寸法変化が小さい金属箔上にポリイミドを製膜し、これを通電加熱炉を用いて炭素化し、収縮、膨張の影響を調べた。また、両端を固定した状態で保持したポリイミド膜の炭素化。黒鉛化を行った。

図2.4.2-2-6には通電加熱炉の模式図を示す。通電加熱炉は上記模式図に示す様に、サンプル自体に電流を流すことにより発生するジュール熱を用いて、サンプル自体を発熱させ焼成する電気炉である。



通電加熱炉 サンプル保持部分の模式図

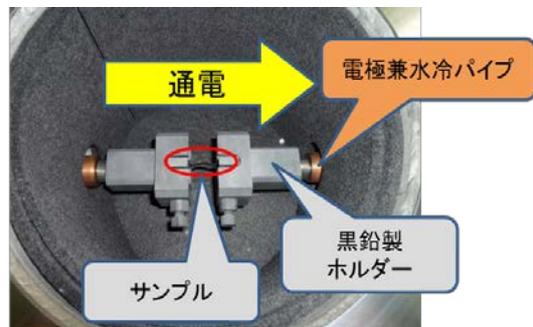
図 2. 4. 2-2-6 通電加熱炉の模式図

サンプル中央部は約3000°Cに加熱することができる。このため、基板が加熱温度に耐えられるなら、炭化から黒鉛化まで通して基板を利用した黒鉛化が可能であると考えられる。図2.4.2-2-7には通電加熱炉の外観と炉内の拡大写真を示す。

通電加熱炉は手動で電流量を調節する方式であるため、加熱温度、加熱時間は多少のバラツキが生じる。概ね加熱開始から加熱終了までは30~60分程度、最高温度での温度保持時間は数分以内である。本検討では、加熱は高純度アルゴン雰囲気中(約5.5気圧)で行い、最高温度での温度保持後はすぐに加熱(通電)を停止させた。焼成後のサンプルは光学顕微鏡、レーザーラマン顕微鏡、電気伝導度測定により評価した。



通電加熱炉 外観



通電加熱炉 炉内拡大写真

図 2. 4. 2-2-7 通電加熱炉の外観と炉内の拡大写真

(2) 通電加熱炉による炭素化・黒鉛化

実験の概要は以下 (2.4.1~2.4.2) の通りである。

2.4.1 金属箔上に形成したポリイミド膜(厚さ 2.6~3.1 μm)を、金属箔ごと加熱することで、焼成時のポリイミド膜収縮、膨張を抑制する事を試みた。使用した金属箔と加熱温度は以下の通りである。加熱温度は使用する金属の融点以下になるよう設定した。

◎ポリイミド/Cu箔→約 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱

◎ポリイミド/Ni箔→約 1300 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱

◎ポリイミド/W箔→約 3000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱

2.4.2 ポリイミド薄膜(厚さ 7.5 μm)を基板なしで黒鉛シートに挟み込み、黒鉛シートごと通電加熱炉の黒鉛製ホルダーに挟んで、ポリイミドを両端から引っ張った状態で通電加熱し黒鉛化した(約 3000 $^{\circ}\text{C}$)。

(3) 通電加熱炉による炭素化実結果

図 2.4.2-2-8 には、厚さ 3.1 μm のポリイミド(Cu箔上)約 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、約 8分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。

中央部分のポリイミドが炭素化した。マニュアル制御で銅箔の融点ギリギリまで加熱するため、写真のように銅箔ごと切れることがある。炭化部分はフラットでシワは少ない。また、両端部分は中央ほど温度が上がらないためポリイミドのままである。

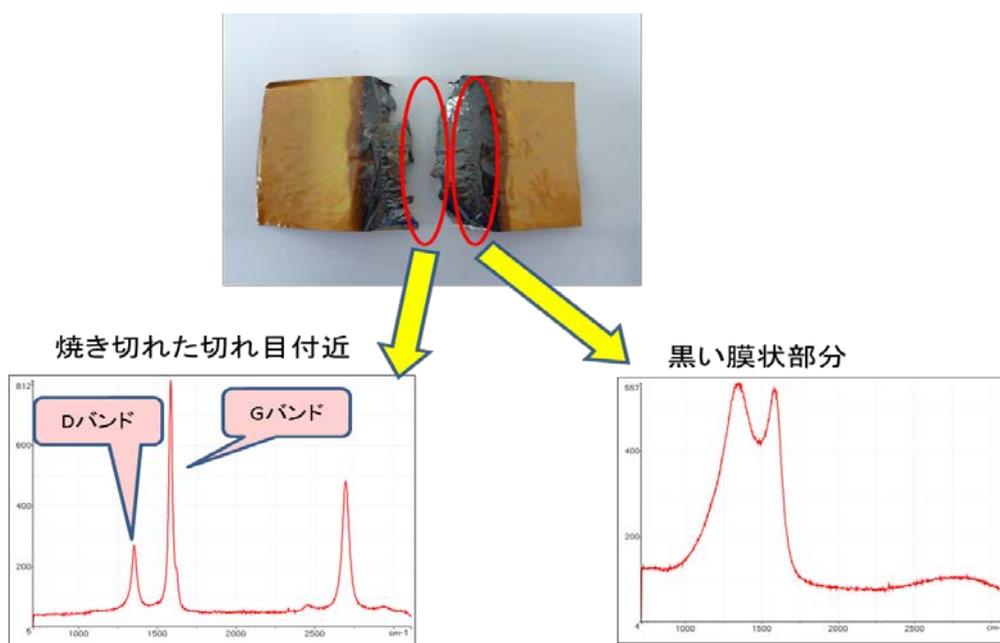
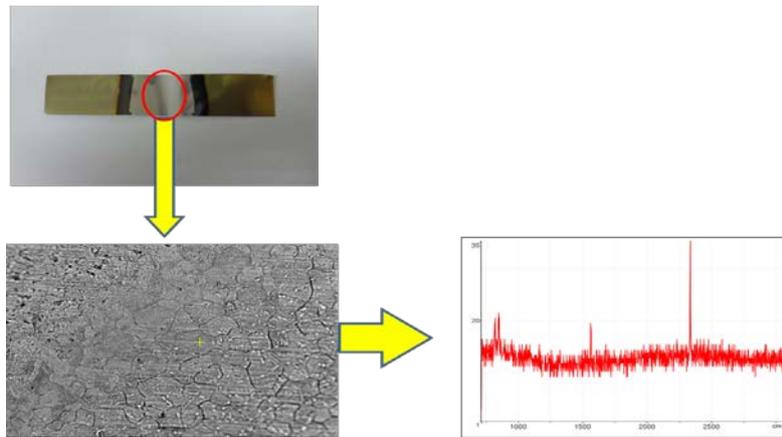


図 2.4.2-2-8 厚さ 3.1 μm のポリイミド(Cu箔上)約 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、約 8分保持。
通電加熱後のサンプル写真とラマンスペクトル

焼き切れた切れ目付近のラマンスペクトルではGバンドが高く黒鉛層構造の発達が確認された。またDバンドは比較的小さく、欠陥が比較的小さい黒鉛結晶であろうと考えられる。また、黒い膜状部分は、黒鉛層構造がまだ十分発達していない炭化膜であることが判る。銅箔の融点は 1080 $^{\circ}\text{C}$ と低いので、通電加熱炉を用いた場合、高温が必要な高品質黒鉛は、銅箔上では大面積では得られない。

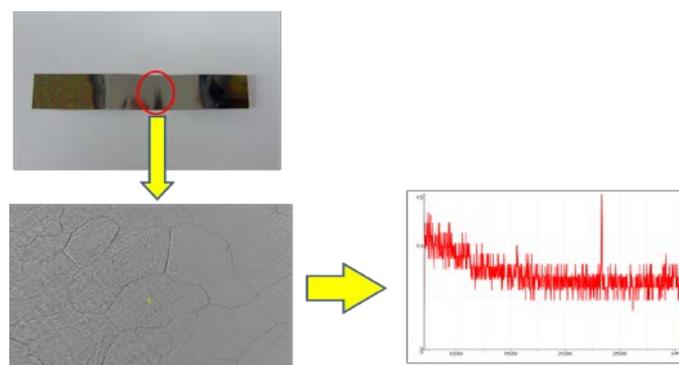


中央部分
光学顕微鏡写真 20倍

図 2.4.2-2-9 厚さ約 $3\mu\text{m}$ ポリイミド膜/Ni 箔
約 1300°C 、約 2 分保持通電加熱後のサンプル写真とラマンスペクトル

図 2.4.2-2-9 には、厚さ約 $3\mu\text{m}$ ポリイミド膜/Ni 箔を約 1300°C で約 2 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。中央は炭素が無くっており、中央から少し外側は炭化されていた。中央部分のラマンスペクトルは殆どピークが無く、炭素が確認されなかった。この事は炭素が Ni 中に溶解し、取り込まれたためであろうと考えられる。

図 2.4.2-2-10 には約 $2.6\mu\text{m}$ ポリイミド/W 箔を約 3000°C で約 4 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。中央は炭素が無くっており、Ni の場合と同様に W 箔中に炭素が取り込まれたと考えられる。中央から少し外側の炭化部分はフラットでシワはなく、両端は中央ほど温度が上がらずポリイミドのままである。また、中央部分のラマンスペクトルはほとんどピークが見られず、炭素が確認されなかった。この様に W、Ni 箔上のポリイミド膜を焼成した場合は、炭化あるいは黒鉛化後に、炭素が金属中に取り込まれてしまう。



中央部分
光学顕微鏡写真 20倍

図 2.4.2-2-10 ポリイミド ($2.6\mu\text{m}$) /W 箔を約 3000°C 、約 4 分保持。
通電加熱後のサンプル写真とラマンスペクトル

(4) 通電加熱炉による黒鉛化実験結果

図 2.4.2-2-11 には、7.5 μm ポリイミドのみ(金属基板なし)を両端で固定して約 3000 $^{\circ}\text{C}$ 、約 1 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。サンプルが全体的に縮んでシワになった。中央付近の電気伝導度は約 10000S/cm であった。通常のヒーター式電気炉で焼成した場合よりも電気伝導度が低く、低品質と考えられる。昇温速度が速く制御も難しいことが電気伝導の低い理由と考えられる。Gバンドが高く黒鉛層構造の発達を確認される。またDバンドが小さいので欠陥が比較的少ない黒鉛結晶が出来ていると考えられる。



図 2.4.2-2-11 7.5 μm ポリイミドのみ(金属基板なし)を両端固定し、約 3000 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトル

2. 4. 2-2-2-4 高温プレスの検討

多層グラフェンフィルムを高温プレスすることにより、熱伝導率や電気伝導度(結晶性)を損なうことなく、平滑なフィルムを作製することを試みた。結果を図 2.4.2-2-12 に示す。プレス後は写真のように全体的にフラットになった。ただし、光沢はなく、マット感のある表面になっている。図 2.4.2-2-13 にはプレス前後の表面のSEM画像を示す。

表面のSEM写真から、プレスによってシワ(左上の写真)が多数の細かいシワ(右上の写真)になる。

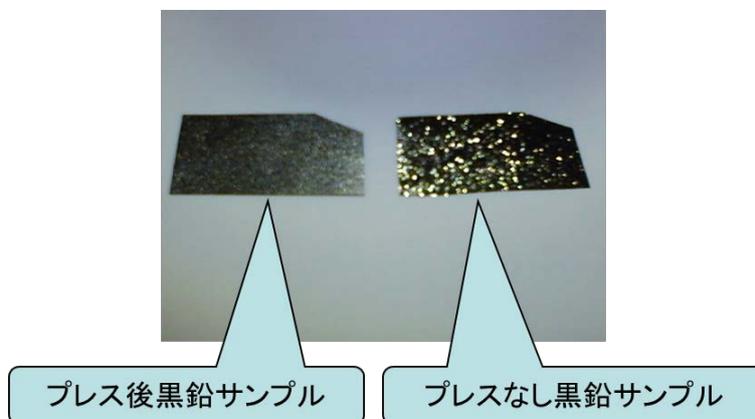


図 2.4.2-2-12 多層グラフェン(黒鉛フィルム)を高温プレスした結果。高温ホットプレス後の試料とプレス無しの試料

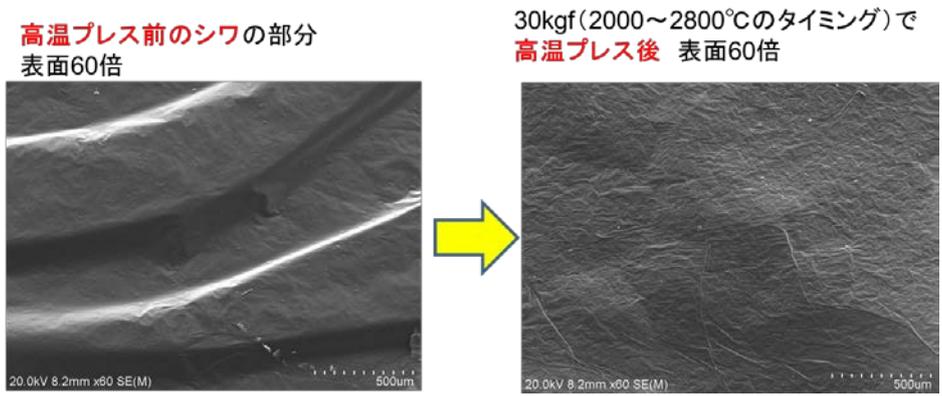


図 2.4.2-2-13 プレス前後の表面のSEM画像

どの厚さのサンプルでも、プレス前後の表面写真の傾向は同じであった。シワが完全に無くなったわけではないが、大きな凹凸を無くす事が出来、全体としての平滑感が増している。このサンプルのホットプレス前後の電気伝導度を比較した。プレス前後の電気伝導度測定結果を表 2.4.2-2-3 に示す。その結果、電気伝導度はいずれも 20000S/cm 程度であり、プレスしても殆ど変化しないことが分かった。

表 2.4.2-2-3 プレス前後の黒鉛薄膜の電気伝導度測定結果

Run	加熱最高温度 (°C)	プレス圧力 (Kgf)	黒鉛厚み (μm)	電気伝導率 (S/cm)
1	2900	0	2.8	20300
2	2900	30	2.8	19900

このようにシワのある黒鉛フィルムを高温プレスすることにより、大きなシワを無数の細かいシワにすることができ、結果的に凹凸の大きさを低減して全体の平滑感を改善することができた。高温プレスによる熱伝導率や電気伝導度の低下は殆ど見られなかった。特性を損なうことなく多層グラフェンの大きなシワを低減させる方法として期待される。

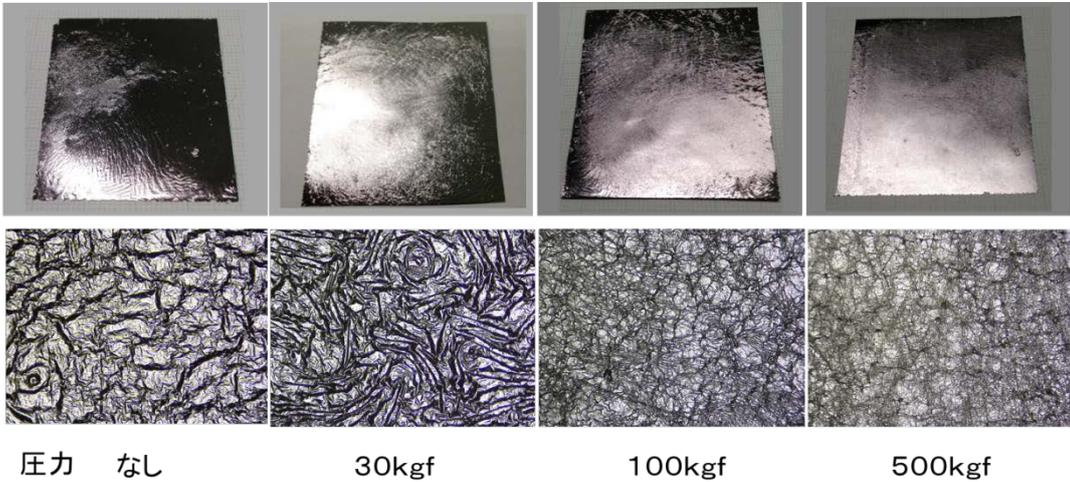


図 2.4.2-2-14 プレス圧力と多層グラフェンフィルムの表面観察

次にプレス圧力の検討を行った。上記で検討した条件で 30~500kgf の圧力でプレスしたところ、プレス圧力を高くするにつれて表面が滑らかになった。図 2.4.2-2-14 にはその結果を示す。顕微鏡による表面観察の結果、シワが微細化しフィルムの外観は向上した。しかし、表面上のシワが微細化しているだけであり、全体の皺を除去できていない事が分かった。

SEMによる断面観察を行った結果を図 2.4.2-2-15 に示す。無加圧の状態非常にきれいな多層グラフェン層が形成されており、圧力を上げて多層グラフェン層、断面に大きな変化は確認できなかった。

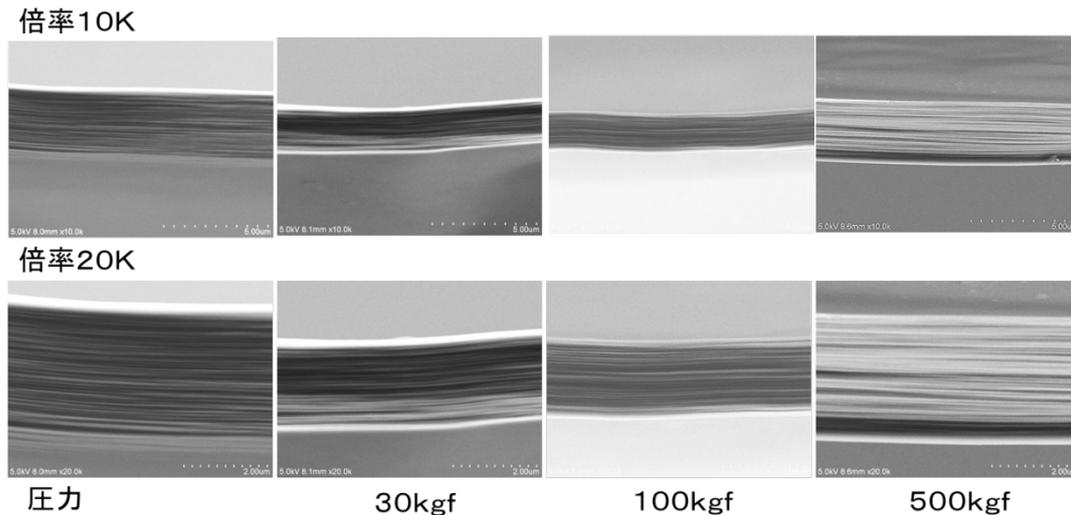


図 2.4.2-2-15 プレス圧力と多層グラフェンフィルムの断面観察

2.4.2-3 電気物性・熱物性測定

2.4.2-3-1 はじめに

この章では本研究開発項目 2.4.2 において実施した、電気物性、熱物性（熱拡散率）、熱抵抗特性などの物性測定の手法開発の取り組みと、その結果について記載する。特に熱物性の測定については過去に本研究開発の目標である、極めて薄く(100nm~3 μ m)、高い熱伝度率(2000W/mK)を持った素材の測定例が無いので正しい測定を行うためには、新しい測定技術の開発が必要であった。ここではその詳細について述べる。

2.4.2-3-2 電気伝導度、残留抵抗率測定

(1) 電気伝導度、残留抵抗率測定方法

多層グラフェンの面方向の電気伝導度の測定は、多層グラフェン（およびグラファイトシート）の品質を評価する上でよい指標と成る。このため本研究開発では多層グラフェンの電気伝導度の測定をファン・デル・ポール法によって行った。この方法は薄膜状の試料の電気伝導度を測定するのに最も適した方法である。この測定法の詳細は（(第四版)実験化学講座9 電気・磁気（社団法人日本化学会編、丸善株式会社発行(平成3年6月5日発行)p.170)に記載されている。この手法の特徴は、任意の形状の薄膜試料端部の任意の4点に電極をとり測定を行うことができる事であり、試料の厚さが均一であれば正確

な測定が行える点である。本発明においては正方形に切断した試料を用い、それぞれの4つの角（稜）に銀ペースト電極を取り付けて行った。

電気伝導度の測定は多層グラフェンの品質評価のためには良い指標であるが、極めて高品質の多層グラフェンになると、その差異が小さくなり高品質同士の多層グラフェンをさらに詳細に評価するにはその温度特性を測定し残留抵抗率の値を比較する事が必要となる。

電気抵抗(ρ)は格子の熱振動(ρ_p)と格子の周期性の乱れ(ρ_d)で表され(式1)、

$$\rho = \rho_p + \rho_d \quad (1)$$

低温での比抵抗測定を行うことで格子の熱振動を抑え結晶自体の品質を比較できる事になる。

(2) 測定結果－1

ポリイミド(厚さ $5\mu\text{m}$)の原料を用いて、多層グラフェンの電気伝導度(300K)と残留抵抗率の測定結果を表 2.4.2-3-1 にまとめた。得られた多層グラフェンの厚さは $2.1\mu\text{m}$ である。処理条件によってバラツキはあるが電気伝導度は $24400\sim 25000\text{S/cm}$ を記録した。特に実験 3 で作製した試料については複数個の試料を測定したが、何れの試料でも 25000S/cm であった。

表 2.4.2-3-1 厚さ $2.1\mu\text{m}$ の多層グラフェンの電気伝導度と残留低効率比

実験	厚さ (μm)	電気伝導度(300K) (S/cm)	残留抵抗率比 ($\rho_{300\text{K}}/\rho_{5\text{K}}$)
1	2.1	24400	2.55
2	2.1	24800	2.96
3	2.1	25000	3.00
4	2.1	24600	2.85

(3) 測定結果－2

次に、超高温処理した多層グラフェンの電気伝導度、残留抵抗比率を表 2.4.2-3-2 に示す。C、D の試料に関しては 25000S/cm を上回る電気伝導度値を得る事ができた。残留抵抗率も $3.43\sim 3.64$ であり、歪の少ない極めて高品質の多層グラフェンが得られる事が分かった。

表 2.4.2-3-2 超高温処理した多層グラフェンの電気伝導度、残留抵抗比率

	電気伝導度 (S/cm)	$\rho_{300\text{K}}$ $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\rho_{5\text{K}}$ $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	残留抵抗率比
A	23200	4.31	1.28	3.37
B	23000	4.30	1.26	3.41
C	25700	3.91	1.14	3.43
D	25000	4.00	1.10	3.64

2. 4. 2-3-3 熱拡散率測定技術の確立

2. 4. 2-3-3-1 はじめに

本項目では、多層グラフェン材料の面内方向の定量的な熱物性評価に利用可能な技術を検討し、開発材料の評価を行った結果について報告する。多層グラフェンは、面積およそ 1cm^2 以上、厚さ $20\mu\text{m}$ 以下の材料である。市販の熱伝導率・熱拡散率評価装置は厚さがミリメートルの材料サイズを想定したものがほとんどであり、本多層グラフェンのような特別に薄い材料の試験は困難である。最初に市販の装置を用いて測定した結果とその測定限界について述べる。次に、本項目では厚みに寄らず面内方向のみの熱拡散を評価することができる周期加熱放射測温法と、多層グラフェンを束ねた試料を作製しパルス加熱法（レーザフラッシュ法）を適用した結果について述べる。

2. 4. 2-3-3-2 市販装置（周期加熱法）による熱拡散率の測定

（1）測定装置（市販）の概要

本検討で用いた市販装置で用いられているのは周期加熱法である。その仕様によれば、厚さ $3\mu\text{m}$ 以下の試料については測定結果を保証していない。しかしながら、本来周期加熱法は原理的にはサンプルの厚さによらない測定法であるので、まずはこの装置を用いて $9\sim 1\mu\text{m}$ の範囲のグラファイト膜の熱拡散率測定を行った。

（2）測定結果

厚さ、および組成の異なる 8 種類のポリイミドを用いて作製したグラファイト（厚さは $9\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲）を用いて測定を行った。測定は空気中と真空中で行い、熱拡散率の値（単位は m^2/s ）を測定した結果を表 2.4.2-3-3 に示す。同じ表には黒鉛の密度として $2.26\text{kg}/\text{m}^3$ 、黒鉛の比熱として $789\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ を用いた場合の熱伝導率の計算値を示す。熱伝導率の値は熱拡散率に密度と比熱から計算されるので、その値としてどのような値を用いるかが重要である。この密度、および比熱の値については後述するが、ここで用いた黒鉛比熱の値は数値としては大きく、熱伝導率はやや大きめに計算されている。

表 2.4.2-3-3 周期加熱法による市販装置を用いて測定した薄膜グラファイト
(多層グラフェンの) 熱拡散率

Run	PI	Cond	厚み (μm)	熱拡散率	熱伝導率
1-1	A	air	9.4	9.32E-04	1.68E+03
1-2	A	vac	9.4	1.09E-03	1.97E+03
2-1	A	air	5.1	9.12E-04	1.64E+03
2-2	A	vac	5.1	1.06E-03	1.90E+03
3-1	A	air	3.3	8.32E-04	1.50E+03
3-2	A	vac	3.3	1.01E-03	1.82E+03
4-1	A	air	1.4	6.77E-04	1.22E+03
4-2	A	vac	1.4	9.38E-04	1.69E+03
5-1	A	Air	1.5	7.42E-04	1.34E+03
5-2	A	Vac	1.5	1.12E-03	2.01E+03
6-1	B	Air	2.3	8.53E-04	1.54E+03
6-2	B	Vac	2.3	1.12E-03	2.01E+03
7-1	C	Air	4.6	9.06E-04	1.63E+03
7-2	C	Vac	4.6	1.01E-03	1.82E+03
8-1	C	Air	1.0	3.53E-04	6.37E+02
8-2	C	Vac	1.0	4.20E-04	7.57E+02

ここで重要な点は、この装置ではグラファイト膜の厚さが $3\mu\text{m}$ 以下になると熱拡散率は低下し、真空中と大気中での測定誤差が増大し、空気中での測定値が急激に小さくなるという点である。測定誤差は、例えば膜厚 $1.5\mu\text{m}$ の試料では真空中での測定値は空気中での測定値の 1.6 倍になる（実験 5-1 と 5-2 を比較）。しかしながら、グラファイト膜が $1\mu\text{m}$ の厚さになると真空中での測定値も急激に低下し、何れも低い熱拡散率の値となる事が分かった。すなわち、この装置では $3\mu\text{m}$ 以下のグラファイトフィルムは測定は出来ないと結論した。そのため、産業技術総合研究所の熱物性測定 G による最新機器を用いて周期加熱法 (TA 法) とレーザーフラッシュ法による熱拡散率測定を行う事とした。

2.4.2-3-3 周期加熱放射測温法による面内熱拡散率の評価

(1) 周期加熱法の測定原理

2.4.2-3-3-2 で述べた様に、市販の熱拡散率測定装置では本研究開発で得られる多層グラフェンの様に極めて薄く、かつ高熱伝導である様な素材には適用できない事が分かった。そのため熱物性測定の専門家である、産業技術総合研究所熱物性測定 G において、新たに熱物性測定技術の開発に取り組んだ。最初に原理的には試料の厚さには依存しないと考えられる周期加熱放射測温法について検討した。

周期加熱法は、周期的に強度変調する加熱源を用いた熱拡散率測定手法である。図 2.4.2-3-1 のように、均一な熱拡散率を持つ半無限遠試料の表面の一点を周波数 f のサイン波形により周期的に加熱を行

う。加熱点の温度 T は、加熱源と同一の周波数 f で周期的に変化する。

$$T = \bar{T}_0 \sin(2\pi ft) + \bar{T}_0 \quad (1)$$

ここで \bar{T}_0 は加熱点における平均温度である。加熱点に加えられた熱エネルギーは、試料の内部に向かって三次元的に熱拡散する。このとき試料表面の加熱点から r 離れた点の周期温度 T_r は、

$$T_r = \bar{T}_r \sin\left(2\pi ft - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r\right) + \bar{T}_r \quad (2)$$

ここで、 \bar{T}_r は位置 r における平均温度である。(2) 式から、加熱点から離れた位置における温度の周期には、以下に表される位相 θ のずれが生じることがわかる。

$$\theta = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r \quad (3)$$

(3) 式より θ を測定すれば、熱拡散率 α が決定できる。しかし位相の絶対値を正確に求めることは困難であることが多いため、通常は周波数 f を固定し距離 r を走査して位相値の変動を求め、熱拡散率 α を算出する。本方法は、厚さが薄いほど境界条件に近づくので、多層グラフェン材料のように面積に対して厚さが無視できる材料は理想的な条件である。

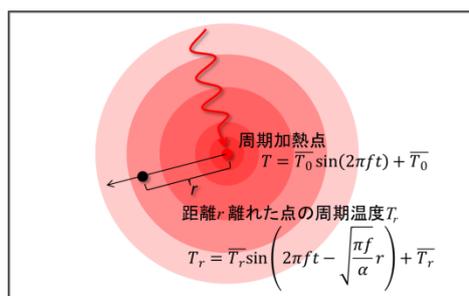


図 2. 4. 2-3-1 半無限遠試料表面に対する点加熱源による周期加熱

(2) 多層グラフェン材料の評価

図 2. 4. 2-3-2 に多層グラフェン材料を周期加熱放射測温装置で測定する様子を示す。一辺が数 cm ほどの多層グラフェンを銅プレートによって固定し、上側から周期加熱レーザで点状加熱した。下部の放射測温光学系を、加熱点をまたいで一方向に走査することで、試料の温度振動の位相ズレを測定した。

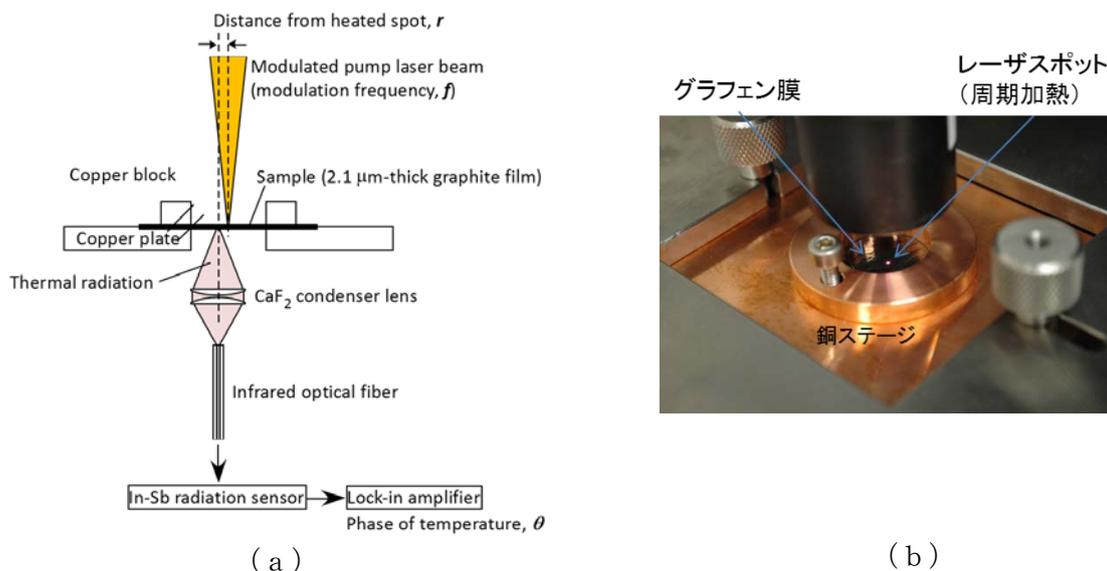


図 2.4.2-3-2 (a) 周期加熱放射测温法の構成図、 (b) 装置中の多層グラフェン材料の様子。

図 2.4.2-3-3 は厚さ $2.1 \mu\text{m}$ の多層グラフェン材料を測定した結果である。横軸は加熱点からの距離を表し、縦軸は周期加熱レーザーの位相に対する温度振動の位相のズレである。加熱点からの距離が離れるにしたがって、位相ズレは直線的に大きくなるのがわかる。また周波数が高くなるほど傾きは急峻になる。このデータを(3)式の関係を用いて熱拡散率を解析した結果を図 2.4.2-3-4 に示す。本来熱拡散率は周波数に寄らず一定であるが、解析された結果にはわずかな周波数依存性が見られた。しかし周波数が高いほど一定値となる傾向が見られる。この原因として、多層グラフェン材料の厚さが小さいため試料の熱容量も小さく、低い周波数では試料周囲の空気への熱損失が影響している可能性がある。この場合、周波数を高くすることで熱損失の影響を相対的に小さくすることができるものと考えられるため、高周波数側で一定の値に近づいたものと考えられる。得られた熱拡散率は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ (標準偏差 $0.03 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$) であった。

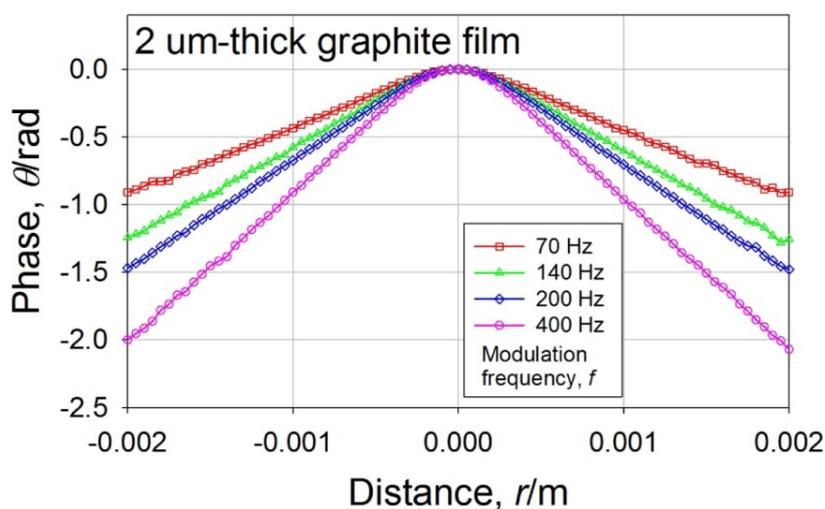


図 2.4.2-3-3 厚さ 2.1 μm の多層グラフェン材料の測定結果

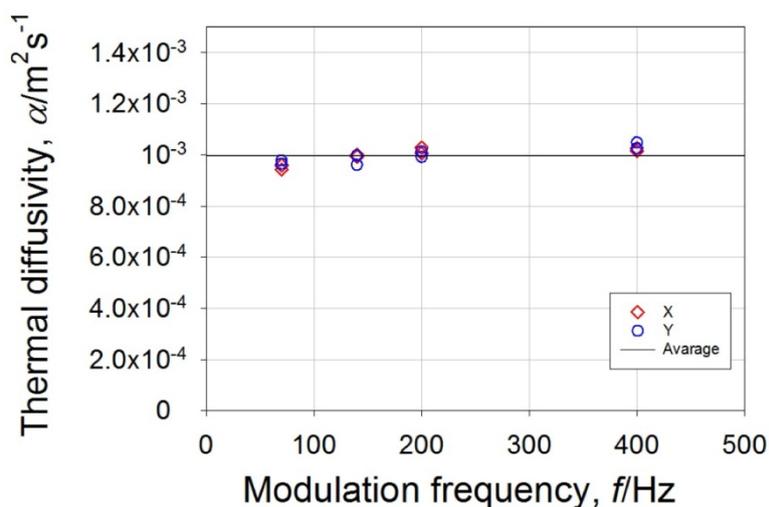


図 2.4.2-3-4 厚さ 2.1 μm の多層グラフェン材料の熱拡散率の解析値と加熱周波数

図 2.4.2-3-5 に各種高熱伝導を示す多層グラフェンの開発材料の評価を行った一例を示す。製造条件の最適化とともに、熱拡散率は向上する傾向にあり、ばらつきは多いものの試料によっては $(1.0 \sim 1.1) \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ の熱拡散率を示す材料も開発されてきた。一方で、試料によりデータばらつきの出方や周波数依存性の強さはまちまちであり、計測技術面からは今後、測定中の試料環境を真空条件にするなど、外界への熱伝達の遮断を改良し、安定化を目指すことを検討中である。仮に熱拡散率を $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ とし、多層グラフェンの密度、比熱を HOPG と同等と仮定し、 $7.4 \times 10^2 [\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$ 、 $2.25 \times 10^3 [\text{kg}/\text{m}^3]$ とすると熱伝導率は $1840 \text{ W}/\text{mK}$ の値となる。

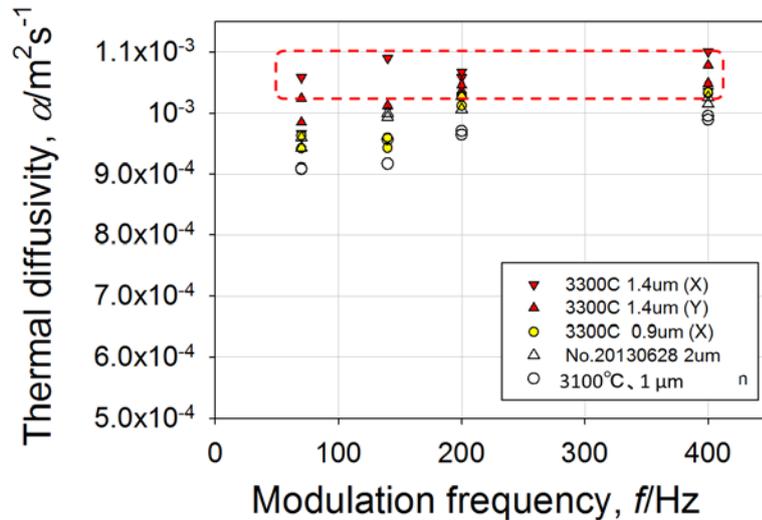


図 2.4.2-3-5 各種多層グラフェン材料の評価例

ここで測定された熱拡散率について、試料のシワにより加熱点からの測定点の距離を短く見積もっている事の影響が考えられる。このシワの影響を見積もるためにSEMを用いて断面測定を行った結果、測定距離は平均5%増加することが分かった。熱拡散長と熱拡散率との関係より、測定距離のずれは熱拡散率の計算値に倍の影響を与える。したがって、図 2.4.2-3-5 の 1.4 μ m厚の試料では、実際には $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ を超える熱拡散率であることも充分予想される。次項に示すように、積層したグラファイトシートではシワの影響は関係せず、これをレーザーフラッシュ法で測定した結果、熱拡散率値 $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ が得られたこととも整合する。

2. 4. 2-3-3-4 パルス加熱法による積層した多層グラフェンの熱拡散率評価

(1) パルス加熱法の測定原理

本研究において、グラフェンシートの熱拡散率を評価するにあたり、パルス加熱法と周期加熱法が適当であると考えた。パルス加熱法や周期加熱法は、非定常な熱拡散率測定方法であり、熱拡散率が大きく、比較的小さい試料の測定に適していると考えられている。パルス加熱法の一つであるレーザーフラッシュ法やキセノンフラッシュ法は、現象が簡潔であり、非接触・短時間測定である利点と市販装置が古くから開発されていることから、広く普及している。この測定方法は適用範囲が広く汎用的であり、得られる結果も信頼されている。特に、吟味して作り込んだ装置で評価を充分に行った場合は、SIトレーサビリティを確保した絶対値として評価された熱拡散率を得ることが可能であり、実際、国家標準として採用されている。

フラッシュ法（以下、レーザーフラッシュ法及びキセノンフラッシュ法をまとめてフラッシュ法と呼ぶ）は、断熱真空下に置かれた平板状試料の表面を、パルス光源から照射される強度が均一かつパルス幅が

十分に短いパルス光によって加熱し、その後の裏面の温度上昇の様子を赤外放射計により観測することで、その試料の厚さ方向の熱拡散率を求める手法である。フラッシュ法は、一般的に厚さ数mm程度の試料の測定に用いられる。図 2.4.2-3-6 に、フラッシュ法の原理図を示す。厚さ d の試料の表面に照射されたパルス光は、試料表面で吸収されて試料が加熱される。試料表面に与えられた熱は、時間の経過とともに裏面へと拡散し、断熱真空下では最終的に試料全体の温度が均一になる。この一次元の熱拡散現象を裏面の温度の時間変化として観測し、得られた温度上昇曲線から、温度上昇に要した時間(熱拡散時間 τ_0)を求め、次式から熱拡散率 α を得る。理想的な場合には、温度上昇の最大値の $1/2$ に達するために要する時間(ハーフタイム $t_{1/2}$)を用いて熱拡散率を算出することが可能である。

$$\alpha = d^2 / \tau_0 = 0.1388 \times (d^2 / t_{1/2})$$

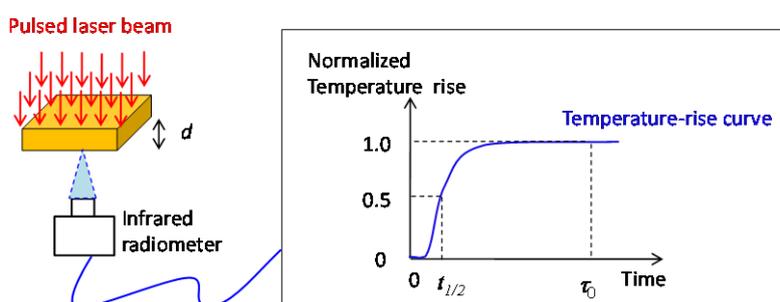


図 2.4.2-3-6 (レーザー)フラッシュ法の原理

(2) パルス加熱法による多層グラフェンの熱拡散率評価

フラッシュ法を用いて一般的な固体材料で測定される熱拡散率は、 $1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ が多い。仮に、推測されているグラフェンの熱伝導率 2000W/mK は、熱伝導率が熱拡散率、比熱容量、かさ密度の積であることから逆算して、熱拡散率 $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ 以上に相当する。 $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ を超える高い熱拡散率をこの測定方法で測定する際の信頼性・確実性について、本研究で確認する必要があると考え、グラフェンシートを積み重ねたグラファイト板およびCVD法で製造された市販の高配向性グラファイトの熱拡散率の測定を実施した。

一般的なフラッシュ法の測定装置では、加熱光のパルス幅や赤外放射計の応答速度を考慮すると、適性に検知可能なハーフタイムの下限は数ms程度である。我々が本研究で用いた測定装置では、ハーフタイムの下限は2msであった。グラフェンの熱拡散率が $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ 以上であると仮定すると、この熱拡散率をハーフタイム2msで測定する場合の試料厚さは、前述の式から、約4.2mmとなる。すなわち、グラフェンの熱拡散率をフラッシュ法で測定する場合には、試料厚さは4.2mm以上である必要があるということである。

図 2.4.2-3-7 に、本研究で測定した、グラフェンシートを積み重ねたグラファイト板(右)とそれらを数枚束ねて作成したブロック(左)を示す。グラファイト板のグラフェンが積層する厚さ方向の熱拡

散率は、厚さが 2~3mm 程度の試料 1 枚で測定した。グラフェンの面内方向に対応する板状試料の面内方向の熱拡散率は、ブロック状試料で測定した。



図 2.4.2-3-7 測定したグラファイト板

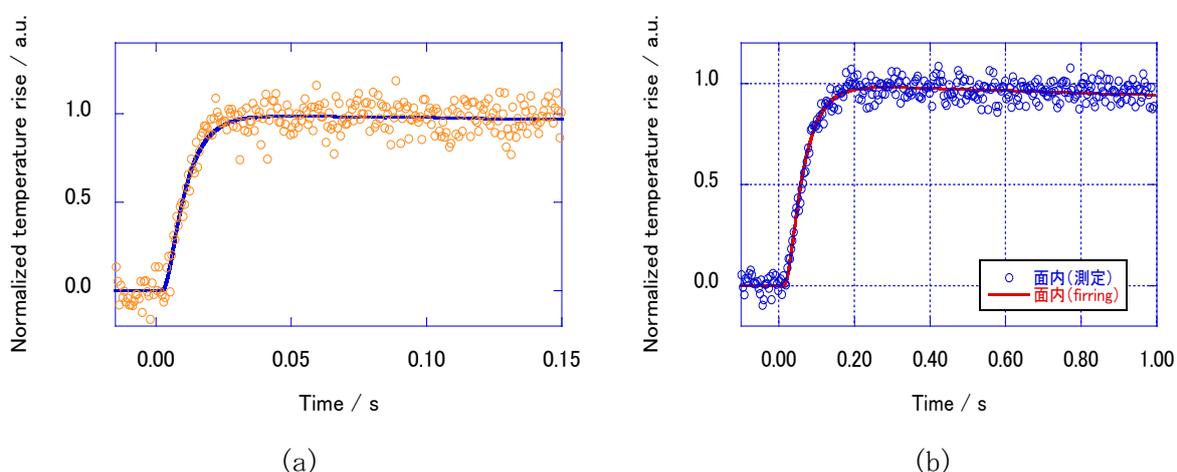


図 2.4.2-3-8 グラファイト板の温度上昇曲線。(a)厚さ方向、(b)面内方向

図 2.4.2-3-8 に観測された温度上昇曲線を示す。温度上昇曲線は、ブロック状試料においても一般的な材料と同等に良好な信号が得られている。グラフェンやグラファイトの熱拡散率は温度依存性が大きいので、この温度上昇曲線には温度上昇の情報が含まれている。このような材料の場合、より信頼性が高い熱拡散率を得るためには、パルス光の強度を変化させて求めた熱拡散率を温度上昇の大きさに対してプロットしたグラフでゼロ外挿した切片として、温度上昇をさせない時の熱拡散率を推定することが有効である。本研究においても、図 2.4.2-3-9 に示すパルス光強度を変化させた測定のゼロ外挿から、最終的な測定値を決定した。得られた結果は、厚さ方向 $4.6 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 、面内方向 $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ であった。一方、参考データとして、市販されている HOPG を入手して熱拡散率を同様に測定したところ、面内方向 $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ であった。HOPG の測定は、試料の厚さを変えた試料で測定した結果が厚さに依存せず一意であることを確認し、信頼できる結果であると言える。これとほぼ同条件で測定したグラファイト板の熱拡散率の信頼性は良いと考える。

以上の結果より、面内方向の熱拡散率について、多層グラフェンを積層したグラファイト板の方が H

OPGよりも大きい値であった。この理由として、HOPGは、内部でグラファイトの面が平らではなく凹凸があるのに対し、多層グラフェンはグラファイトの層状面が平らで均一であり、この構造的要因により、グラファイト板の熱拡散率は著しく大きいと考えられる。

今後は、この結果を踏まえて、より薄いグラフェンシートの評価に寄与することを考えている。

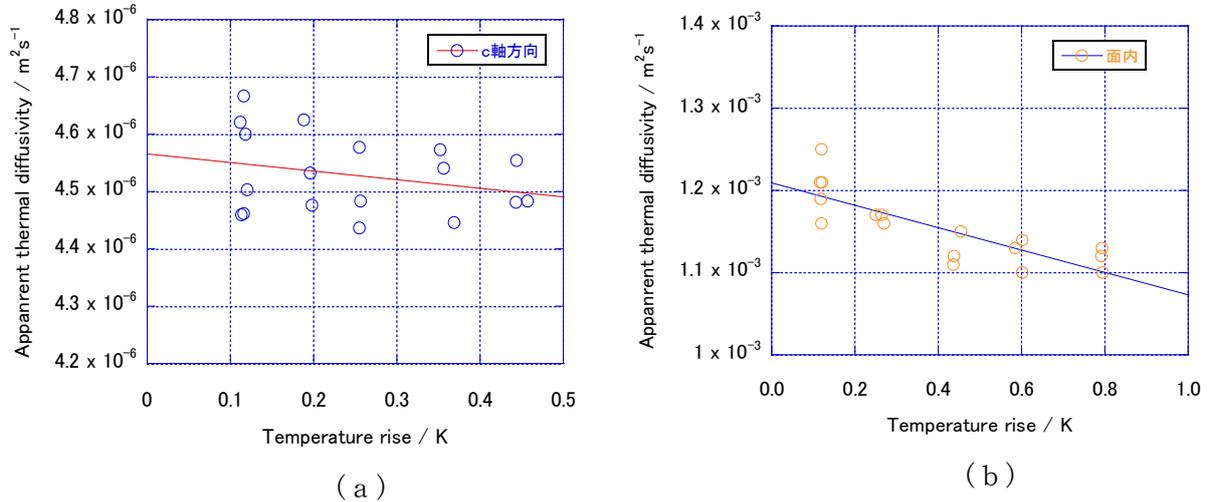


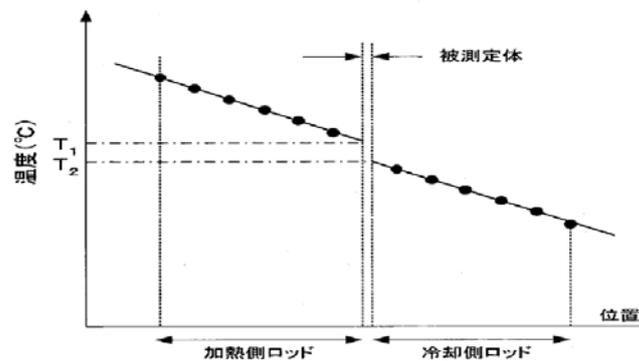
図 2.4.2-3-9 グラファイト板の熱拡散率の温度上昇に対するプロット。

(a) 厚さ方向、(b) 面内方向

2. 4. 2-3-4 熱抵抗特性の測定

(1) 熱抵抗測定の実験原理と測定装置

熱抵抗はTIMの実用的な特性を表し、単位は $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ である。すなわち、 1cm^2 の面積の断面間にTIMを挟んで 1W の電力(熱)を加えた時に生じる温度差であり、熱抵抗特性はバルク熱抵抗と界面熱抵抗の和として表される。図 2.4.2-3-10 には熱抵抗測定の実験原理を示す。



特開 2007-178218 より引用

$$\text{熱抵抗値} \left(\frac{^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2}{\text{W}} \right) = \frac{\text{温度差} \Delta T (^{\circ}\text{C}) \times \text{真鍮ブロックの面積} (\text{cm}^2)}{\text{入力電力量} (\text{W})}$$

図 2.4.2-3-10 熱抵抗特性の測定原理

(2) 測定結果

表 2.4.2-3-4 には何もTIMを挟まなかった場合、銅(Cu:18 μ m)を挟んだ場合、グラファイト膜(GSと略記:30 μ m、9.6 μ m、3.6 μ m、1.0 μ m)を挟んだ場合の熱抵抗の測定結果を示す。何も挟まなかった場合の熱抵抗値が3.98 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であるのに対して銅では6.33 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 、アルミでは9.65 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であって、TIMとしての働きが認められないのに対して、グラファイトシートや多層グラフェンではいずれの厚さでも熱抵抗値は小さくなっており、TIMとしての働きがある事が分かる。しかしながら、熱抵抗値の値は必ずしも、厚さに比例しておらず(30 μ mと9.6 μ mの比較)、この事は熱抵抗において界面抵抗値の支配が大きい事を示唆している。それにも関わらず1 μ mの厚さの多層グラフェンの熱抵抗値は0.96 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であって、低い熱抵抗値を示しており、多層グラフェンのTIMとしての可能性を示すものである。

表 2.4.2-3-4 各種材料のTIM評価結果

サンプル	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	熱抵抗 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$)
無し	5.4	3.98
GS 30 μ m	2.0	1.47
GS 9.6 μ m	3.2	2.36
GS 3.6 μ m	2.2	1.62
GS 1.0μm	1.3	0.96
Cu 18 μ m	8.6	6.33
Al ? μ m	13	9.65

注：重り 4kg での測定結果（測定電極面積は約 7 cm^2 であるので、実際に試料にかかる単位面積当たりの荷重は 1/7 である。また、電源出力は 9.6W、30 分保持後の測定である。

2.4.2-4 高分子薄膜の調製と層数制御

—BBLを原料とした高品質多層グラフェンの開発—

2.4.2-4-1 原料高分子の化学構造および高次構造の制御

高分子焼成法による多層グラフェンの合成において、高結晶性の生成物を得るための前駆体高分子として好適な分子構造は芳香族ポリイミド(P I)やポリオキサジアゾールな数種類の高分子に限られていることが知られており、工業的に生産されて利用可能な原料は事実上PMDA/ODA型芳香族P I(商品名:カプトン)に限られていた。また、PMDA/ODA型原料高分子膜においては膜厚が小さい場合に高結晶性、すなわち高性能の多層グラフェンが製造できる可能性が知られていた。ここでは、膜厚の小さい薄膜調製の限界に挑み、最高性能の多層グラフェンを合成するために、新規高分子前駆体を用い、スピコート法による高分子薄膜の調製と、その炭素化・高温処理に取り組んだ結果について報告する。

プロジェクトに先立ち、我々は図 2.4.2-4-1 に示す平面性の高い分子構造を持つベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー(BBL)ポリマーが、高い炭素化収率(1000°Cで約 80%, 2500°Cで約 65%)を示し、ポリイミド等と同等以上の結晶子サイズや配向度を示す黒鉛フィルムを与えることを報告している。このBBLポリマーは分子内窒素が塩基性を示すことから、縮合多環芳香族骨格を持つ高分子にもかかわらず強酸に可溶であり、フィルムや繊維に成形することができる。本研究では、このBBLポリマーの酸溶液を基板上にスピコートすることにより高分子薄膜を調製し、これを熱処理することで、極めて薄い多層グラフェン膜を作製することに成功した。また前駆体である高分子薄膜の調製条件に依存して、得られたグラフェン膜内のグラフェン積層の優先配向を水平と垂直の様式に制御することが可能であることを見出した。

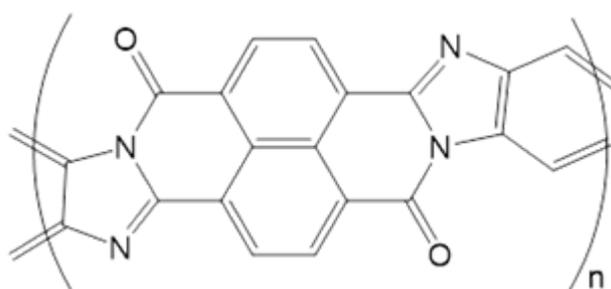


図 2.4.2-4-1 ベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー(BBL)ポリマーの単位構造

2.4.2-4-2 BBL高分子の合成と製膜

BBLポリマーは既報の手法に従って合成した。所定量のBBLポリマーをメタンスルホン酸(MSA)あるいはトリフルオロメタンスルホン酸(TFMSA)に加え、溶解した。得られたBBLポリマーの溶液からスピコートによって成膜し、製膜後酸を除去した。酸溶媒除去処理後は、BBLポリマーによる金属光沢を呈する薄膜コーティングが得られた。

2.4.2-4-3 BBL高分子の炭素化、グラファイト化

BBL膜は、高温処理後もその形状が保持された自立した多層グラフェン膜を得た。特徴として、この多層グラフェン膜は反対側が透けて見える、光透過性の薄膜である。

BBLのTFMSA溶液から加熱乾燥脱溶媒によって作製した高温処理超薄膜について、透過電子顕微鏡(TEM)によって断面観察を行ったところ、膜厚は約 25nm で、格子像からグラフェン積層構造が薄膜表面に対して高度に配向した平行組織を形成していることがわかった。この明視野像から直接計数した層数は 68 枚であった。同時に測定した電子線回折によれば、炭素六角網面の積層方向に 001 線に基づく回折がスポット状に現れ、このことから高度の優先配向性が裏付けられた。

一方、同じBBLポリマーを原料として、グラフェン積層が薄膜表面に対して垂直に配向している(垂直組織)、きわめて特徴的な組織が示された(図 2.4.2-4-2)。

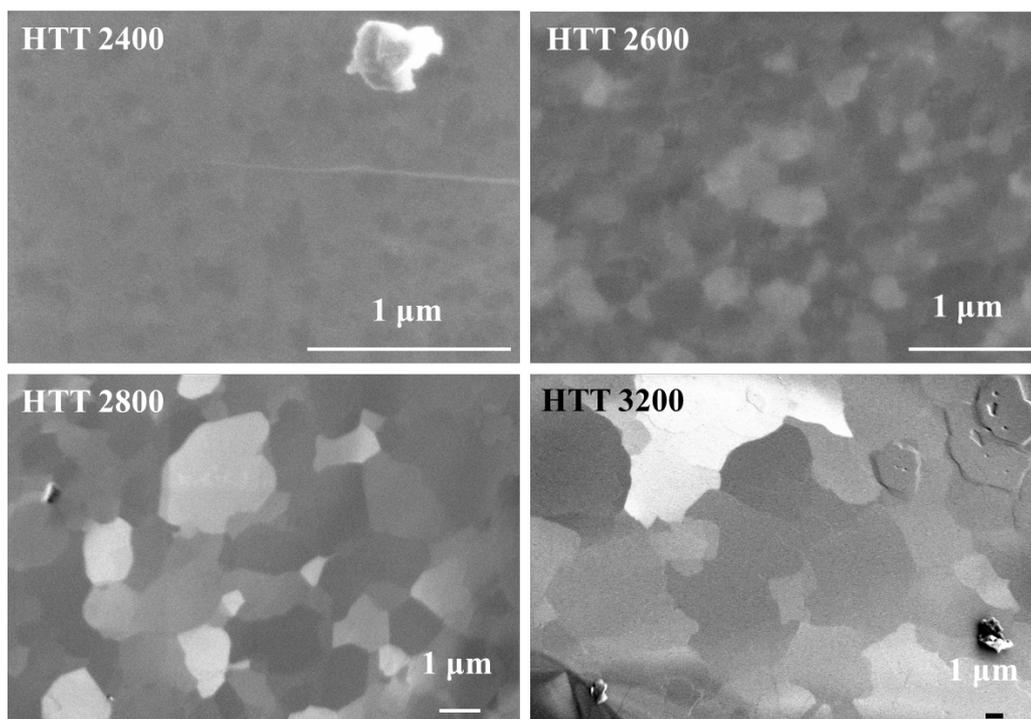


図 2. 4. 2-4-2 BBLポリマーの高温処理(3000°C)によって調製した多層グラフェン膜

BBLポリマー由来の多層グラフェン (3000°C 処理)

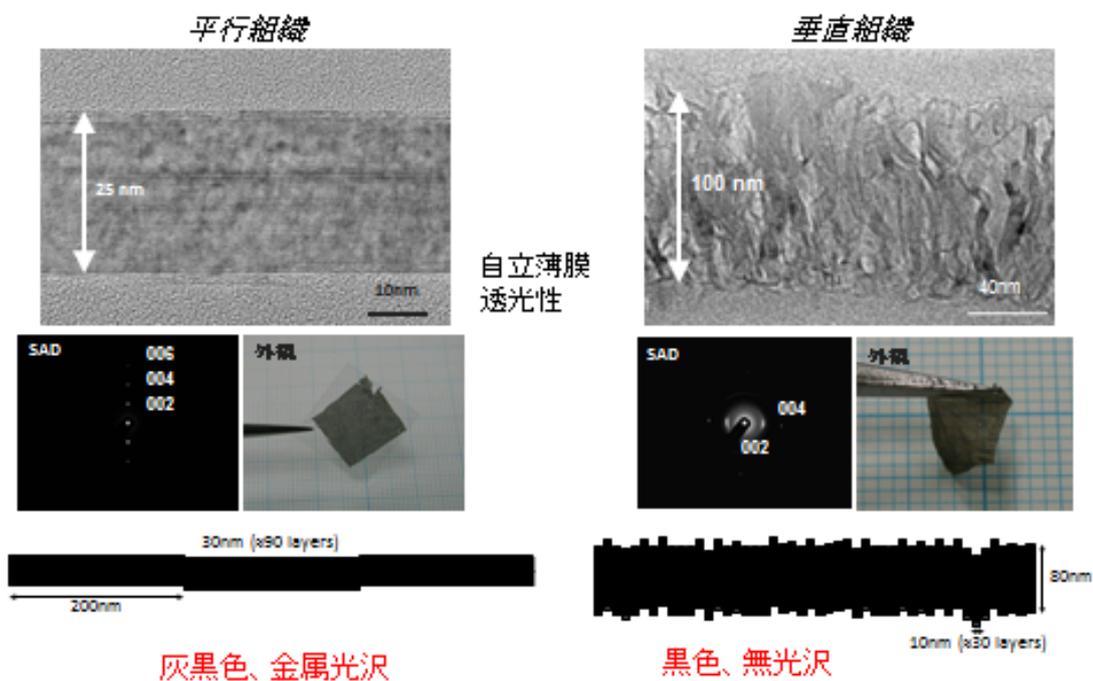


図 2. 4. 2-4-3 電子チャンネルリングコントラスト像による平行組織の構造発展観察

2. 4. 2-4-4 水平、垂直配向グラファイト膜の構造

図 2.4.2-4-3 は熱処理温度 (HTT) の異なる平行組織膜について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による電子チャンネリングコントラスト (ECC) 像の変化を示している。HTT 2400 以上の熱処理で ECC 像が観察されるようになり、結晶成長とその結合異方性に由来する平坦性の向上が理解される。この温度での結晶粒サイズは $0.1\mu\text{m}$ と見積もられる。HTT 2600 でそのコントラストは顕著となり結晶性の向上を反映しており、結晶粒サイズは $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ に達している。HTT 2800 で結晶粒サイズがミクロンオーダーに達し $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度となる。最高温度の HTT 3200 処理では、結晶粒子サイズにはばらつきがあるが、 $10\mu\text{m}$ を超える粒子が多数観察され、ポリイミドを原料として生成された高結晶性黒鉛フィルムに相当する高結晶性といえる。

BBL/MSA 溶液および BBL/TFMSA 溶液から作成したスピコート膜を基板上に保持したまま BBL 高分子膜を析出させることが可能である。このようにして作成した BBL 膜は、図 2.4.2-4-2 で示したように、グラフェン積層の優先配向がフィルム面に対して垂直となる。この場合、多層グラフェン薄膜の表面には黒鉛結晶のエッジ面に相当するグラフェン積層の端面が露出することになる。図 2.4.2-4-3 はこのような垂直配向多層グラフェン膜の表面の SEM 二次電子像である。微細で平板状のグラフェン積層がそのエッジ面を膜表面に並ぶような配向を持っていることを反映した組織を示している。

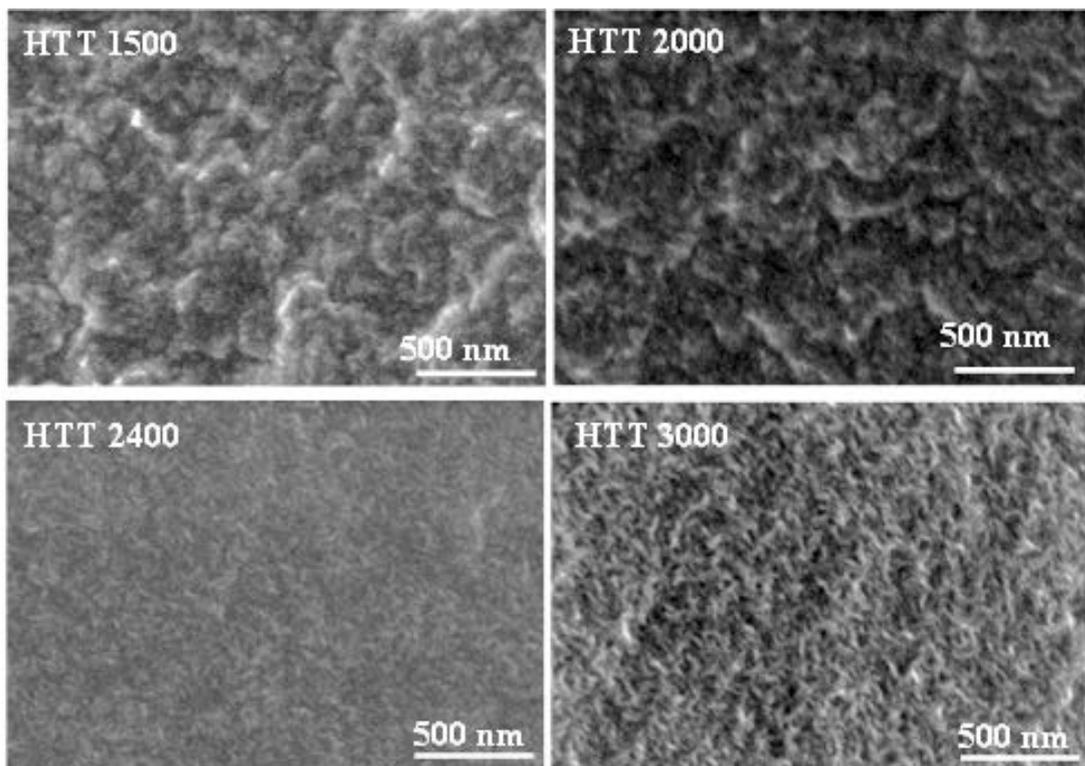


図 2.4.2-4-4 垂直配向多層グラフェン膜の表面微細構造の熱処理温度に伴う構造発展を示した二次電子像観察

HTT 2000 程度まではグラフェンサイズが微細なため、表面構造は粒状組織のように見られる。HTT 2400 以上の高温処理により、グラフェンの面内構造の粒成長が著しくなるため、平板状組織の端面が膜表面に露出ようになる。HTT 3000 では、数 10nm の平板状構造が垂直に配向している様子を反映した表面組織となっている。

図 2.4.2-4-5 は H T T 2800 処理後の各配向組織を有する薄膜の X 線回折図形である。試料膜厚がいずれも 100nm 以下であり、通常の X 線回折用試料ホルダーでは測定することは出来ず、シリコン製無反射試料ホルダーに貼り付け、反射法集中光学系で測定を行い、長時間の積算を行った。平行配向膜では黒鉛結晶子はその積層を膜表面に平行に優先配向しているため、 $00l$ 回折線のみが観察されている。一方、垂直配向組織では $00l$ および hkl 回折線のいずれも微弱な強度を示した。この結果は、積層がほぼ垂直であるとともに結晶子サイズが小さいことに由来すると考えられる。

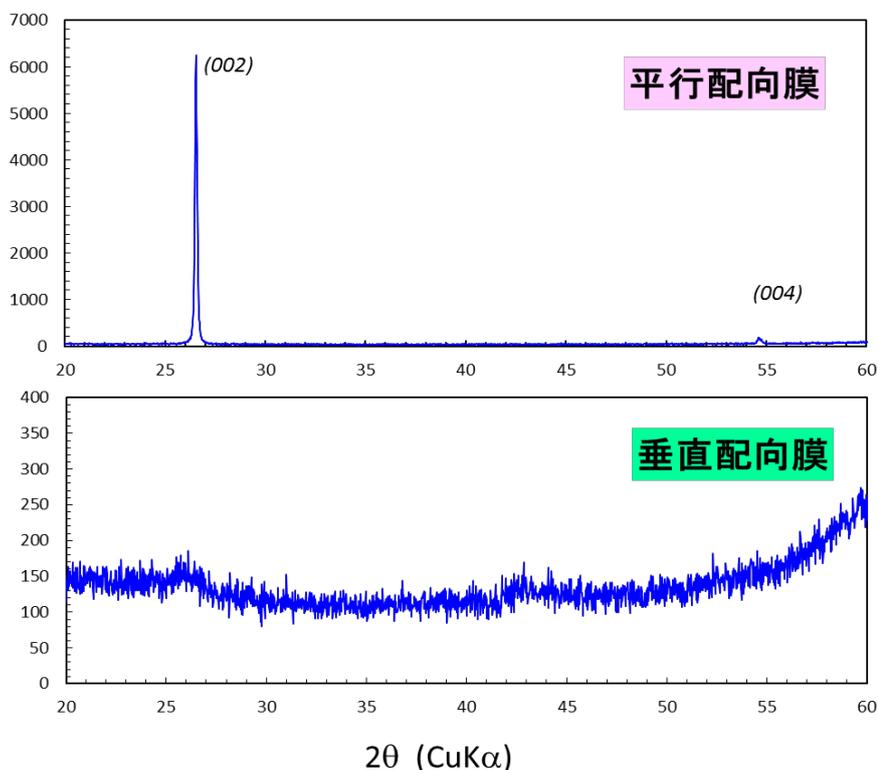


図 2.4.2-4-5 熱処理温度 H T T 2800 で調製した平行配向および垂直配向組織薄膜の X 線回折図形

図 2.4.2-4-6～図 2.4.2-4-8 には水平配向および垂直配向組織膜の異なる熱処理温度によるラマン散乱スペクトルの変化を示す。用いた励起光源はアルゴンイオンレーザー (514.5nm) であり、表面近傍の構造変化を表している。図 2.4.2-4-6 は水平配向組織のラマン散乱スペクトルの熱処理温度依存性であり、H T T 1500 では、多くの未組織炭素材料に見られるスペクトルと同様に、グラフェン層の面外振動 (E_{2g} モード) に由来する G バンドと共に、炭素網面の欠陥や端面に由来する D バンドが観察され、両者の谷は浅い。H T T 1800 では G および D バンドの半値幅が狭くなり、同時に両者の谷が深くなることで明らかな分離が認められる。同時に G' あるいは 2 D として帰属される約 2700cm^{-1} のピークが発達していることも、結晶性の向上を表している。その後の熱処理温度の上昇に伴って D バンド強度の低下と、各バンドの半値幅の減少が続き、H T T 2800 以上では D バンドは観測されない。これは、SEM での ECC 像観察によって示されたように、結晶粒サイズの増大が著しく H T T 2800 ではマイクロメートルオーダーに達したことに対応している。すなわち、レーザーラマン分光での分析面積はレーザースポットに対応する約 $1\mu\text{m}$ 径であり、結晶粒子サイズが大きく成長しているためである。同時に、面内での結晶性が良好であり、欠陥を含んでいない事も示している。

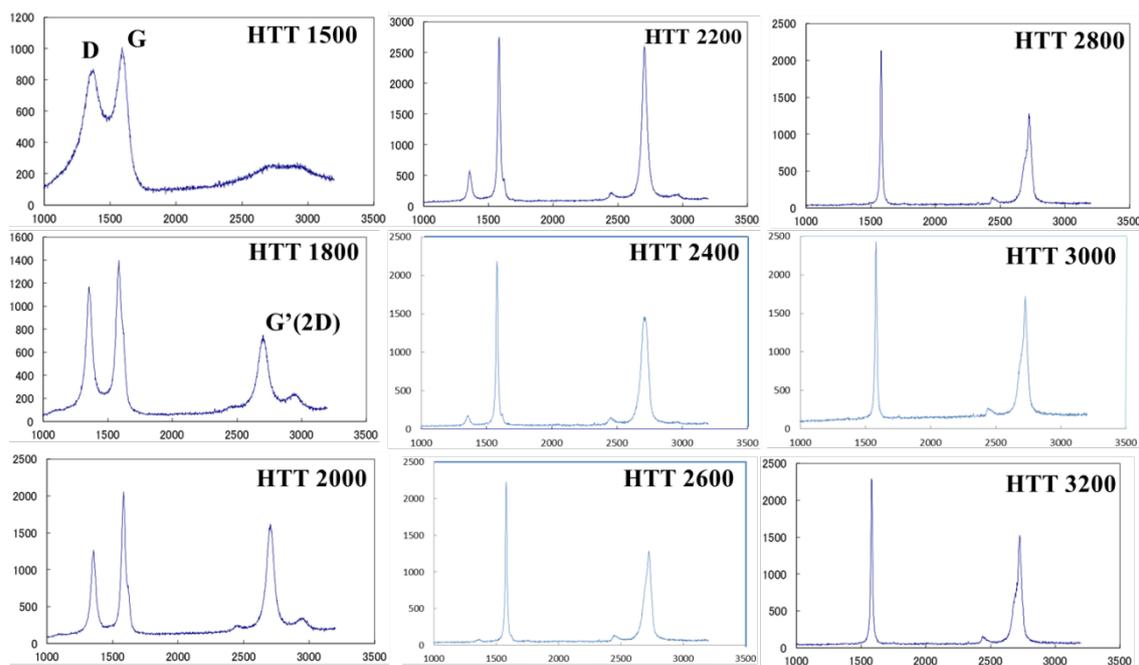


図 2.4. 2-4-6 水平配向組織膜のラマン分光スペクトルの熱処理温度に伴う変化

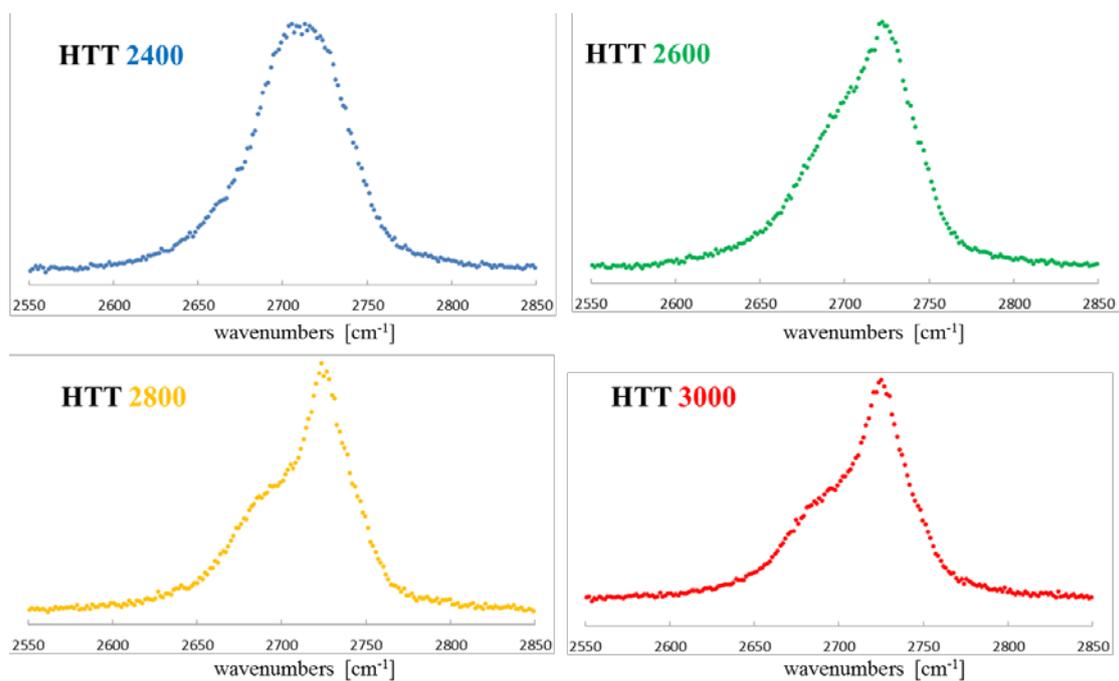


図 2.4. 2-4-7 水平配向組織膜のラマン分光スペクトルにおける 2D バンドの形状変化

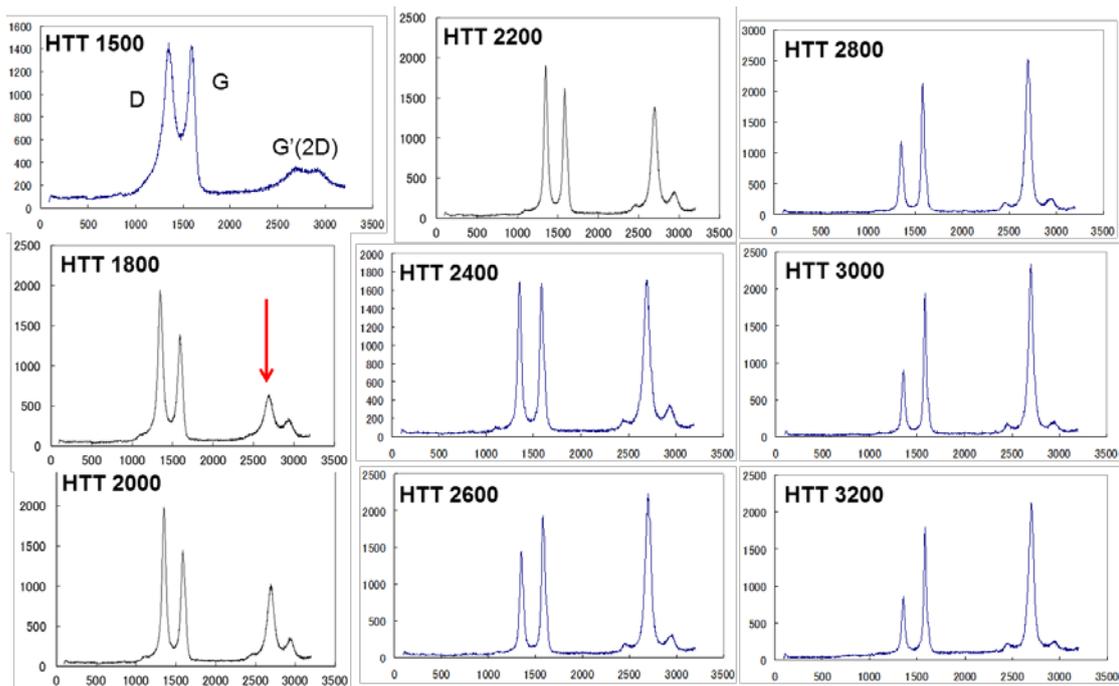


図 2.4.2-4-8 垂直配向組織膜のラマン分光スペクトルの熱処理温度に伴う変化

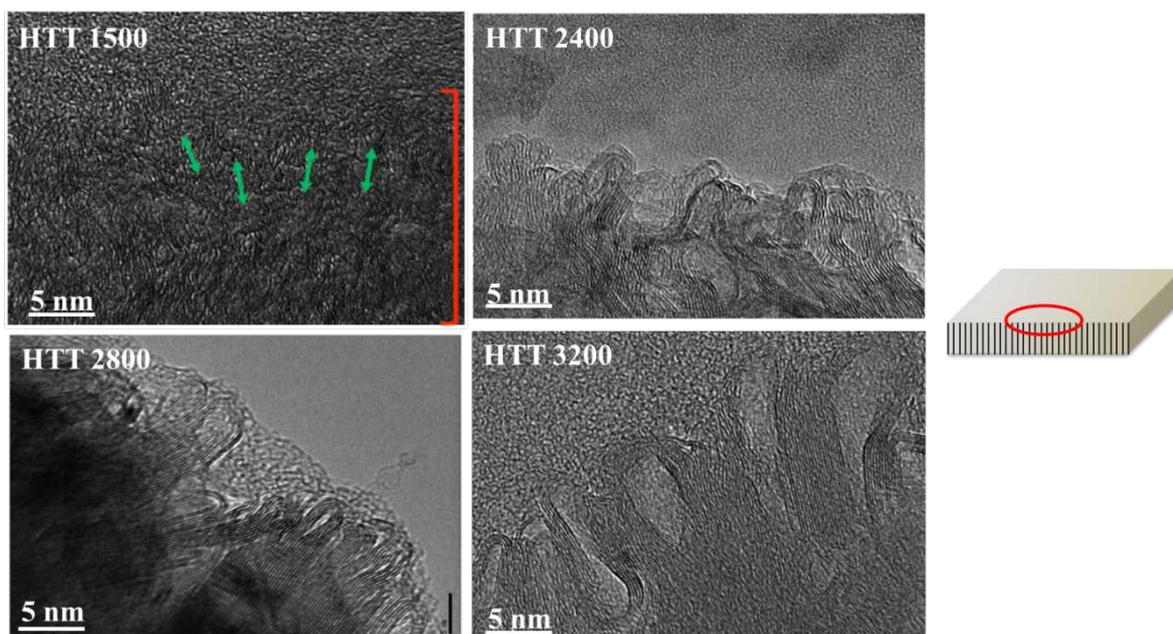


図 2.4.2-4-9 垂直配向組織膜の表面近傍の断面TEM明視野像

図 2.4.2-4-7 は水平配向組織膜のラマン分光スペクトルにおける 2D バンドの熱処理温度に伴う形状変化を示している。HTT2400 では対称であるのに対し、HTT2600 以上では非対称となり、その程度はHTT2800 およびHTT3000 で明瞭となっている。2D バンドの非対称性は黒鉛結晶の三次元規則性の発現に対応していると考えられ、水平配向組織膜が極めて良好な黒鉛化性を有していることが明らかとなった。

図 2.4.2-4-8 は垂直配向組織のラマン散乱スペクトルの熱処理温度依存性であり、HTT1500 では水平配向組織膜のそれに類似し、多くの未組織炭素材料に見られるスペクトルと同様の谷の浅いD

バンドとGバンドを示している。H T T 1800 ではDバンドの強度が増大し、Gバンドを上回るようになっており、難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)に見られる挙動と類似している。2700cm⁻¹の2Dバンドが出現する様子もこの温度領域では水平配向組織と同様であるが、垂直配向組織においては熱処理温度の上昇と共に2Dバンド強度が増加してH T T 2200 でほぼGバンド強度と同程度になっている。H T T 2400 以上で2Dバンド強度はGバンドを超え、2D/G=1.1程度で変化しない。一方、結晶欠陥あるいはグラフェン積層の端面に由来するDバンドは、水平配向組織の場合とは異なり、最高温度のH T T 3200 においても明瞭に観察されている。このような高温での熱処理は、網面内の欠陥構造、すなわち5員環や7員環を完全に除去できると考えられるので、Dバンドの起源は積層端面が表面に露出していることにあると考えられる。また著しい2Dバンド強度を示すこれらのスペクトルは、積層数の少ない数層グラフェンにおいて観察されるそれときわめて類似している。図 2.4.2-4-9 に垂直配向組織膜の表面構造を表す断面TEM(透過電子顕微鏡)明視野像を示す。

H T T 2400 以上の試料では、表面に露出したグラフェン積層の端面がループ構造を形成している様子が観察されている。このループ構造はH T T 3200 に至るまで同様に観察されており、そこにおける積層数は4~6枚程度であることが示された。可視光を励起光源とするラマン散乱スペクトルは表面構造を鋭敏に反映しており、このループ端の構造が数層グラフェンと類似するスペクトルを与える要因となったと考えられる。

2.4.2-4-5 水平、垂直配向グラファイト膜の物性

図 2.4.2-4-10 は水平配向組織膜のフィルム(膜)面内の電気伝導度を四端子法で測定した結果を示している。面内電気伝導度は試料の熱処理温度の上昇に伴って増加しており、結晶性の向上を反映している。電気伝導度測定においては試料形状の正確な評価が必要であるが、多層グラフェン膜においてはその膜厚の精密測定は断面TEMの必要があり、すべての試料を評価することは困難である。ここでは、熱処理条件等を変えた数種類の水平配向組織についての断面観察を行い、代表値として膜厚80nmとして電気伝導度を算出している。H T T 3200 において、18000S/cmを超え黒鉛単結晶の25000S/cmに近づいている。ここで、H T T 3200 処理試料について膜厚が60nmとなれば25000S/cmに到達することになる。

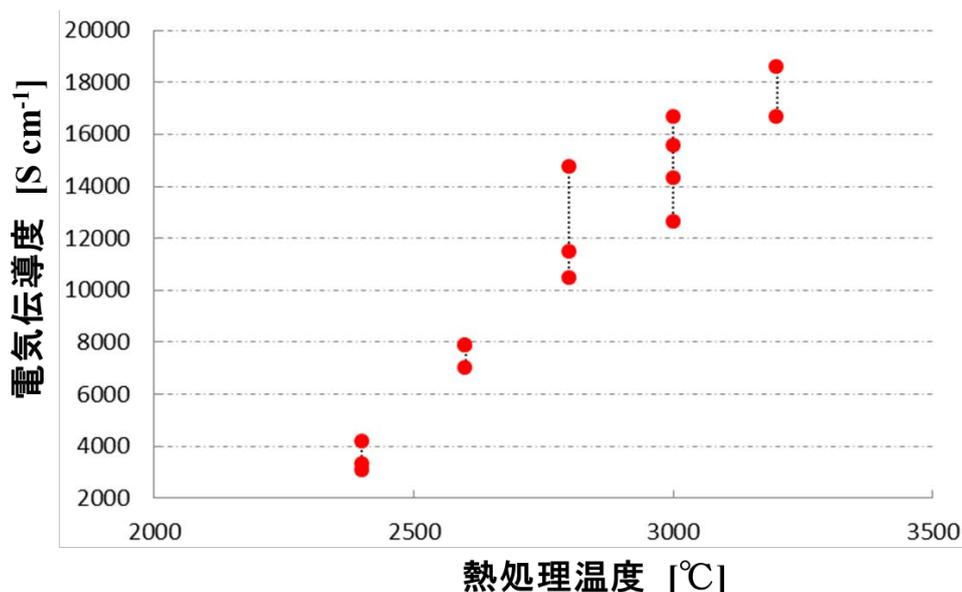


図 2.4.2-4-10 水平配向組織膜の面内電気伝導度の熱処理温度依存性

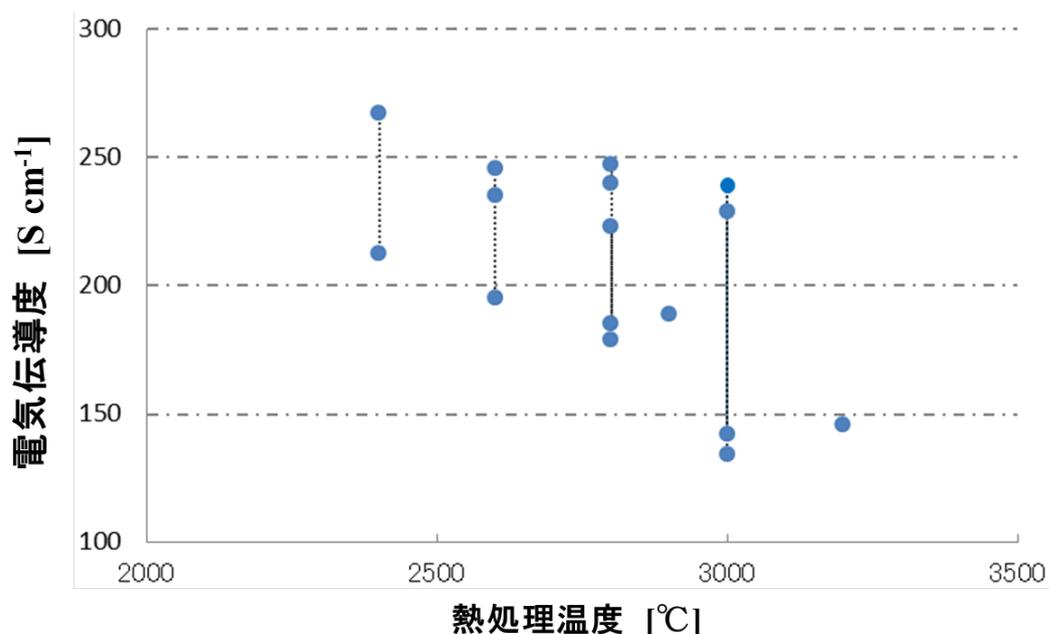


図 2.4.2-4-11 垂直配向組織膜の面内電気伝導度の熱処理温度依存性

一方、垂直配向組織においては、フィルム（膜）面内の電気伝導度は熱処理温度の上昇と共に減少した（図 2.4.2-4-11）。また、その値も H T T 2400 で約 250S/cm、H T T 3200 において約 150S/cm と、水平配向組織に比べて大変小さい。これは、垂直配向組織においてはグラフェン積層がフィルム面内で垂直配向しているために、積層層間の電気伝導、すなわち黒鉛結晶における c 軸電気伝導に相似となっていることによる。図 2.4.2-4-4 に示した S E M による表面の微細組織で明らかとなっており、配列しているグラフェンの面方向サイズは H T T 3200 において数 10nm オーダーであり、それぞれの積層粒子はフィルム面内では配向を持たない無秩序組織となっている。また、図 2.4.2-4-2 の T E M 観察での電子線回折では、水平配向組織が高配向を反映したスポット状回折であるのに対し、垂直組織ではアーク状であり、優先配向があるものの揺らぎを含んでいる。このため、フィルム面方向の電気伝導度は完全な積層層間伝導とはならず、配向揺らぎの程度を反映したグラフェン面内電気伝導の寄与を含んでいると考えられる。垂直配向組織の電気伝導度は熱処理の上昇に伴って優先配向が向上し、より積層層間電気伝導（黒鉛の c 軸電気伝導、5~6S/cm）に漸近していったと考えられる。

2.4.2-4-6 BBL 由来の水平、垂直配向膜の物性

以上の結果より、BBL ポリマーの MSA あるいは T F M S A 溶液の成膜プロセスを制御した高分子薄膜を前駆体として、高分子焼成法により膜厚が 100nm 以下多層グラフェンフィルムの調製に成功した。さらに、生成物である多層グラフェン中の積層組織が、水平配向と垂直配向となる優先配向組織を明確に生成せしめること、両組織の特徴を反映した構造特性、電気特性が観察されること、を明らかにした。グラフェンを構成する sp^2 結合炭素による六角網面は、その面内方向において大きな熱拡散率を持つことが知られており、本手法によって合成した垂直配向組織を持つ多層グラフェンの膜厚方向の放熱特性が期待される。

2. 4. 2-5 高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発：他の既存材料と比較検討、および、特性を評価した上で利用が有望な用途の抽出・応用先の検討

本研究開発項目では、3種類の厚さ(それぞれ、2.1 μm 、1.4 μm 、0.9 μm)の多層グラフェンを作製し、高品質化の取り組みによって、熱伝導度：膜面方向 2000W/mK、膜厚方向 5~7W/mK、サイズ 2 \times 2cm²以上を達成した。開発された多層グラフェンの有望な用途として、2.4.1 層間熱接合材料 (TIM) 用途、2.4.2 ビームセンサー用途の二つを抽出した。

①層間熱接合材料用途

開発された多層グラフェンの層間熱接合材料 (TIM) としての特性を評価した。

近年、エレクトロニクス業界における熱の問題はその重要性を増しており、このような発熱対策部材には熱拡散部材 (Heat Dissipating Material) と層間熱接合部材 (Thermal Interface Material : 以下TIMと略す) がある。一般的にTIMとしては、高分子/フィラー複合材料が使用され、その厚さは 0.5~5mm 程度、熱伝導率は 1~5W/mK 程度である。しかしながら、これらの特性はCPUやLEDなどのより高温の素子に対しては耐熱性が不十分であり、より高性能な(熱抵抗が小さく、高温使用可能な)TIMが求められている。

まず、厚さ 30 μm のグラファイト膜と厚さ 1 μm の多層グラフェンの熱抵抗値を測定した。30 μm 膜では 1.84 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 、1 μm では 0.74 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であった(いずれも、荷重 10Kgでの飽和値)。多層グラフェンの熱抵抗値は、市販のグリース状TIMとして高性能品であるシルバーグリースと同等であり、固体TIM膜としては極めて優れた値であった。結果を表1に示した。

表 2.4.2-5-1 グラファイトシート(30 μm)、多層グラフェン(1 μm)、シルバーグリースの熱抵抗値(TIM特性)

荷重 (Kg)	圧力 (MPa)	熱抵抗 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$)		
		30 μm GS	1 μm 多層G	シルバーグリース
0	0	9.94	2.65	1.47
2	0.03	3.68	1.40	1.18
6	0.08	1.99	0.74	0.88
10	0.14	1.84	0.74	0.74

次に、入力電力量を変えて、その時の熱抵抗値の変化を測定した。シルバーグリース場合、入力電力量が増加すると熱抵抗値も大きくなるのに対して、1 μm の多層グラフェンの熱抵抗値はほとんど変化しなかった。これは多層グラフェンTIMの大きな特徴でと言える。

さらに、実際のPCを用いてそのTIMとしての性能を測定した。その結果、TIMを用いない場合にはCPUの温度が次第に上昇するのに対して、1 μm 多層グラフェンの場合にはCPUの温度上昇は観察されなかった。

以上の様な結果が得られた事から、今後、(株)カネカでは製造技術の確立、精密測定技術の確立、界面抵抗低減の取り組み、外部へのTIMのサンプル供試を実施する。それらの結果を踏まえ早期(目標: 2017年度中)の実用化、事業化を目指す。

②加速器ビームの診断用途

高エネルギー加速器研究機構(K E K)に多層グラフェン試料を提供しビーム形状診断用のとして多層グラフェン(厚さ $1\mu\text{m}$)の評価を行なった。この方式は、幅 $1\sim 2\text{mm}$ の多層グラフェンリボンターゲットにビームを照射し、発生する二次電子量を測定するものである。その結果、以下の3点に要約される優れた特性を有する事が明らかになった。

- ①通過するビームにおいてほとんどエネルギーロスが無い。(非破壊)
- ②ビームの通過で放出される2次電子の数が多い。(100倍の検出効率)
- ③大強度や低エネルギー領域での使用範囲が広い。(高い耐熱性)

この結果を踏まえ、(株)カネカでは2015年中にビームセンサーの商品化を行なう予定である。

2. 4. 3 グラフェン高品質化のための評価技術の開発

本項目では、層数計測技術の確立、高品質グラフェン膜の低抵抗化技術のための評価技術の確立、転写損傷の評価技術の確立、高品質多層グラフェンの熱物性評価技術の確立、多層グラフェンの電気伝導性評価技術開発について進めた。以下に各項の結果を述べる。

2. 4. 3-1 層数計測技術の確立

プラズマCVD法および高分子焼成法により合成された単層から多層までの様々な層数の高品質グラフェンの層数を計測する手法を確立した。一般的にグラフェンの層数は、数 μm サイズの小片にフォーカスイオンビーム (FIB) やイオンミリングにより切り出し、透過型電子顕微鏡により見積もられている。このため、局所的な層数評価であり、大面積の透明導電膜の様な応用用途での層数評価手法としては、課題があった。可視光に対して透明な基材にグラフェンを転写することで、550nm 透過率より層数を見積もることが出来る。これは、単層グラフェンの550nmでの吸収率が2.3%であるため、平均透過率Tと層数nの関係は次式で与えられる。

$$n = \log(T) / \log(97.7)$$

TASCグラフェン事業部で使用する島津製作所製分光高度計 SOLID SPEC3800 は、光照射領域が直径1cm以上で、30cm角の試料の面内測定が可能であり、例えば透明導電膜用途に向けた層数評価に優れている。図2.4.3-1-1に、石英上に転写した単層グラフェンの紫外・可視分光測定結果を示す。さらに、単層グラフェンを4枚積層したグラフェンの紫外・可視分光スペクトルも示す。積層することでTが低下したことが確認され、これは厚膜化によると思われる。Tとnの関係を表2.4.3-1-1にまとめた。

表 2.4.3-1-1 光透過率と層数の関係

転写回数	550nmでの透過率 (%)	層数
1	97	1
4	91	4

光透過率による層数見積もりは、上述のように可視光に対して透明な基材に転写する必要があるため、金属触媒上に成膜したままのグラフェンの層数の見積もりが必要不可欠である。分光エリプソメトリーは、偏光状態の位相差 Δ と振幅比 Ψ を測定することで、膜厚を見積もることが出来る。単層グラフェンの膜厚を0.33nmと仮定することで、層数を算出することが可能である。また、この場合グラフェンの光学定数である屈折率nと減衰率kの値も必要となる。そこで図2.4.3-1-1に示した高配向熱分解黒鉛 (HOPG) の光学定数nおよびkを用いて、あるグラフェン膜の膜厚を測定したところ、約1nmとなった。この値は、透過率92.9%から求めた層数3と、おおよそ一致した。光学定数は膜質によって変化すると考えられるが、酸化されていない高品質グラフェン膜の場合、HOPGの光学定数を使って膜厚を計測することができる事をこれらの結果は示している。

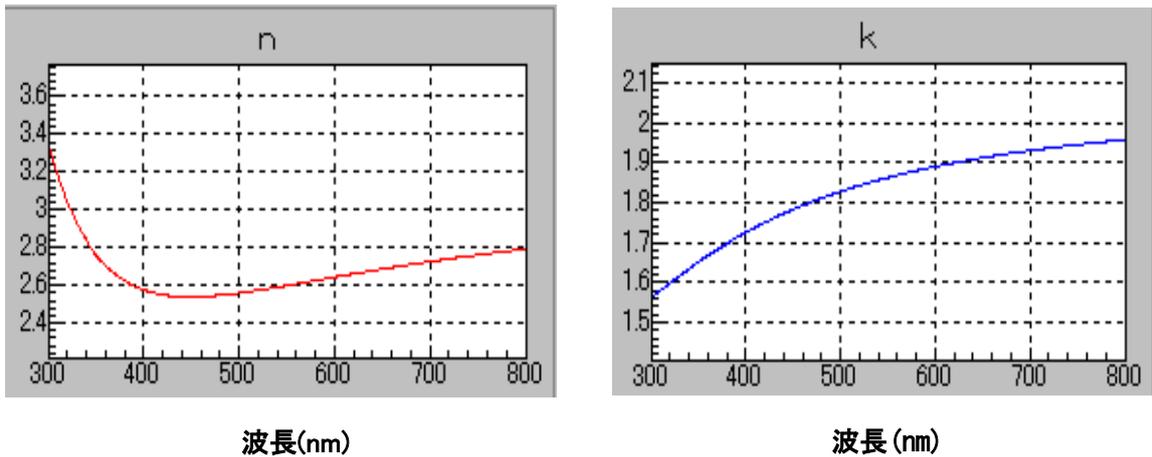


図2. 4. 3-1-1 高配向熱分解黒鉛（HOPG）の光学定数

さらに、あるグラフェン膜の屈折率と入射光を 70、75、80° とした分光エリプソメトリスpekトルを図 2. 4. 3-1-2 に示す。点線はフィッティングである。測定結果とフィッティングが良い一致を示し、膜厚が 0. 331nm と計算された。この結果は、単層であることを意味し、分光エリプソメトリーを用いた金属上のグラフェンの層数評価手法を開発することが出来た。

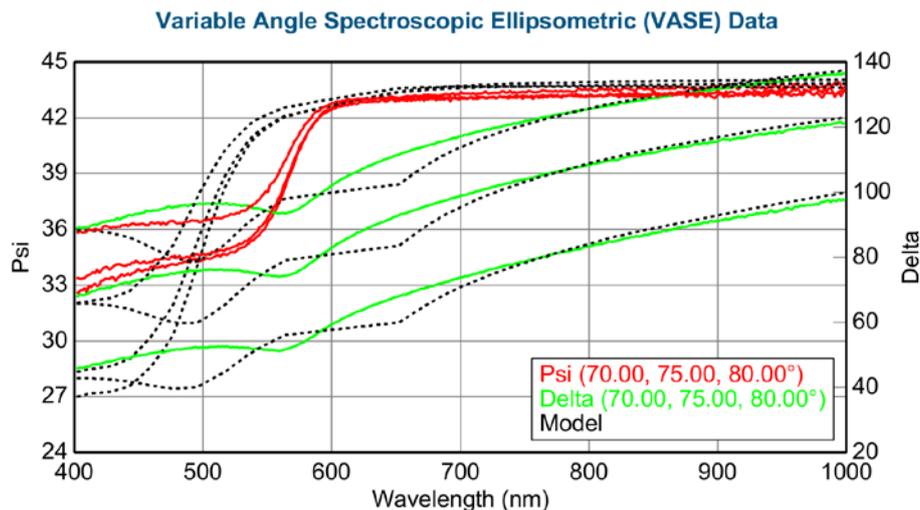


図2. 4. 3-1-2 グラフェン膜の屈折率と入射光を70、75、80° とした分光エリプソメトリスpekトル

2. 4. 3-2 高品質グラフェン膜の低抵抗化技術のための評価技術の確立

○同一試料にて分析や評価する手法の確立

同一試料にて、電気伝導特性及び光学特性、また表面形状を評価する手法を確立した。図 2. 4. 3-2-1 (a) に評価したサンプルを示す。サンプルは van der Pauw 素子であり、フォトリソグラフィ技術、金属蒸着、リフトオフプロセスなどの半導体プロセスを用いて作製した。任意のデバイスに対して 4 端子測定による電気伝導特性評価を行ったところ、シート抵抗は 5. 1k Ω であった。また、透過率測定を用いて見積もられた透過率は 76. 2%であり、層数は 14 層と見積もることに成功した。この結果から、100 μ m

角のグラフェン膜に対する1層あたりのシート抵抗が71.4k Ω と見積もられた。このグラフェン膜に対してラマン測定を行った結果を図2.4.3-2-1(b)に示す。また図2.4.3-2-1(c)に示すように超高真空での原子間力顕微鏡(AFM)測定により、ナノメートルレベルの空間分解能でのグラフェンの評価が可能となった。このように、電気伝導特性と結晶品質の関係、また表面形状との関連を調べる手法を確立したことで、加速的に研究を進めることに成功した。なお、超高真空でのプローブ顕微鏡測定の詳細は次節に記載する。

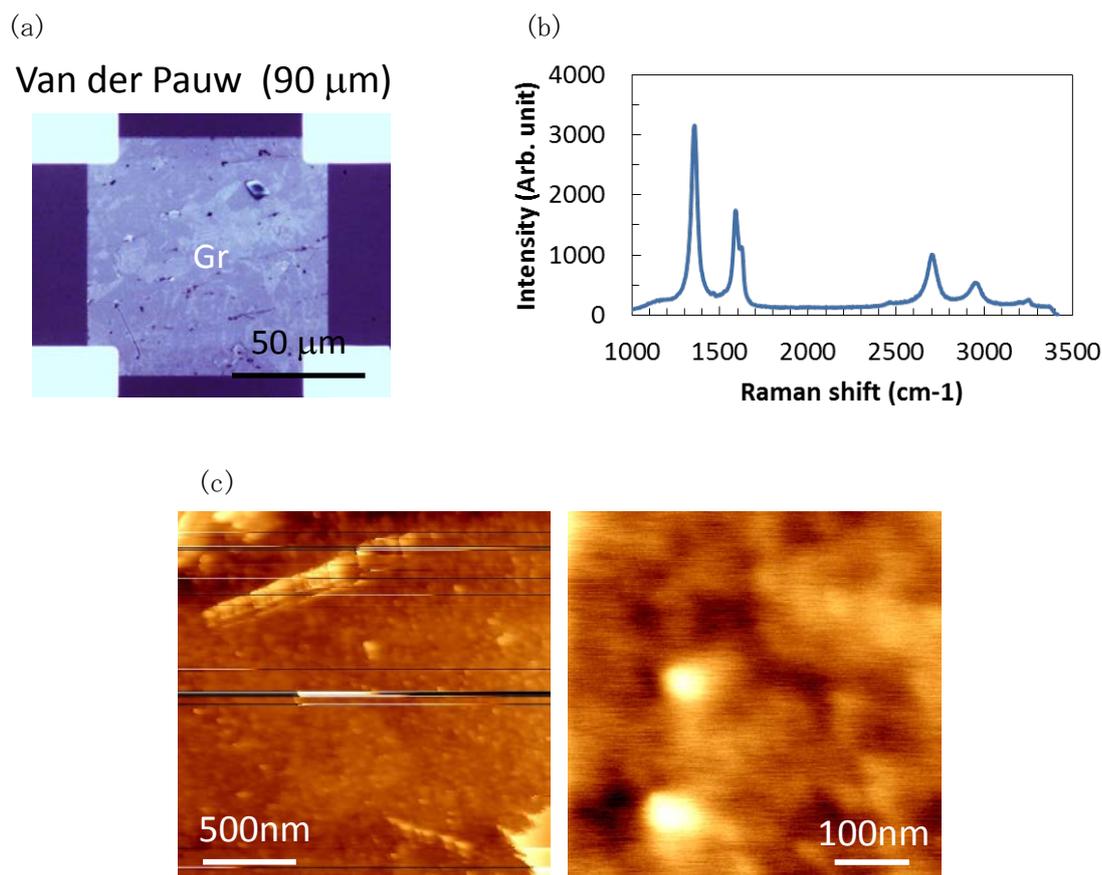


図2.4.3-2-1 (a)評価用デバイス(van der pauw 素子)
 (b)評価用サンプルのグラフェン膜に対するラマン測定. $\lambda=532\text{nm}$
 (c)評価用サンプルのグラフェン膜に対する超高真空AFM測定結果

○原子分解能走査プローブ顕微鏡によるプラズマCVDグラフェン膜の評価

プラズマCVDにより成長させたグラフェン膜表面を、原子分解能走査プローブ顕微鏡により観察を行い、膜の品質を原子分解能で評価した。また得られた結果をグラフェン成長条件にフィードバックすることにより、さらに高品質なグラフェン薄膜成長条件の探索に貢献した。

図2.4.3-2-2にグラフェン成長銅基板の概略図と試料ホルダーセット時の様子を示す。グラフェン成長基板は大文字のHの形をしており、プラズマCVDグラフェン成長時には横方向に電流を流し基板温度を高温にする仕組みになっている。この形状のため基板の中央部に近い部分は、周囲の部分に比べよ

り高い温度になる。基板温度の違いやプラズマ条件等により成長するグラフェンの品質に違いが生じる。また右図のように基板表面は必ずしも一様でなく、このサイズの写真においては、表面が濁って観察されるようにも見える。この表面を詳細に検討するために光学顕微鏡によるマクロなサイズと走査プローブ顕微鏡による原子分解能での観察を行った。

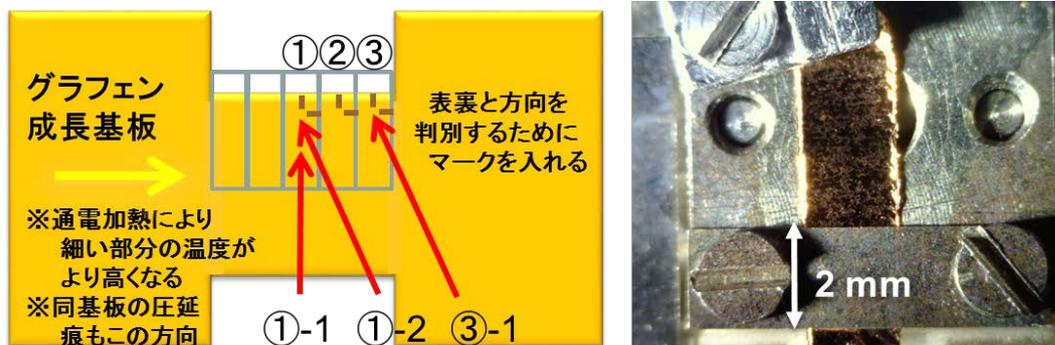


図 2. 4. 3-2-2 グラフェン成長銅基板の概略図と試料ホルダーセット時の様子

図 2. 4. 3-2-3 にグラフェン成長銅基板の各位置における表面ドメインの違いを光学顕微鏡により観察した図を示す。横方向に無数にはしる直線状の凹凸は元々の銅箔の圧延痕である。またプラズマCVDグラフェン成長後の試料には、数 10~100 ミクロン程度のサイズのドメイン（粒塊）が確認できた。このドメインには光学顕微鏡で見える色の違いが存在する。プラズマCVDグラフェン成長時に高温になる基板の中央に近い図 2. 4. 3-2-2 に示した 2. 4. 1 の部分のドメインサイズは、2. 4. 3 の部分の周辺部に比べ大きく、また色の違いも明瞭であった。

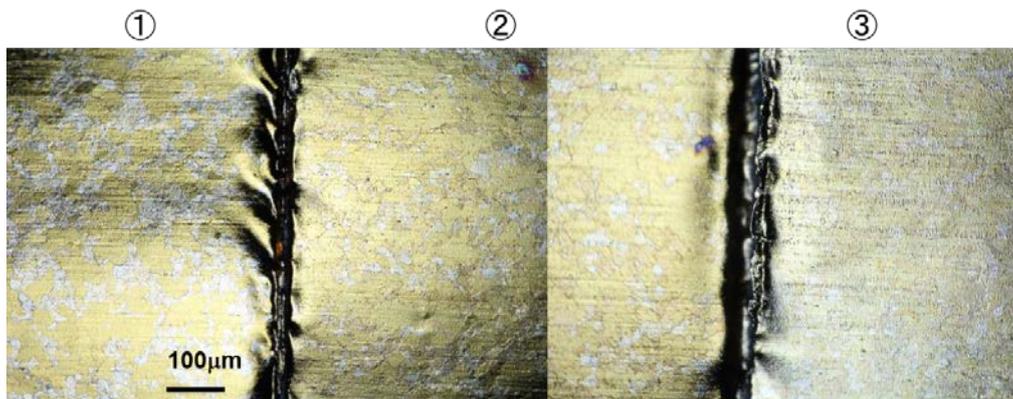


図 2. 4. 3-2-3 グラフェン成長銅基板の各位置における表面ドメイン

図 2.4.3-2-4 にグラフェン成長銅基板の光学顕微鏡、原子分解能走査プローブ顕微鏡像、および銅基板と成長したグラフェンの模式図を示す。左上の光学顕微鏡像は図 2.4.3-2-3 の拡大図で、明確なドメインの境界が観測される。図 2.4.3-2-4 中央上の図は原子分解能走査プローブ顕微鏡像で、1 辺の長さは 1500nm (1.5 μm) である。このサイズにおいては、基板である銅表面の形状の影響を大きく受けるため数 100nm に及ぶ凹凸も一部に観測された。一方で、基板の状態が平坦な部分においては、図 2.4.3-2-4 中央上図のようなミクロンオーダー以上のゆるやかな湾曲した曲面の上に数 10nm オーダーの皺が無数に見られる表面像が得られた。この皺の部分をもさらに拡大した像が 1 辺の長さが 5nm の図 2.4.3-2-4 右上図である。表面に規則正しく配列した像が得られ、輝点の 1 つがグラフェン表面上の炭素原子の 1 つである。観測された原子像を見る限りにおいては、炭素原子の欠陥やドメインの境界は観測されず、非常に高品質の薄膜成長が原子分解能においても確認することが出来た。これら一連の観察により、観測する場所によりばらつきはあるものの、多くの部分では広い領域でグラフェンが形成されているのを確認できた。以上まとめると、表面は数 10~100 ミクロンオーダーの銅基板のドメイン構造、ナノオーダーのグラフェンの皺構造、そして表面を一面に覆う高品質なグラフェンシートの階層構造になっていることが明らかとなった。また、これらの得られた結果をグラフェン成長条件にフィードバックすることにより、さらに高品質薄膜成長条件の探索に貢献した。

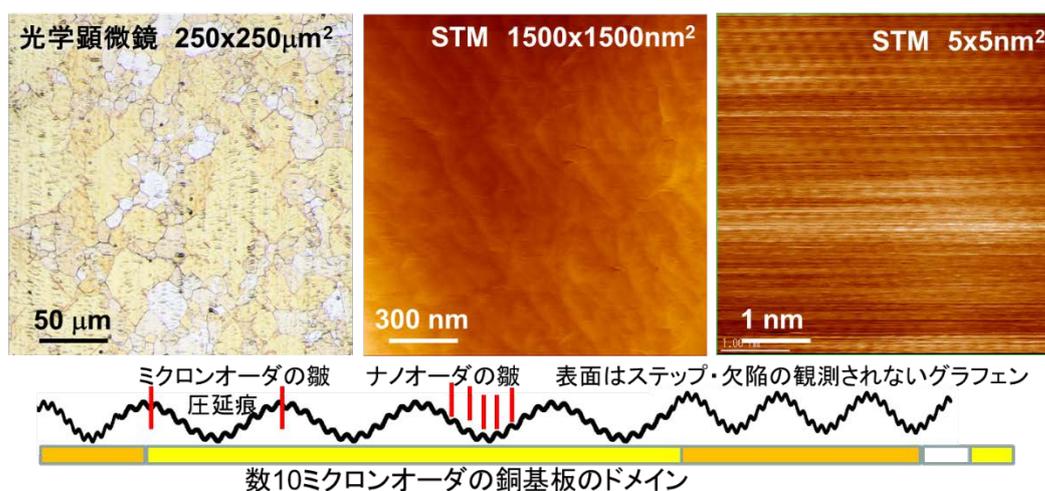


図 2.4.3-2-4 グラフェン成長銅基板の光学顕微鏡、原子分解能走査プローブ顕微鏡像、および銅基板上に成長したグラフェンの模式図

○グラフェン膜の移動度及びドメインサイズの見積もり

本プロジェクトで実施したプラズマ処理で合成したグラフェン膜の移動度をホール効果測定により評価した。測定には van der Pauw 素子を用いた。その結果、ホール移動度は 100~1000 cm^2/Vs であり、これまでのプラズマ CVD 法と比較して 10 倍の電気伝導度を確保することに成功した。更に、デバイス素子中のグラフェンに対してラマン測定を行ったところ、DバンドとGバンドの比から、グラフェン膜の平均ドメインサイズが約 170nm であることが推測された。一つの可能性として、ドメインサイズが増大したことにより、電気伝導度が向上したと考えられる。

次に、グラフェン膜のドメインサイズを直接見積もるために、暗視野透過型電子顕微鏡を用いた測定を行った。サンプルはTEMグリッドにグラフェンを転写したものを準備した。図 2.4.3-2-5(a)にTEM像、(b)に制限視野回折パターンを示す。TEM像では一様なグラフェン膜が観察されたが、制限視野回折パターンはいくつかのスポットが確認された。これは、異なる方位を持ったドメインがいくつか存在していることを示唆している。次に、各スポットにおける暗視野透過型電子顕微鏡像をそれぞれ図 2.4.3-2-5(c)(d)に示す。どちらの暗視野TEM像とも、約100nmのドメインが形成されていることが確認できた。本研究結果は、高品質グラフェン合成への指針を示しており、研究を加速的に進めるうえで有用な結果といえる。

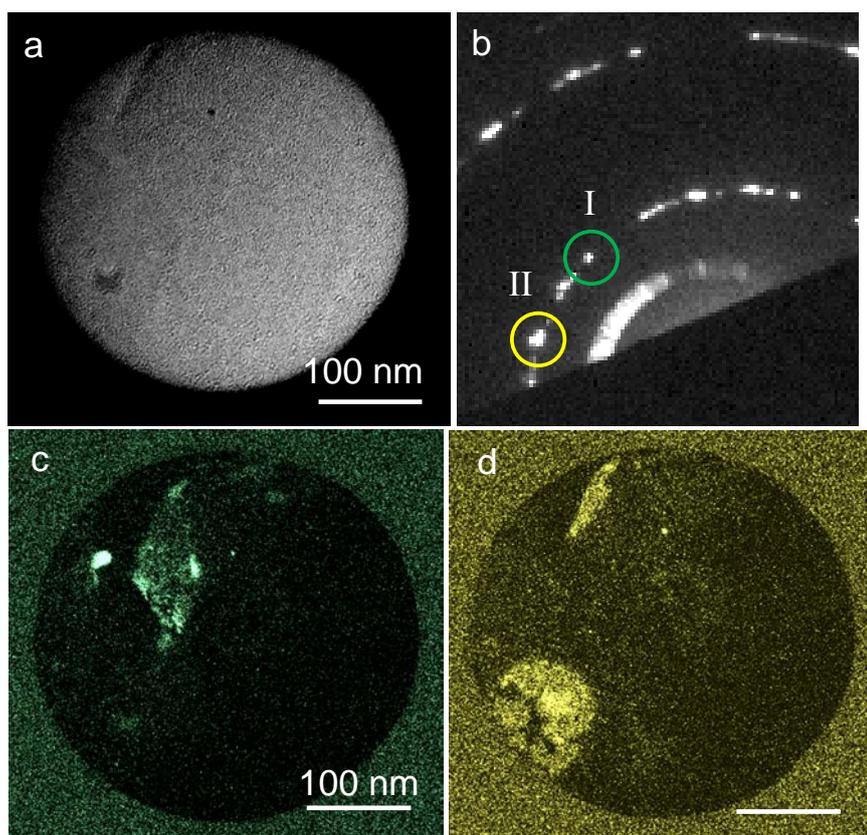


図 2.4.3-2-5 (a) TEM像、 (b)制限視野回折パターン、
(c)(d)暗視野透過型電子顕微鏡像

2.4.3-3 転写損傷の評価技術の確立

これまで、銅箔上に合成したグラフェンをPETなどの樹脂基材に転写した際、転写の状態をラマンなど分光学的に観察する場合、基材のスペクトルが強く現れてグラフェンのスペクトルが隠れてしまう問題があった。ここでは樹脂上に転写したグラフェンの存在をラマン分光法で検出するための基盤技術を開発した。PDMS（ジメチルポリシロキサン）上に転写したグラフェンの光学顕微鏡像を図 2.4.3-3-1 に示す。

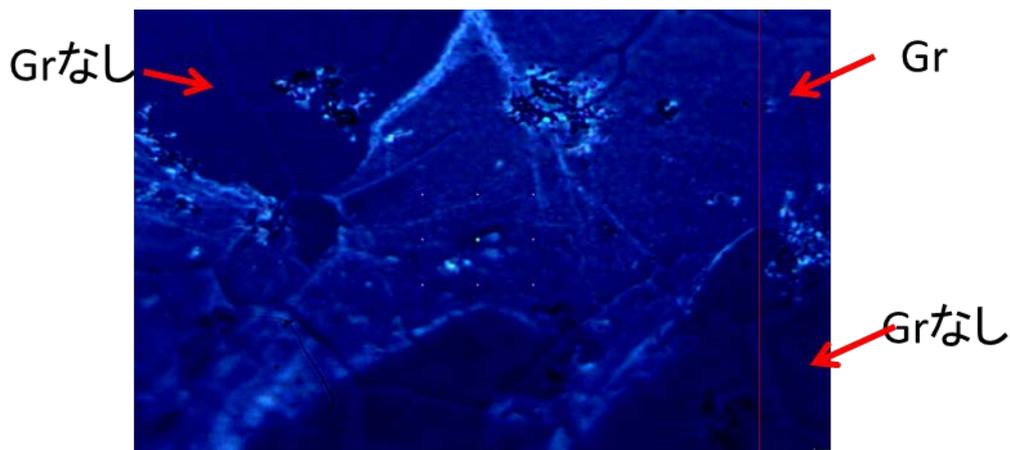


図 2.4.3-3-1 PDMS上に転写したグラフェンの光学顕微鏡像

転写の有無を明確にするためにグラフェンとPDMSとの圧着を弱く行い、転写抜けが多く起きるようにした。このラマンスペクトルを図 2.4.3-3-2 に示す。グラフェンの有無が、赤線で示したグラフェンのD、G、2Dスペクトルに明確に現れ、転写状態がラマン分光で評価できることが分かった。

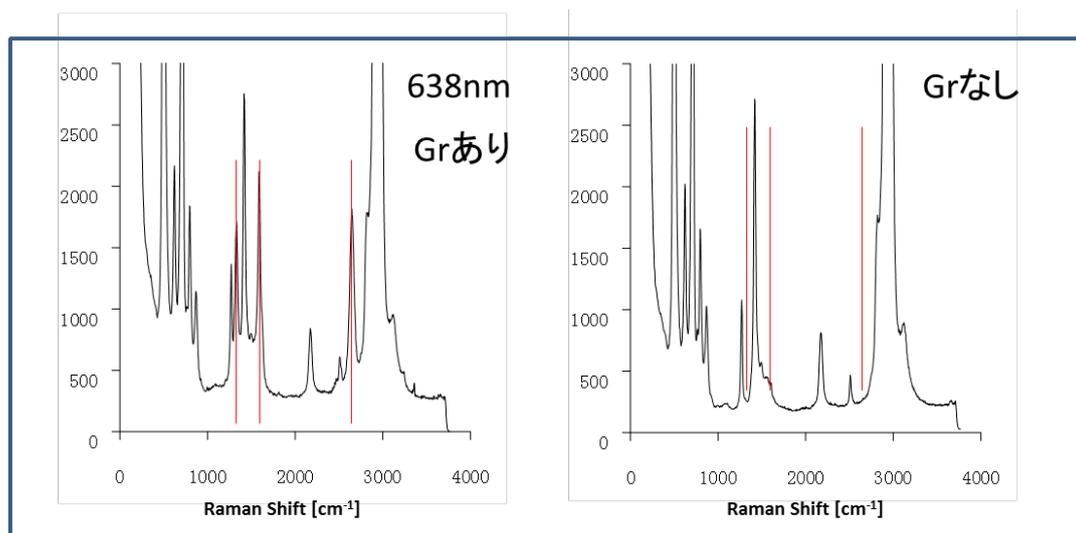


図 2.4.3-3-2 PDMS 基板上的グラフェンの有無によるラマンスペクトルの差異

次に、転写工程における損傷をシート抵抗で評価することを試みた。成膜直後の銅箔上のグラフェンは基板が電導性の銅であるので、その抵抗を求めるのは難しい。ここでは、PETフィルムなどの絶縁基板に一度転写されてからの転写工程における損傷評価について検討した。現在、フィルム上のシート抵抗は図 2.4.3-3-3 に示すように軟質の基材上にあるグラフェンを硬質の4本のプローブが接するもしくは押し込まれて測定している。つまり、グラフェンのシート抵抗を測定する際、グラフェンに欠陥を入れながら測定している可能性がある。これを避けるには優しくプローブをグラフェンに接することが必要であるが、目視で数百ミクロン長のプローブを見ながら手動でプローブユニットをグラフェンに近づけるのは非常に難しい。従って、非接触でシート抵抗を測定することが一つの解決策である。本プロ

ジェクトでは、グラフェンのシート抵抗を非接触で測定できる装置を検討した。その結果、プローブ近傍に発生する渦電流を検出する非接触式シート抵抗測定器を選定し、接触式との測定値のずれを調べた。非接触式が保証している低抵抗領域(数百 Ω)では良い一致を示した。高抵抗側では接触式と非接触式ではズレの幅が大きくなるが、検量線を引くことで対応が可能と思われる。以上のことから、非接触で抵抗を測定することはグラフェンの抵抗をダメージ無く測定することが可能で、転写工程での抵抗変化を損傷無く追うことが可能と分かった。

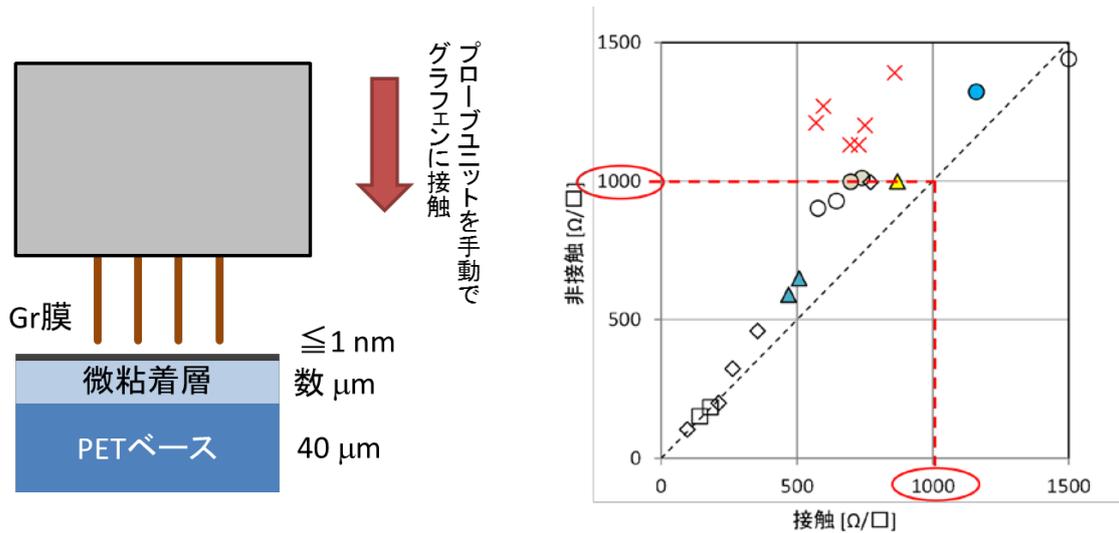
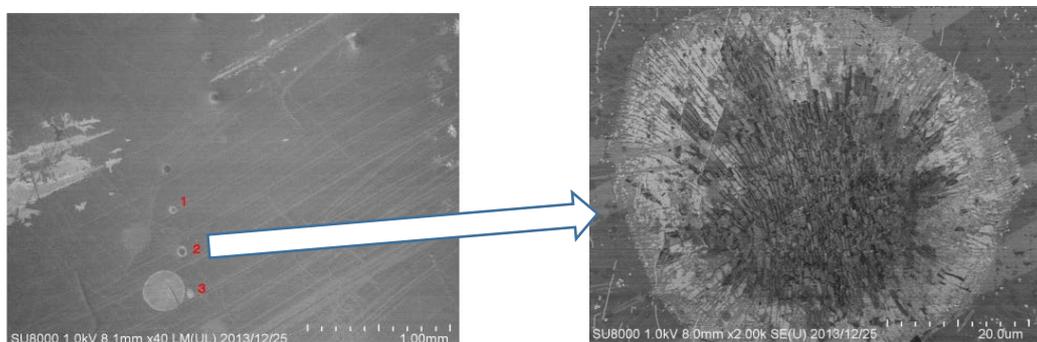


図 2.4.3-3 PETに転写したグラフェンの接触式（四端子）シート抵抗測定モデル図と、各測定方式の違いによるシート抵抗の乖離

通常の薄膜(金属膜やITOなど)の表面抵抗を測定する際は四探針法と呼ばれる手法で測定される。4つの針を接触させて測定するためITOについても多少傷が入るが簡便に測定することができるので、企業の研究開発現場では多く利用されている。グラフェンについても四探針法が用いられてきたが、今回SEMによる表面観察を行い、その傷を調べた。すると、図2.4.3-3-4に示すように、四探針を接触させた部分はサブミクロンから数ミクロンにグラフェン膜が割れることが解った。



グラフェン膜の損傷がなければ、より正確な表面抵抗が測定できるはずであり、非接触式の表面抵抗測定装置(株式会社ナプソン EC-80)によって表面抵抗を測定し、四探針法と非接触式で測定したデータを比較した。

四端子法の測定結果ではグラフェン1層でシート抵抗 1000 Ω を超える表面抵抗を示す部分があくつか見られた。これは、四探針のプローブの当て方が強く、グラフェン膜がひどく損傷したことによって生じたと思われる。しかしながら、シート抵抗 1000 Ω を超える表面抵抗を除いたシート抵抗の平均値は 440 Ω であり、非接触式のプローブで測定したシート抵抗 430 Ω と非常に近い値であることが解った。

非接触によるシート抵抗測定法はグラフェンの損傷がないことから、正確な表面抵抗値を測定できることが解った。非接触によるシート抵抗測定法は最小測定範囲が 14mm であり、より細かい範囲の抵抗分布を調べることはできない。その場合は、四探針法のプローブを可能な限り柔らかくグラフェン面に接触させて、損傷を軽減し、測定回数を増やして平均化することで妥当な表面抵抗値を求められることが解った。

本研究開発項目の実施内容は、研究開発項目「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」、および、研究開発項目「2.4.2 放熱用高品質多層グラフェンの開発」と密接な関連する。そのため本研究開発項目の内容は必要に応じて研究開発項目 2.4.1、および 2.4.2 の特性評価の内容として記載した。

海外出張の成果報告

海外出張 1

出張目的：グラフェンの高品質化と透明電極に関わる研究状況の調査および成果報告

参加会議：ASDAM '12 および Interfinish2012

日程：2012. 11. 11～2012. 11. 16

場所：スロバキアおよびミラノ

成果：

「SiCグラフェンFETのためのHSQゲート絶縁層」（チェコ工科大）

グラフェンは、キャリアの欠乏によってディラクポイントで高い抵抗をもつ。また、SiCウェハの高温アニールにより得ることができる。ここでは、グラフェンFETのためのバックゲート用HSQ(水素シルセスキオキサン)の形成について報告があった。グラフェンを用いたFET作製はこれからといていたが、HSQを用いることにより、80nm厚の良好な(Breakdown Voltage37.6V)絶縁層が形成できた。

「グラフェンFETs」(Ilmenau大)

グラフェンFETに関する招待講演。「ナノチューブFETは長い間研究されてきたが実用化のめどは全く立っていない。グラフェンはこんなにノロくتهはいけない」というところから講演が始まった。FETは薄いチャンネル層に電流を流し、その大きさをゲート電極で制御する。グラフェンは電子移動度が大きいので、チャンネル層の移動度が大きいほど動作速度が大きくなるFETには好都合である。FETの作製はHOPGから剥離したグラフェンを用いるのが多い。最近は、SiCの熱分解作製したグラフェンから100GHzの動作速度達成がサイエンスに掲載されている。この動作速度は同じゲート長でシリコンをチャンネル層とする場合に比べて2倍以上高速で、グラフェンの高いポテンシャルを表している。現在、グラフェンの移動度を損なわないデバイスプロセス開発がドイツや世界各国で進められている。

「酸化グラフェンを用いたスーパーキャパシタ」(Milan工科大)

Hummers法で合成した酸化グラフェンは NaBH_4 、サイクリックボルタンメトリー、熱処理で酸素を取り除くのが一般的である。彼らは、グリーンプロセスを進める中で、まず、電気化学的手法により、酸化グラフェンをチタンメッシュやスチールメッシュ、ニッケル上に堆積させた。次に熱処理を施した。1M Na_2SO_4 と6M KOH中で電気化学的パフォーマンスを評価したところ、チタンメッシュ上が91F/g、スチールメッシュ上が68F/g、ニッケル基板上が101F/gとなり、ニッケルやチタンメッシュへの電気化学的堆積がキャパシタ形成に有効であると報告した。

「酸処理によるグラフェンのドーピング」(TASC、産総研)

プラズマCVDで合成したグラフェンの酸ドーピングによる導電性向上について発表した。グラフェンの酸ドーピングについては、韓国SKKUの熱CVDグラフェンの硝酸ドーピングの既報があり、硝酸の吸着によるp型ドーピングと言われている。この伝導メカニズム、耐久性、他のドーパントの性能、処理方法についてディスカッションした。

海外出張 2

出張目的：グラフェンのロールツーロール成膜に関する発表および情報収集

日程：2012. 11. 25~2012. 11. 30

会議名：MRS Fall Meeting and Exhibits

場所：米国ボストン

内容および必要性：プラズマCVD法によるグラフェン等ナノカーボンの高品質化技術や透明導電フィルム等の大面積成膜技術ロールツーロール成膜技術について調査する必要があり、出張した。米国の学会であるが、世界中の研究者や技術者が参加するため、CNTやダイヤモンド等の他のナノカーボン材料のセッションも併設され、それらとの比較や手法をグラフェンに応用する観点での聴講ができた。

ダイヤモンドやDLGなどのプラズマCVD法に関して多くの発表があり、シリコン、鉄、銅と三種類の基材を用いて同時に熱CVD法で合成を試みた場合、ダイヤモンド、CNT、グラフェンがそれぞれの基材上に出来るという報告がソウル大学のグループからあった。リニアアンテナ型CVDによるダイヤモンド合成では、炭素源ガスを変えることで、不純物の取り込み効率が変わり、抵抗が変化するという実験結果を示していた。グラフェン合成に関しても炭素源の探索が重要なプロセス要素かもしれない。また、ナノ結晶ダイヤモンド透明電極の発表はハッセルト大学(ベルギー)と早大から報告があった。いずれも、ホウ素添加ダイヤモンドを用い、石英基板上に作製していた。ハッセルト大ではPPEDOT: PSS太陽電池のアノード電極として用い、効率85%を実現していた。一方、早大はシート抵抗262Ω、透過率90%とITOと同等の特性が実現されていた。インジウム代替としては炭素であるダイヤモンドも可能性があり、合成温度やフレキシブル性でグラフェンに優位性があると考えられる。

ロールツーロールのセッションでは、プリント法なども含めた大面積成膜技術に関して、企業からの報告が多かった。コダック(米国)では、ロールツーロールでカプトン上へのZnOの成膜技術を開発し、FETを試作しデバイス動作を確認していた。ロールツーロールによるフレキシブルガラスへのITO成膜をCorning社(米国)が発表し、3.5インチのタッチセンサーを試作していた。フレキシブル基材の候補として非常に楽しみな材料である。ドットスペーサーや電極の配置により皺形成を抑制できることが、ソウル大(韓国)が報告した。PET上へのCNT分散に関して、分散前にPETへの酸素プラズマ処理で密着性が向上し、太陽電池の電極等への応用が容易になるとNorthwestern大(米国)が報告した。さらに、Brewer Science Inc(米国)では、CNTを化学修飾することで分散性を高め、インクジェット法やプリント法で透明電極を作製し、シート抵抗500Ω、透過率85%を実現していた。水によるリンスにより化学修飾が失われることから、寿命が課題として残っている。カリフォルニア大バークレー校では、CNTを用いて圧力センサやFET、G-MOSセンサと組合せたウェアラブルデバイスの開発例が紹介された。基材をハニカム構造にすることで屈曲性を向上させ、電子皮膚を開発していた。フレキシブルで導電性の材料の応用として非常に興味深い結果であった。

発表の有無：グラフェンの量産技術に関して発表した。ロールツーロール技術を始めとした量産技術に関しては、世界的にも関心の高い開発項目であるが、学会でセッションを設ける場合が少なく、他材料とのプロセスの比較や、実用プロセスの検討ができた。このセッションにおいて、これまでのリニアアンテナ型からスロットアンテナ型に変更することで、従来の2倍の600mm幅で3倍の速度でのグラフェン合成に成功した内容の報告を行った。合成温度を低くする理由や、プラズマ密度、プラズマと合成したグラフェンの特性に関する質問を受けた。

海外出張 3

出張目的：グラフェン分散液の塗布・後処理技術に関する最新の研究動向調査

参加学会：2012 MRS Fall Meeting & Exhibit

日程：2012. 11. 24~2012. 12. 2

場所：米国 マサチューセッツ州

成果：グラフェン分散液の調製技術、塗布技術、還元などの後処理および高性能化技術、あるいはグラフェンの応用研究に関する最新情報を入手した。特に Symposium C: Electrocatalysis and Interfacial Electrochemistry for Energy Conversion and Storage, Symposium W: Carbon Nanomaterials, TT: Defects and Microstructure Complexity in Materials で調査を行った。

特に興味深い研究報告を以下の通りまとめる。

【酸化グラフェンの調製、塗布、性質】

2. 4. 1 タイトル：Indium Plated Carbon Nanotubes Pattern on Flexible Substrate Defined by Ink-jet Printing, 報告者：Pingye Xu, Michael C Hamilton(アーバーン大)

<概要>CNT分散液のインクジェットプロセスによるフレキシブル基盤形成技術について発表。従来、塗布法を主体としたパターンニングについては、CVD法やスタンプ転写法などがあったが、インクジェット技術の進化により適用が多くなってきた。単層CNT(CNTの中で最も導電性が高い)に分散剤(ドデシル硫酸 Na や鮭の白子のDNA)を使い、ピエゾ型インクジェット(Dimatix; 富士フィルム製)でインクジェット試験を行った。基板にはフレキシブル化を狙いカプトン(ポリイミド)フィルム使用で線幅20 μ mの描画に成功した。この際、CNT層は厚み120~140nmでドデシル硫酸Na分散剤除去でシート抵抗数百 Ω を達成できたとのこと(DNA使いでは数万 Ω)。

2. 4. 2 タイトル：Graphene-based Environmental Barriers, 報告者：Fei Guo, Robert H Hurt, 他, (ブラウン大)

<概要>酸化グラフェンを用いた積層体によるガスバリア体とそのガスバリア性能に関する研究。ガスバリア性能はグラフェンの平面性を生かした大きな強みであり用途拡大が見込まれる。グラフェンフレークを使うと、その隙間を伝ってガスが少しずつ拡散するニールセンモデル($P_{comp}/P_{matrix}=(1-\phi)/(1+0.5\alpha\phi)$)という式が提唱されており、該理論との関係およびグラフェンの厚み依存性について検討を行っていた。グラフェン積層物の透過性(PermeabilityやDiffusion)は変化する、高温乾燥の方が透過率が低下、またグラフェン厚みが25nm以下ではリニアに変化し、50nm以上では透過乗数が飽和するとのことだった。

【グラフェン複合化、処理、性質】

タイトル：The Evolution of Structural Defects in Graphene with Different Gas Plasma Treatments, 報告者：Ni Xiao, Qingyu Yan, (Nanyang 工科大; シンガポール)

<概要>プラズマ処理によるグラフェン膜上の欠陥生成についての研究。プラズマ源としてアルゴン、

酸素、窒素を用い、それぞれ欠陥をラマン分光のDピークの検出として捉えた。結果は各プラズマ照射時間で、アルゴン：15秒、酸素：40秒、窒素：45秒、との結果が得られた。照射時間についてプロットしたラマンのD/G上昇曲線は各プラズマ共に同様の曲線（傾き）を描いた。今後コンピュータシミュレーションで検証するとのこと。

タイトル：Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode by Simple Film Treatment with Methanol for ITO-free Polymer Solar Cells

報告者：(Academia Sinica: 台湾)

<概要> グラフェンとの複合材料として有望なPEDOT-PSSの塗布膜にメタノールを滴下すると、PSSが除去され、PEDOTのコンフォメーション変化(コイル状⇒伸長鎖状)が促進されて高電性化する。透明導電性能は91%、シート抵抗150Ω(50nm厚)であった。PSS除去による高導電性化については他にも類似の発表があった。03.20ではDMSOを添加または浸漬し、10万⇒シート抵抗200Ωの結果を得た。

【グラフェン膜合成・調製】

タイトル：Oxidative Catalytic Chemistry in Low Dimensional Graphitization, 報告者：Weijie Lu (空軍研究所, 招待講演)

<概要> 昔からの黒鉛(三次元)の研究から、近年のフラーレン(0次元)、カーボンナノチューブ(CNT; 一次元)、そしてグラフェン(二次元)の位置づけについて、XRDやラマンを駆使した研究は変わらないが常に新しい発見があると力説。その上で“Graphenization(グラフェン化; グラフェンを作る技術)”について提唱(なおこの定義からは酸化グラフェンを通常作る“Exfoliation”は分離プロセスだから概念から外れるとのこと)。特に講演者のSiCから高結晶性のグラフェンを作製する研究については、窒素(N₂)やアルゴンではうまくいかず、むしろ酸化が促進されると思われた酸素(O₂)で2-20Torrに調整することで欠陥を減らしつつ炭素化が促進されるとの興味深いデータを示した。中でも炭素化のプロセスは緻密に解析しており、Si-Cの構造からSi-C_x-O_y⇒Cのsp²化⇒Cのsp³化が1300°Cから1400°Cの非常に狭い温度域で緻密に制御することで発現するとのことだった。

タイトル：Regulation of the Sizes of Grain Boundaries and the Ratios of Amorphous and Crystalline Phases of Bulk Heterojunction of Polymer:Fullerene Based Organic Photovoltaics through Modified Spray Coating Method

報告者：(京都大学)

<概要> 可溶性ポリチオフェンを超音波スプレーコートにより塗布した。スピンコートより少量の使用量で済み、塗布後に溶媒のみをスプレーすることでpn-junctionのモフォロジーを変化させられることを見出した。

タイトル : Large Scale SWNTs Assembly on Plastic Substrate Using Template Guided Fluidic Assembly Process,

報告者 : (Northeastern University;US)

<概要> SWCNT分散液を均一に塗布する方法として、Si/SiO₂基板を用いてDIPコートを実施した。ストライプ状のパターンを得るために、基板表面の非塗布部分をレジスト/疎水性膜で被覆した。その部分は塗布されず、SiO₂面が選択的に塗布された。

タイトル : Application of Solvent Modified PEDOT:PSS to Graphene Electrodes in Organic Solar Cells

報告者 : (MIT;US)

<概要> 酸化グラフェン(以下 GO)分散液の均一塗布法として、LB膜の製膜方法を実施した。GO水分散液にエタノールを添加すると水面にGOが析出してくる。これをLB膜作製の要領で水面に垂直に立てた基板に写し取った。ただし水-空気界面ではGO膜が安定しなかったので、GO水分散液にヘキサンを添加して水-ヘキサン界面を形成し、その後エタノールを添加するとGO膜が界面に安定に生成した。

海外出張 4

出張目的 : グラフェン分散液の塗布・後処理技術に関する最新の研究動向調査

参加学会 : 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit

日程 : 2013. 12. 1~2013. 12. 8

場所 : 米国 マサチューセッツ州

成果 : 最新の研究動向を調査するために本国際学会に参加し、グラフェン分散液の調製技術、塗布技術、還元などの後処理および高性能化技術、あるいはグラフェンの応用研究に関する最新情報を入手した。特に Symposium AA: Catalytic Nanomaterials for Energy and Environment, Symposium CC: Advanced Materials for Rechargeable Batteries, Symposium RR: Large-Area Graphene and Other 2D-Layered Materials-Synthesis, Properties and Applications で調査を行った。

グラフェン研究の全体的な流れのなかで、最も注力されている分野であるグラフェンCVD合成の研究においては、これまでの高品質合成の傾向から工業的価値を引き出すための低温合成とその合成メカニズム解明に多くの著名な研究者 (Ruoff (テキサス大)、Hoffmann (ケンブリッジ大)、等) がシフトし、力を注いでいることが分かった。また今回のMRSでは、グラフェンナノリボンに関する発表が比較的多いのも印象的であった。CNTを切り開いたり、有機合成によるボトムアップにより形成するのが容易となり、エッジ構造の制御やそれに伴う電子状態、TFT素子形成への応用展開などが実験室レベルではハードルの低いものに成ってきつつあるのがその理由と考えている。特に注目に値する、あるいは興味深い発表について以下に概要を記す。

【酸化グラフェンの調製、塗布、性質】

タイトル : Carbon Monoxide-Induced Reduction and Healing of Graphene Oxide, 報告者 : Badri Narayanan, et al. (コロラド大、他)

<概要>GO の CO での還元に関する研究。従来、熱還元やヒドラジン還元が知られ、それぞれ得られる rGO は熱還元 : $\geq 200\text{S/m}$ 以上、ヒドラジンが 170 S/m くらい。また還元しても欠陥が多いのが難点であった。

- ・CO を用いた還元法では、エポキシ基(ペーサル面に垂直なもの)も還元することが特徴。また還元における反応速度はピコ秒レベル(340ps)だが、シミュレーションの結果では水酸基、ケトン基(ともに数十 ps レベルの反応)よりはエポキシ基は最も反応が悪く遅いことが明らかとなっている(即ちエポキシ基はエネルギーバリアが高い)。
- ・FT-IR での反応の様子を 5 分後、60 分後で測定し、エポキシ基が減少したことを確認。酸化度は XPS で確認したところ、GO : 20at% \Rightarrow rGO : 8at% と減少した。

【CVD法によるグラフェン合成】

タイトル : Introducing Carbon Diffusion Barriers for Uniform, High Quality Graphene Growth from Solid Sources, 報告者 : Robert Weatherup et al. (ケンブリッジ大)

ホフマン(ケンブリッジ大)グループでは触媒合成型CVDグラフェン合成が、将来的には大面積化、安価になるとして研究を進めている。最近ではフィリップス社がCVDグラフェンを用いて、ITOの電子密度と遜色ないOLEDへの応用例を示している。CVDグラフェン合成での重要な点は、層数制御、ドメインの大きさ制御、欠陥制御の3点だが、工業的側面からは安全かつ簡便なプロセスで安い固体カーボン源を用いて作られることが好ましい。そこで今回、in-situ XPSなどを駆使して先に合成メカニズムを解明し、その後合成温度を低く600°C未満(従来は900°C以上が必要とされていた)とし、また固体炭素源での単層グラフェン合成(従来、多層化するとされていた)に挑戦し、低温での単層グラフェン合成に成功した。

- ・Niの方がCuに対してモデル化合物として適している(理由;Ni結晶面にグラフェンが綺麗に並んで、600°C、アセチレンで合成可能。一方銅は1000°C、メタン使いでドメインや境界面を形成してしまう)。ただしNiはカーバイド化するのでカーバイドからのグラフェン形成を知る必要有。
- ・STM、SEM、XPS/XRDの4つの分析手法をサイズ違いと表面、バルクの違いで用いた。
- ・Ni[111]面で、500~600°C合成では合成中にNi111面に対してNi₂Cが先にでき、その後グラフェン層として押し広げる様子を確認。等温+precipitation合成。一方400~500°Cの低温合成ではエピタキシャルな等温的な合成のみ。合成温度の違いで合成メカニズムが異なる。
- ・層数制御: Niの厚さ550nmなら数層グラフェンだが、25,500ミクロンでは、単層グラフェンとなる(アセチレン15mbar、600°Cの場合)。

- ・ドメイン大きさ制御：Au/Ni の合金では、Au 上で C の表面エネルギーが不安定となり核形成しない。そこで Au の割合を増やした合金とすることでドメインの大きさを制御できた(ドメイン大へ)。
- ・欠陥制御：固体(アモルファス)カーボン源を Ni の下に置いて 300~600°C となして、カーボンがニッケル層を通過拡散して、ニッケル表面に数層グラフェンを形成するがカーボンとニッケル間に 2nm のアルミナ層をいれると、欠陥のない 1 層グラフェンのみできる。拡散速度を制御した。
- ・実用化への道；in-situ での合成メカニズム解明、成長プロセスの制御、直接遣う基板へのグラフェン合成または直接転写の三点。

【その他】

タイトル：Energy Applications of Vertically-Oriented Graphene Nanosheets, 報告者：Zheng Bo et al. (Zhejiang University；中国)

<概要>垂直配向グラフェン(グラフェンナノウォールと称することもある)を用いた応用研究。薄いグラフェンが互いに積層せず直立することで、高い比表面積やエッジ部の特性を有効活用できるとしている。

- ・スーパーキャパシタとしての応用を目指す。面内での導電性が面に垂直な方向より高く、集電板に接しているので、電荷を集める上で効率がよいと推測。
- ・マイクロ波プラズマやDCプラズマ使いで作られ、グラフェンのエッジ構造や厚みなどを制御可能。集電板との内部抵抗は $0.93 \Omega/\text{sq}$ 。
- ・112.6 kW/kg のパワーデンシティ、キャパシタンスは 130F/g、電流密度は 600A/g と高性能であった。

海外出張 5

出張目的：グラフェンのドーピングに関する発表および情報収集

参加会議：NanoPT2014

日程：2014.02.11~2014.02.16

場所：ポルトガル ポルト

成果：

NanoPT2014 に出席し、以下の点について情報収集をおこなった。

ポルトガルは近年、イベリア半島域でのナノ材料研究を加速しており、ポルトガルとスペインが共同で I N L (International Iberian Nanotechnology laboratory) を立ち上げている。今回は I N L からの研究報告も多くあった。スペインは、酸化グラフェンなどの研究が盛んであることも有名である。

Frank Koppers (ICFO, Spain) は、近年開発した近赤外から赤外域にかけてのグラフェンを用いた光変換素子について紹介した。

Jean-Christophe Châlier (UCL, Belgium) は、グラフェンの格子内に窒素をドーピングし、FET を作製している。 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 比が高いことが特徴である。ドーピングの手法は、アンモニアプラズマ。

Javier Molina (Universitat Politècnica de Valencia, Spain) は、酸化グラフェンを亜ジチオン酸ナ

トリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) で還元した還元グラフェン (rGO) をポリエステルフィルムに塗布した。抵抗は $10^{11}\Omega$ あったものが還元により $10^4\Omega$ 程度に減少した。3層重ねたものは 23Ω である。

Sung Jin An (Kumoh National Institute of Technology, Korea) は、ZnO に rGO を交ぜた分散液をエアロゾル法で堆積させ、ZnO/rGO のコンポジット膜を作製した。透過率は 80% 以上。ZnO のみの膜と比べて、コンポジット膜のシート抵抗は 2桁以上改善され、光ルミネッセンスは 3倍になった。膜中では約 50nm の ZnO 微粒子のまわりに 4nm 程度の厚さの rGO が堆積しているのが TEM から分かった。

以上、グラフェンに関する講演からいくつか選んで記載したが、やはり酸化グラフェンに関する発表が多い印象を受けた。

海外出張 6

出張目的：グラフェンの国際会議での成果発表及び CVD グラフェンに関する情報収集

参加会議：Graphene Week 2014

日程：2014. 06. 22~2014. 06. 29

場所：スウェーデン ヨーテボリ

成果：

Graphene Week 2014 において、これまでのグラフェンのドーピングに関する研究成果の一部を発表した。また、関連する講演について聴講し、プラズマ処理グラフェンの合成・転写・応用についての情報収集を行った。

我々はプラズマ処理で成膜した数層グラフェンを塩化金でドーピングし、低抵抗化と環境安定性について発表した。参加者とのディスカッションの中で、塩化金ドーピングの欠点として湿気が原因とする変色とドーパントの価格の高さとの点で一致した。余分なドーパント(我々の 10 の濃度)をスピコートで十分に除去すれば、変色は抑えられると話していた。

ソウル大の Hon 教授による招待講演があった。熱 CVD をラピッド熱 CVD (ランプ加熱) にして、成膜時間を 40 分程度に短縮していた。また、成膜温度は 970°C 、ドーピング無しで 220Ω 、グラフェンの透過率 97.5% を達成していた。これを用いたサムソン製携帯のビデオデモがあった。動作は、ITO 携帯と変わらない印象を受けた。

全体的な印象として、ヨーロッパのグラフェンプロジェクト (Graphene Flagship) に参加している大学・企業・公設機関による発表がほとんどであった。相互の連携が取れており、大学などによる基礎研究から、それを用いたデバイス作製や評価を企業が行うなど、一貫した研究が多くあり驚かされた。

結び

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。

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

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 150Ω 以下、5mm 角で透過率 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。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. 4. 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、2.1μm)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 2×2cm²以上を達成した。また 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。

2. 4. 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。

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

2.4.4.1 大面積結晶グラフェンの成膜技術の研究開発

2.4.4.1-1 グラフェン用 Cu 基板の平坦化の研究（中部大学）

大面積のグラフェン結晶を作成するためには、触媒基板となる Cu の平坦化が重要である。一般に、単原子・分子イオンによるスパッタでは、入射イオンが基板原子をたたき出すと同時に、イオンが基板原子と縦続衝突を繰り返しながら基板に深く侵入し、内部に多くの欠陥を生じさせる。一方、クラスターイオンの場合は、1原子あたりのエネルギーが低いため、基板への進入が浅く、効率的に表面近傍の基板原子をたたき出す。また、クラスターイオンの衝突は多体衝突プロセスとなり、ラテラルスパッタリングと呼ばれる水平方向に離脱する原子によって基板表面の突起部分の選択的な加工が行なわれ、平坦化が進行する。

ガスクラスターイオンビーム（gas cluster ion beam : GCIB）加工により、Cu 基板の平坦化を行った。本研究項目では、グラフェン用 Cu 基板がどこまで平坦化できるかを明らかにすることを課題として、共同研究先の株式会社不二越の GCIB 技術を活用し、グラフェン用 Cu 基板表面を平坦化して、ドメインサイズの拡大をはかった。

成果として、Cu 基板の GCIB 加工により、Cu 表面の 500nm 以上の凸凹から 50nm 以下の平坦化が可能になった。また、800°Cでのアニールを施すことにより、さらに平坦化できることが判明した。

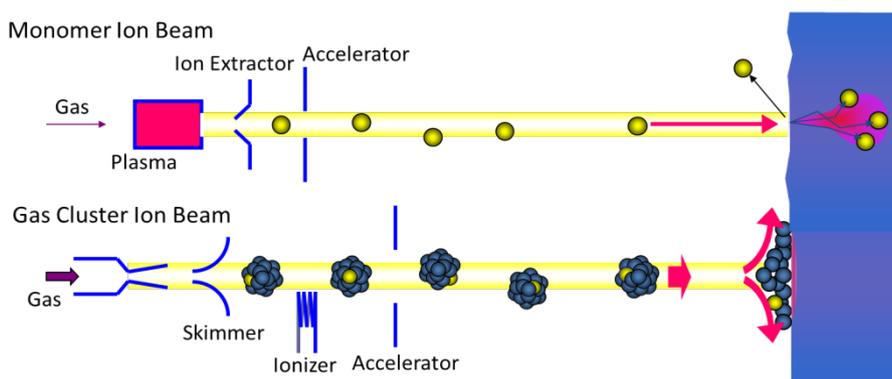
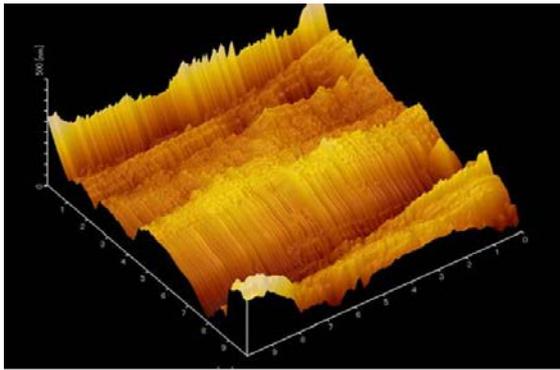
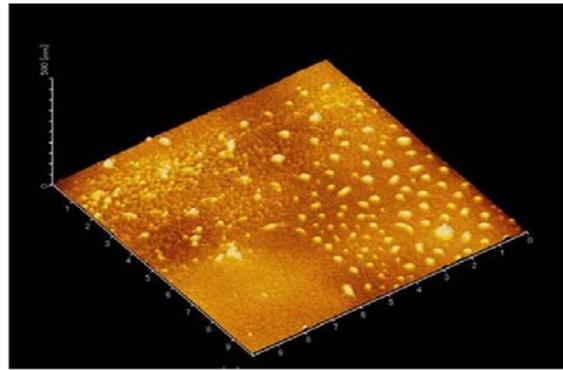


図 2.4.4-1 ガスクラスターイオンビーム (GCIB) による基板表面平坦化

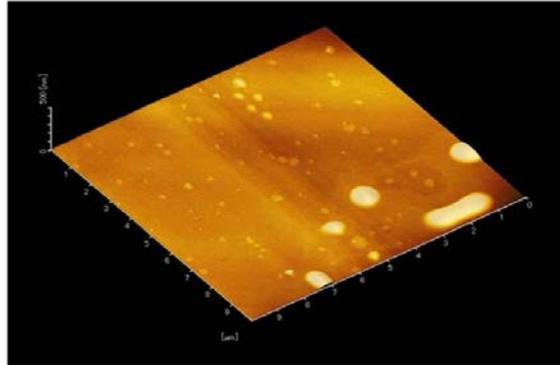
- ガスクラスター：気体原子が数千個凝集してできた塊
- モノマー（単原子）イオンビームと比較して下記の特徴がある
 - 低エネルギー照射効果で基材へのダメージが小さい
 - ラテラルスパッタリング効果で超平坦化が可能



GCIB加工無し



アニール4時間 and GCIB加工



アニール8時間 and GCIB加工

図 2. 4. 4-2 GCIB 表面処理による銅基板の平坦化とそのアニール時間による変化

2. 4. 4. 1-2 グラフェンのドメインサイズの拡大化の研究（中部大学、名古屋工業大学）

グラフェン結晶は、キャリアの高い移動度が期待されていながら、大量生産に適した CVD 成長においては、ドメインサイズが小さいために、キャリアのドメイン境界でのグレインによる散乱により、低い移動度しか得られていない。高い移動度を得るためには、ドメインサイズの大きいグラフェン結晶を成膜する必要がある。これまで、ドメインサイズの拡大は、触媒金属の選択や CVD の成膜条件（ガス圧力、流量、温度等）の改善によって行ってきたが、小さなサイズのドメインのグラフェンを得られたに過ぎない。結晶ドメインの大面积化を開発するために既存のマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いてレーザー光を Cu 基板に照射し、レーザー光の強度や波長等の照射条件を最適化してグラフェン単結晶成長機構を究明しながら、ドメインサイズの拡大への方策と課題を明らかにした。

成果として、Cu 基板の平坦化と 800°C のアニールにより、ショウノウを原料としたマイクロ波表面波プラズマ CVD で約 150 μm の大きな単結晶グラフェンの成長ができた。

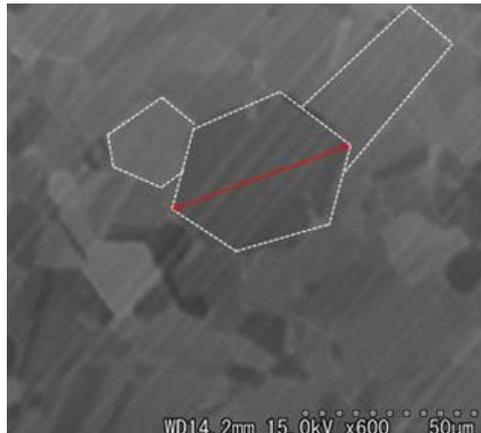


図 2.4.4-3 Cu 表面平坦化によるグラフェンのドメインの拡大

2.4.4.1-3 グラフェン単結晶成膜装置の開発（神港精機株式会社、中部大学）

2.4.4.1-3-1 平成 24 年度実施内容

(1) 装置仕様の検討

平成 25 年度に製作する装置の仕様を行った。主な機能として、下記が挙げられる。これらの仕様を満たす装置の設計を進めた。

- ・レーザー光導入
- ・パルス対応マイクロ波表面波プラズマ（ホロー型石英使用）
- ・プラズマ源からの距離を可変出来るヒーターステージ
（ $\phi 4$ inch 対応、Max900°C、冷却機構付）
- ・シヨウノウガスの供給
- ・シヨウノウ以外に 11 種のガスの供給

(2) レーザー光導入

出来る限り高角で導入したいとの要望であるが、処理ステージの上部にはプラズマ源であるマイクロ波表面波プラズマヘッド（以下 SWP ヘッド）がある。そこで、プラズマ源のサイズを出来る限り小型化し、プラズマ源の近くから高角にレーザーを導入できるように、SWP ヘッドの構造変更を検討した。

図 2.4.4-4 にヘッドを含む処理室の構造を示す。

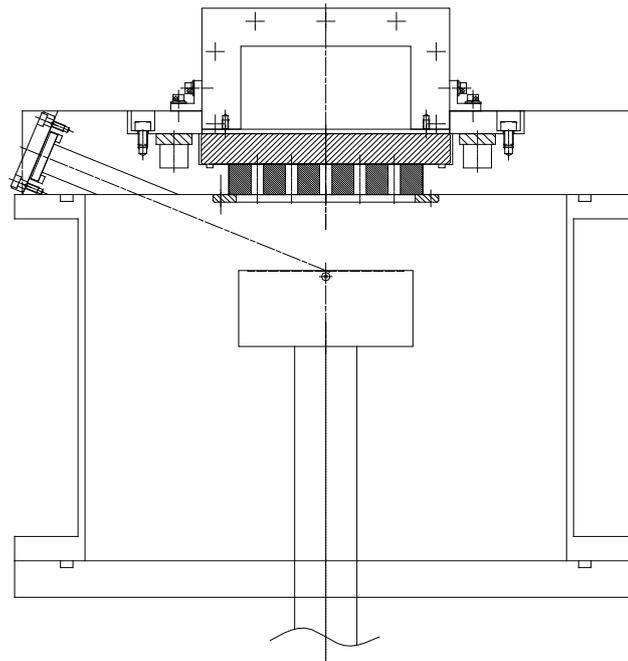


図 2.4.4-4 処理室の構造

(3) ショウノウ供給器の設計

ショウノウを供給する方法として、大きく分けて2種類の方法を検討した。

一つは、溶媒にアルコールを用いた液体をベーパーライザーによって気化させて供給する方法である。比較的濃度管理もし易いが、溶媒、キャリアガスが必須であり、ショウノウガスの濃度を高める必要がある場合、限界が生じる。

もう一つは、ショウノウを加熱・昇華させて、そのガスを供給する方法である。ガス流量を増やす場合に配管等の加熱の温度帯が高くなるが、100%のショウノウガスを供給することが可能である。

本研究開発では後者を採用し、100%ショウノウガスを供給出来るシステムを開発することとした。図2.4.4-5にショウノウ供給器の系統図を示す。ショウノウチャンバー全体を加熱し、昇華させる。ショウノウチャンバーのパーズ、および、100%ガスの供給が困難な場合の対策として、キャリアガス供給ラインも準備する。キャリアガスはチャンバーの出来るだけ下部から導入して、チャンバー内の気体を攪拌できるように考慮した。ショウノウの供給量を管理するため、ショウノウチャンバーの圧力を測定し、ニードルバルブによって調整を行う。流量はマスフローコントローラーで管理する。処理室を介さずに排気系へガスを流す為のバイパスラインを有し、ガス供給が安定してから処理室へ切り替えて供給できる。処理室導入前に他の処理ガスと混合できるようにする。

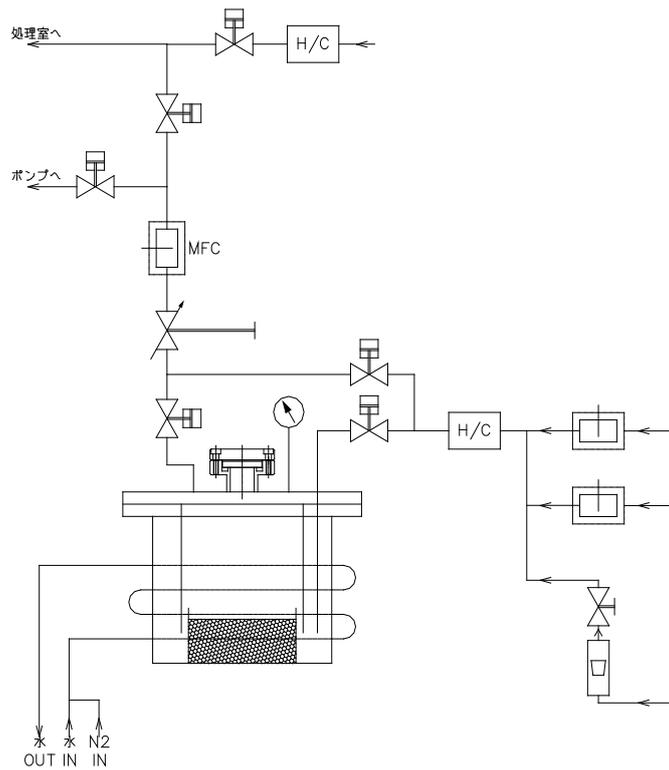


図 2.4.4-5 ショウノウ供給器系統図

2.4.4.1-3-2 平成 25 年度実施内容

(1) 詳細設計

平成 24 年度に決定した仕様、概要設計を元に、詳細設計を進めた。

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 $\Phi 300\text{mm}$ であったところを $\Phi 125\text{mm}$ 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。

図 2.4.4-6 に、ショウノウチャンバー組図を示す。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から導入し、チャンバー内のガスが攪拌されるように考慮した。チャンバー全体の加熱は、チャンバー形状に合わせて作製したジャケットヒーターを使用した。処理室までの配管およびバルブ等の加熱はマイクロヒーターを使用し、アルミ箔、シリコーンスポンジで断熱した。それぞれ最高温度を 200°C とした。

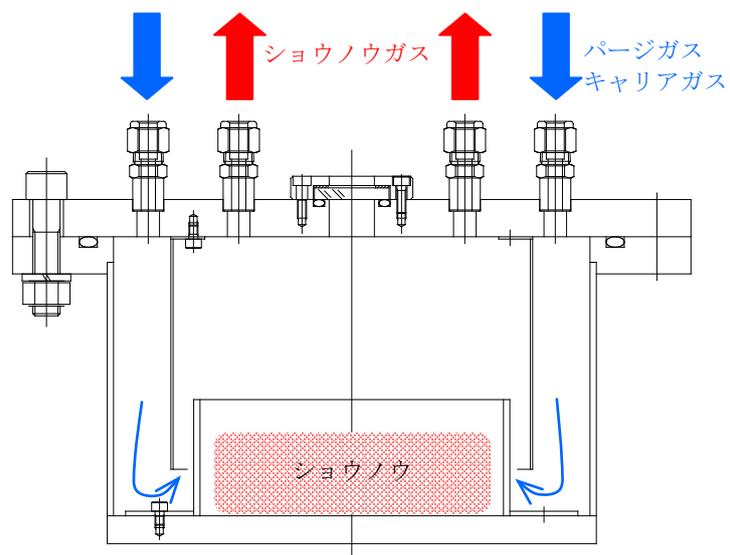


図 2.4.4-6 ショウノウチャンバー組図

(2) 装置設置

装置本体を8月初、シヨウノウ供給器を10月初に、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。図 2.4.4-7 に設置状況、図 2.4.4-8 に配置図を示す。



図 2.4.4-7 装置設置状況

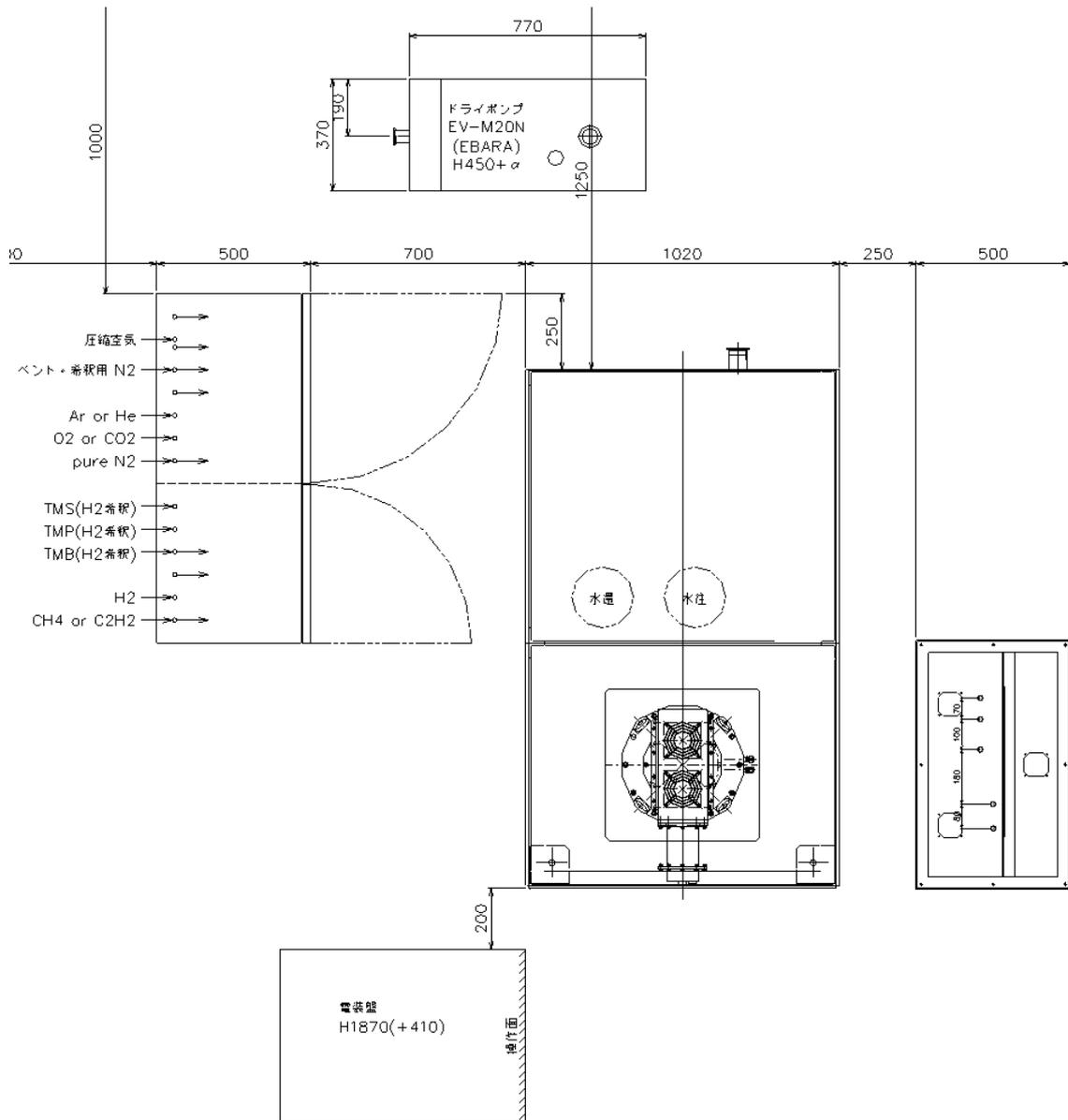


図 2.4.4-8 装置配置図

図 2.4.4-9 に処理室周辺の写真を示す。ヒータステージが処理室下部のベース板と一体になっており、下降させてサンプル設置を行う。図は、ベース板を下降させた状態である。ステージの高さ方向の位置は、タッチパネル上から調整が出来る。ヒータステージは、Φ4inch に対応しており、最高温度は 900℃である。



図 2. 4. 4-9 処理室

図 2. 4. 4-10 にステージガス冷却部の写真を示す。この機構は、サンプル取り出しの際のベントガスを利用して、ステージの冷却速度を速めることを目的としている。真空中では 15min. で 690℃から 500℃程度まで下がるところを、N₂を 2L/min. 流すことで、435℃まで下げることが出来た。

図 2. 4. 4-11 にガス混合部の写真を示す。ショウノウガスラインは最高 200℃まで加熱が可能である。ショウノウの凝縮を防ぐため、その他のガスは事前に混合した後に熱交換器にて加熱してからショウノウと混合するようにした。熱交換機の加熱温度はガスラインと同じ最高 200℃とした。



図 2. 4. 4-10 ステージガス

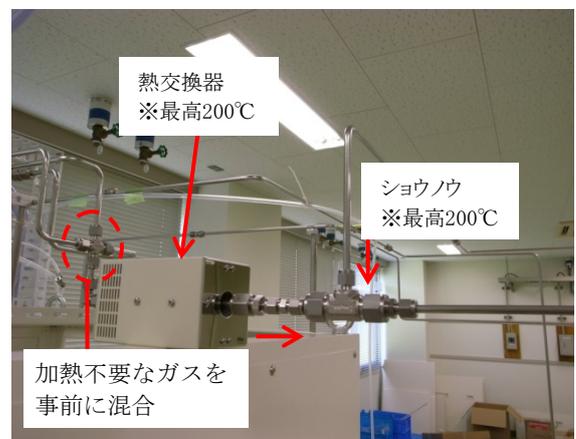


図 2. 4. 4-11 ガス混合部

(3) グラフェン生成の確認

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が生成しているかの確認を行った(図 2.4.4-12)。本装置を用いての高品質なグラフェンの作製については中部大学が担当した。詳細は、研究開発項目3で記述される。

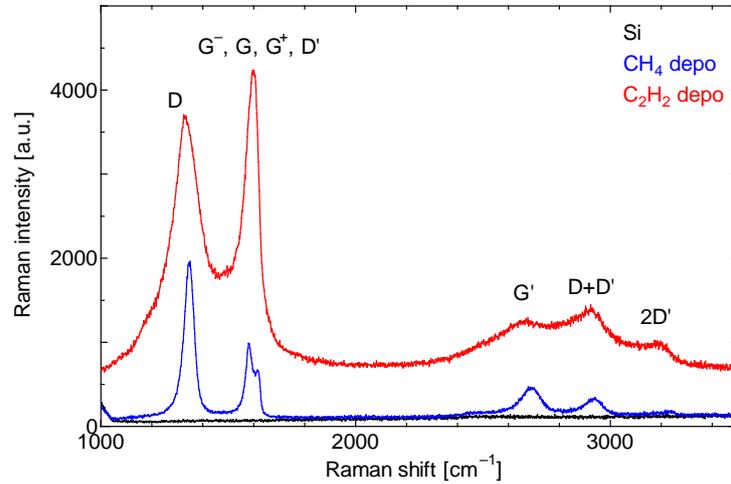


図 2.4.4-12 ラマンスペクトル

2.4.4.2 グラフェン結晶の分析・物性評価と構造評価

2.4.4.2-1 グラフェンの欠陥と結晶性の評価（名古屋工業大学、中部大学）

ショウノウを用いたグラフェンの合成の初段階として、図 2.4.4-13 のような熱 CVD を用いた。

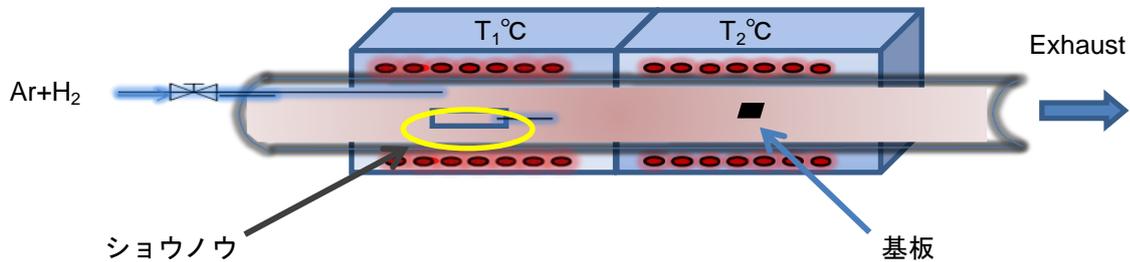


図 2.4.4-13 ショウノウを原料に用いた熱 CVD 装置

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。グラフェン層数に関しては 2700cm^{-1} 付近に現れる 2Dバンドの半値幅を指標に、また結晶性に関しては 1580cm^{-1} 付近に現れるGバンドと 1350cm^{-1} 付近のDバンドの強度比、及びGバンドと 2Dバンドの強度比 (I_G/I_{2D}) により評価した。本実験ではさらにこれらの面内分布を明らかにすることを目的に、ラマンマッピング測定を行った。図 14(a) に作製したグラフェン試料の 2Dバンド半値幅のラマンマッピングを示す。半値幅は $35\sim 50\text{cm}^{-1}$ で分布しており、単層と考えられる領域や数層と思われる領域が面内で混在しているが、主に数層と思われる領域が広がっていることがわかる。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。また図 2.4.4-14(b) に示す通り、グラフェン試料のSEM観察を実施し、良好な表面モフォロジーが得られていることを確認した。また、図 2.4.4-15 にGバンドと 2Dバンドのピーク比 (I_G/I_{2D}) のラマンマッピングを示すが、良好なグラフェンが形成されていることがわかる。

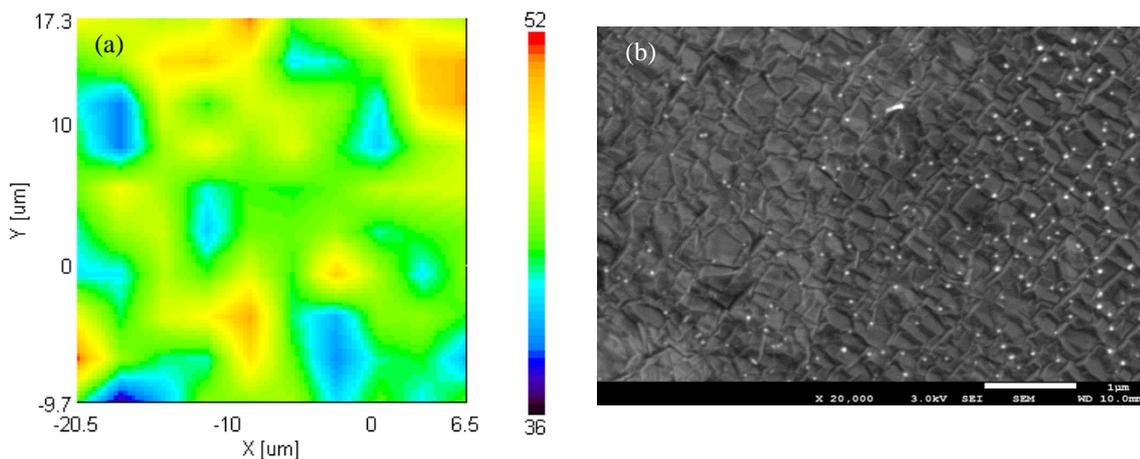


図 2.4.4-14 ショウノウを原料に用いた熱 CVD で合成したグラフェンの(a)ラマンマッピング (2D ピーク半値幅) (b)SEM 像

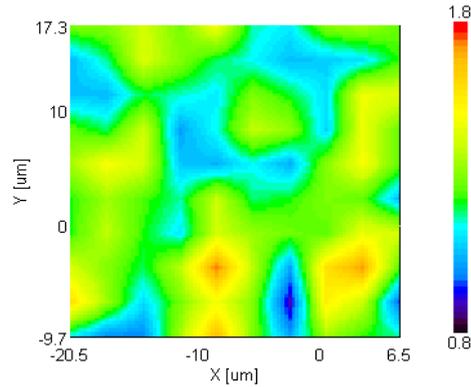


図 2.4.4-15 ショウノウを原料に用いたグラフェンのラマンマッピング (I_G/I_{2D})

比較のために、アルコール、モノエタノールアミンを原料に用いた熱CVDにより作製したグラフェン試料の評価を行った。図 2.4.4-16 に合成温度 900°C の試料におけるラマンマッピング (I_G/I_{2D}) の合成時間依存性を示す。合成時間を長くするに従い、Gバンド強度に対する 2Dバンド強度が大きくなり、質が高くかつ層数の少ないグラフェンが面内により均一に合成されることが確認できる。

またアルコール原料で合成したグラフェン試料のラマンマッピングと光学顕微鏡像の比較を行った。Ni 箔上に合成温度 1000°C 、原料供給時間を 5 分、エタノール濃度を 0.7% とし、また原料供給後の試料冷却速度を $3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ から $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ と変化させ比較を行った。その結果、冷却速度が速い場合はほぼ全面にグラフェンが合成されているが、冷却速度を遅くした場合はグラフェンが全く形成されない領域が増えることが明らかになった。

モノエタノールアミンを原料に用いて窒素をドーピングしたグラフェン試料の作製と評価を行った。合成温度を 1000°C ~ 1100°C としラマンマッピングにより評価を行った。図 2.4.4-17 にそれぞれの温度のラマンマッピング、またマッピング中の 2 点のラマンスペクトルを示す。合成温度を高くするに従い面内に層数の少ないグラフェンの占める割合が向上し、またグラフェンの質も向上することが明らかになった。

図 2.4.4-18 に 1100°C で 7 分間の合成を行った試料の TEM 像を示す。ラマンマッピングからも面内の層数分布が確認されたが、TEM においても単層から複数層のグラフェンが合成されていることが確認された。またモノエタノールアミンは窒素も含む原料であるため、窒素が導入されたグラフェンの合成が期待される。また、ショウノウにモノエタノールアミンを添加することでも窒素ドーピンググラフェンの可能性がある。 1100°C で合成されたグラフェン試料を XPS 測定により評価した結果、12 分間で合成した試料では、2.9at% 窒素が導入することに成功した。

ショウノウによりグラフェンを合成することにより、グラフェン骨格に酸素が取り込まれる可能性が考えられる。そこでショウノウにより合成したグラフェン試料とアルコール原料で合成したグラフェン試料の FTIR 測定を行うことにより、酸素の導入の有無を比較した。結果としては、得られた FTIR スペクトルには大きな差はみられなかった。

以上、ショウノウ以外の炭素源を用いたグラフェン試料の評価を行ったが、得られるグラフェンは合成温度、流量などのパラメータにも大きく依存することもあり、現状ではショウノウとの大きな差は確認できていない。

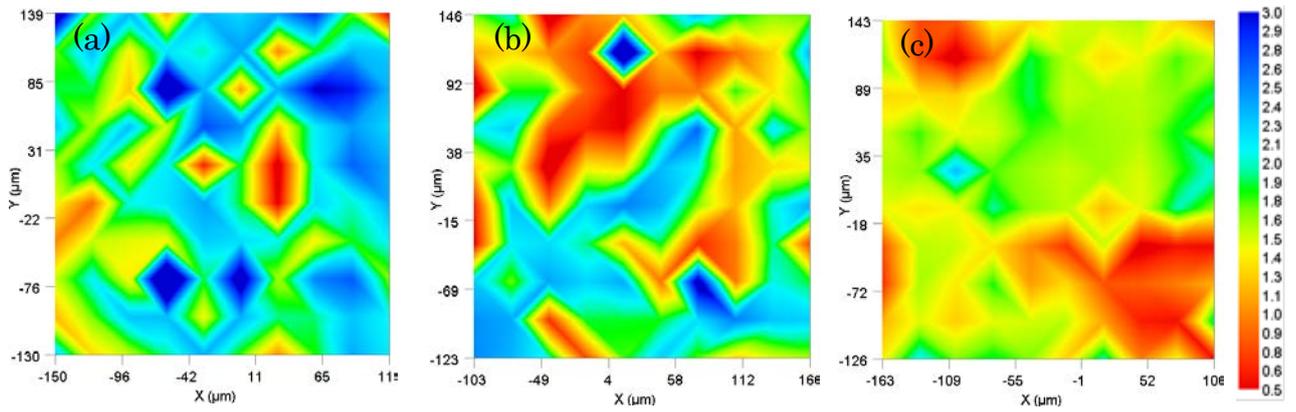


図 2. 4. 4-16 アルコール原料で作製した試料のラマンマッピング合成時間依存性

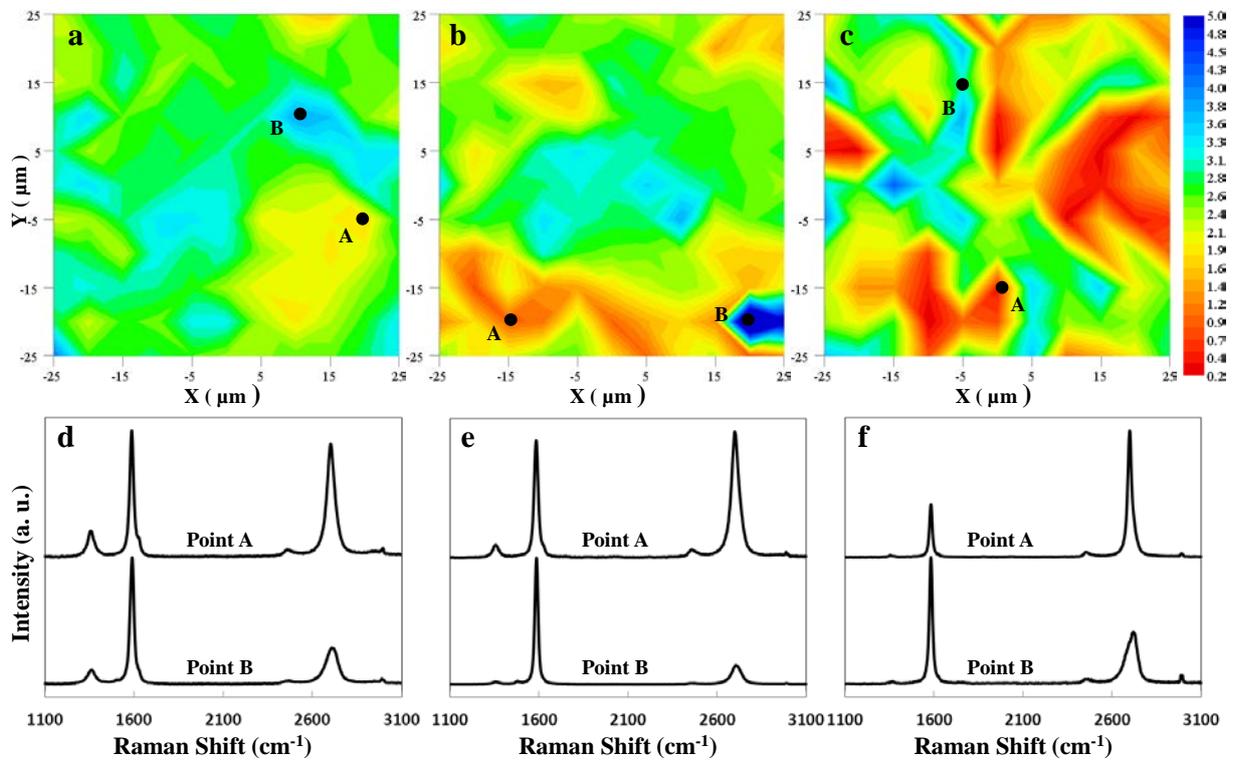


図 2. 4. 4-17 モノエタノールアミンで合成したグラフェン試料のラマンマッピングとラマンスペクトル (a), (d) 1000°C (b), (e) 1050°C (c), (f) 1100°C

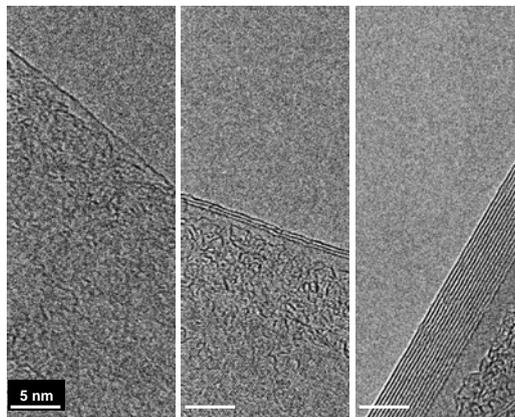


図 2. 4. 4-18 モノエタノールアミンで合成したグラフェン試料の TEM 像

2.4.4.4-2 グラフェンの構造評価（名古屋工業大学）

合成条件、銅箔の配置、水素添加量等のパラメータを改善することにより、平成24年度は図2.4.4-19のような六角形の形をした10 μm 程度の単結晶グラフェンを合成することに成功した。

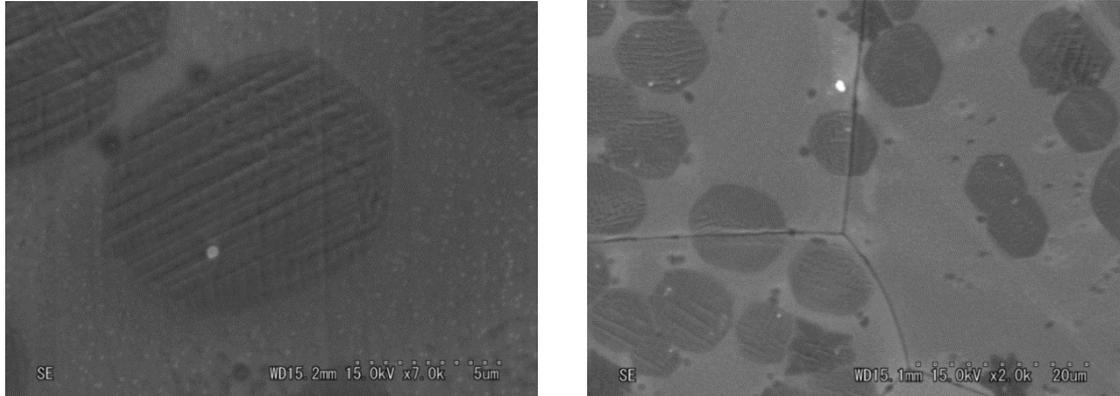


図 2.4.4-19 ショウノウから合成した単結晶グラフェンのSEM像

図2.4.4-20は単結晶グラフェンのラマンマッピングであるが、一つのドメイン内ではラマンスペクトルの I_D/I_G 比と I_G/I_{2D} 比は非常に均一であることがわかる。また、図2.4.4-21のSEM像から、単結晶グラフェンは銅の粒界上にも形成されており、グラフェンが横方向に成長していったことを示唆している。この単結晶グラフェンは図2.4.4-19の様に、ほとんどが単層であることが観測された。

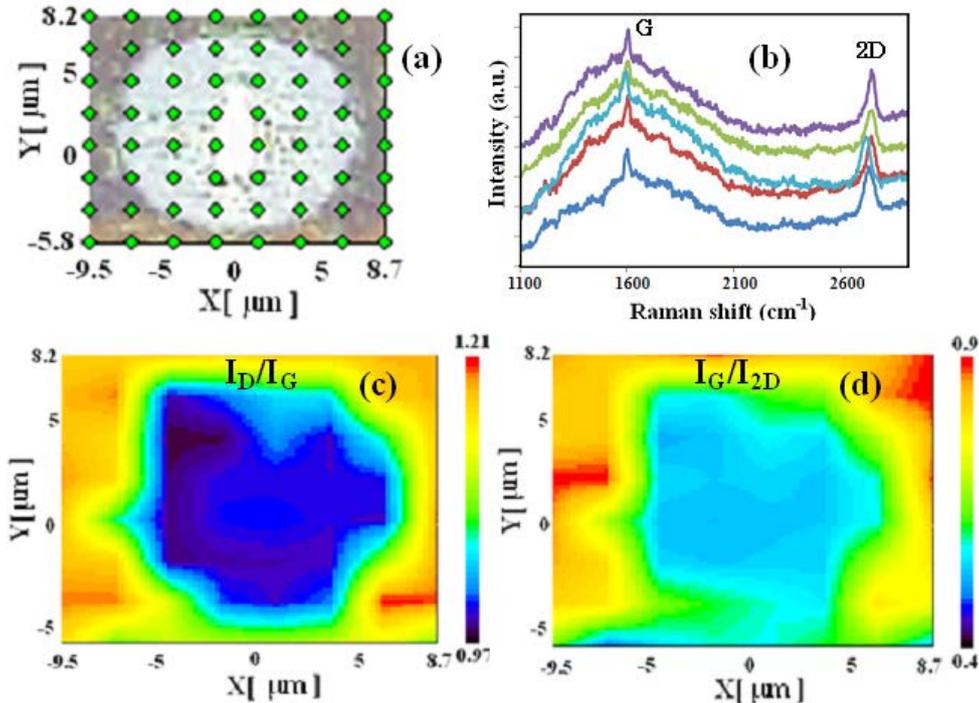


図 2.4.4-20 ショウノウから合成した単結晶グラフェンのラマンマッピング

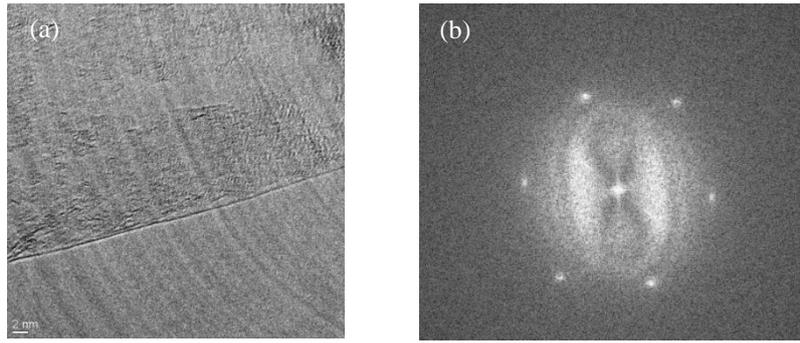


図 2. 4. 4-21 単結晶グラフェンの透過電子顕微鏡写真

平成 25 年度は、合成プロセスを最適化することにより、更なる大きな単結晶グラフェンの成長を目指した。アルゴン (Ar) と水素ガス (H₂) との混合ガスをそれぞれ 98sccm、2.5sccm とし、大気圧下で、シヨウノウをゆっくり蒸発させて 60 分間の成長を行うことにより、シヨウノウから Cu 箔上にサイズが 80 μ m の大きい単結晶グラフェンを作製することに成功した。図 2. 4. 4-22 はその光学顕微鏡の像とラマン散乱スペクトルである。単結晶グラフェンのラマンマッピングから、一つのドメイン内ではラマンスペクトルの I_D/I_G 比と I_G/I_{2D} 比は非常に均一であることがわかった。

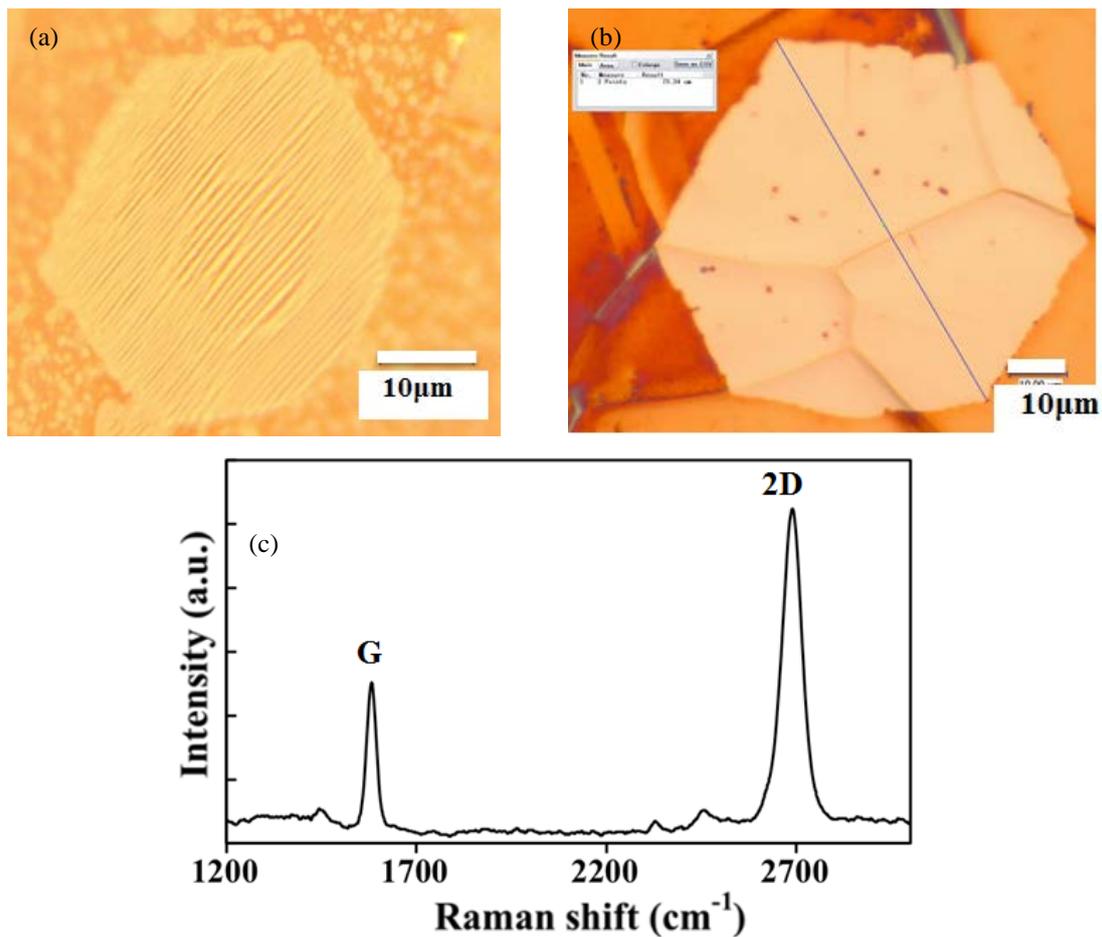
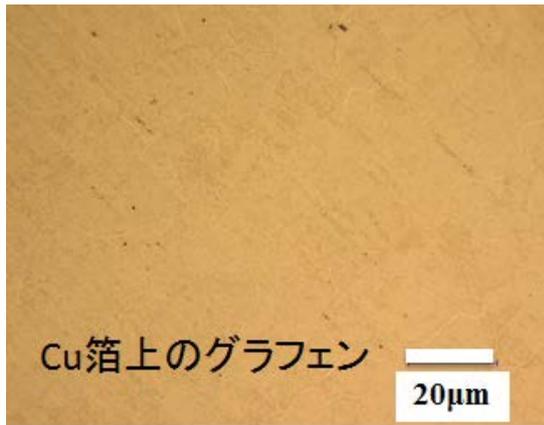
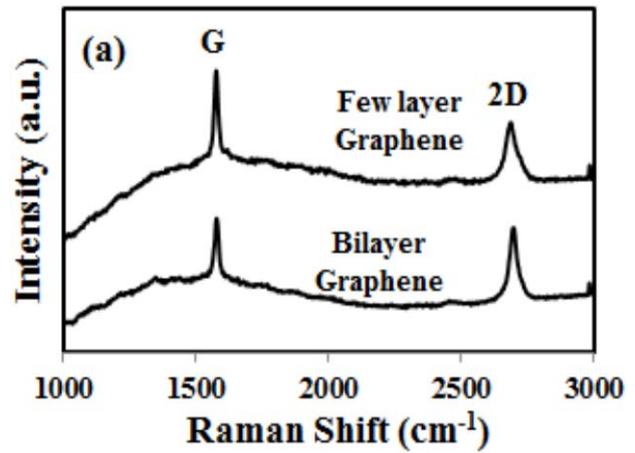


図 2. 4. 4-22 シヨウノウから合成した更に大きな単結晶グラフェン (80 μ m) の光学顕微鏡像とラマン散乱スペクトル



(a)



(b)

図 2. 4. 4-23 Cu 箔上にシウノウから合成した連続グラフェン膜の光学顕微鏡像 (a) とラマンスペクトル (b)

また、図 2. 4. 4-23 に示すように、このような方法により、Cu 箔上に連続グラフェン膜の合成も可能であった。Cu 箔の表面上にグラフェン結晶が核成長し、さらに結晶が成長し、結晶と結晶が接続し、連続的なグラフェン膜になることを明らかになった。

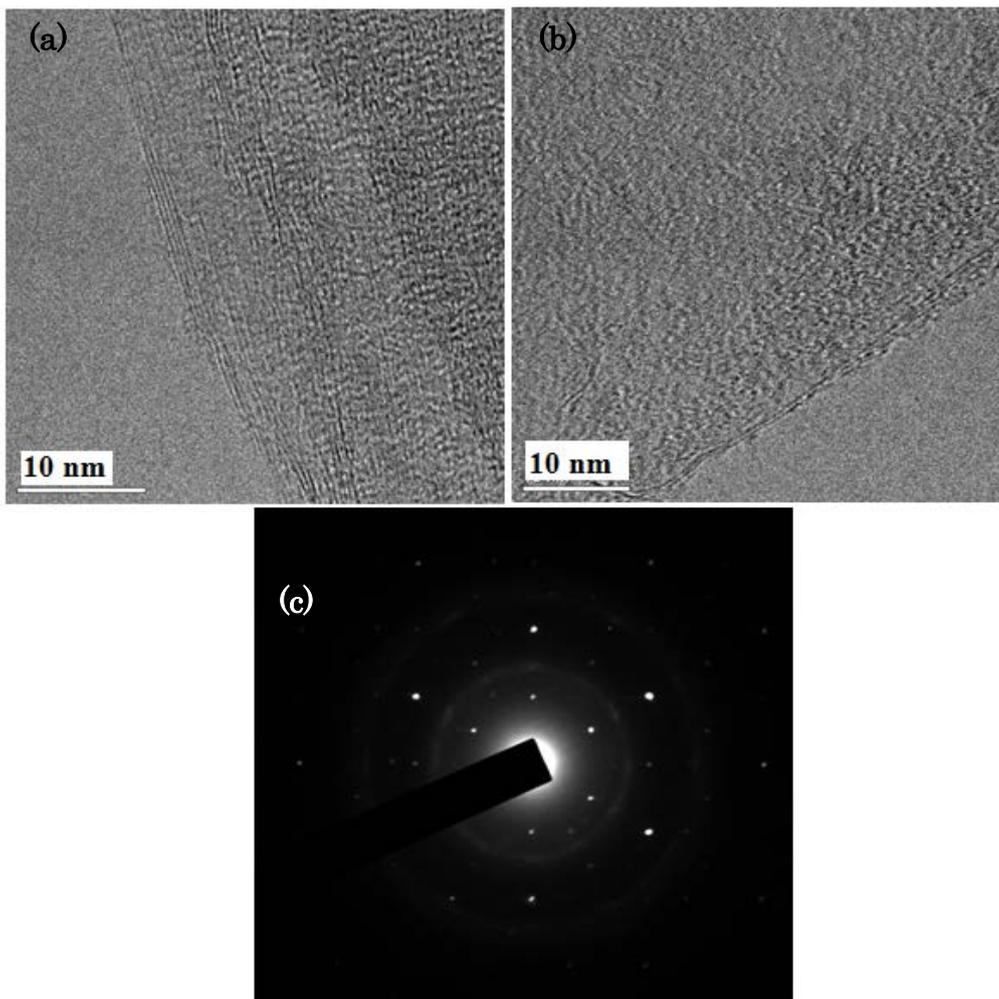


図 2. 4. 4-24 中部大学で作製したグラフェン膜の TEM 測定による評価

図 2. 4. 4-24 に示すように、プラズマ CVD により中部大学で作製したグラフェン膜の TEM 測定を行った。低温で合成したグラフェン膜に単層から数層の領域が存在することが明らかになった。数層のグラフェンが含まれており、透過率が 90% ぐらいであることの説明できる。また、結晶性にばらつきがあり、図 2. 4. 4-24 (c) に示したように、高品質のグラフェン層が確認できた。

2.4.4.3 グラフェン透明導電膜の転写

2.4.4.3-1 グラフェンの導電性評価（名古屋工業大学、中部大学）

(1) 熱CVDによるグラフェン

ショウノウとアルコールを原料により熱CVDで合成したグラフェン膜をシリコンゴム上に転写し、グラフェン膜の評価を行った。グラフェン試料を希釈した硝酸に24時間浸漬させることにより金属基板をエッチングし、シリコンゴム上へグラフェン膜の転写を行った。銅箔上にアルコールを原料として合成したグラフェンをガラス上に転写し、シート抵抗は $2.5\text{k}\Omega/\text{sq}$ 程度であることを確認した。また、ショウノウを原料と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85%であった。ここで得られた透過率の値は、転写を行ったグラフェン試料が単層、多層が面内で混在しているものであるため平均的な特性が得られたものと考えられる。

平成25年度に開発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 $520\Omega/\text{sq}$ 程度であることを確認した。また、ショウノウを原料とした転写したグラフェン膜の光透過率は、図2.4.4-25(a)に示すように波長 550nm において約90%であった。ここで得られた透過率の値は、転写を行ったグラフェン試料が単層、数層が面内で混在しているものであるため平均的な特性が得られたものと考えられる。図2.4.4-25(b)にグラフェン膜の電流-電圧(I-V)特性を示す。I-V測定による、グラフェン膜の金属的な特性を示す。

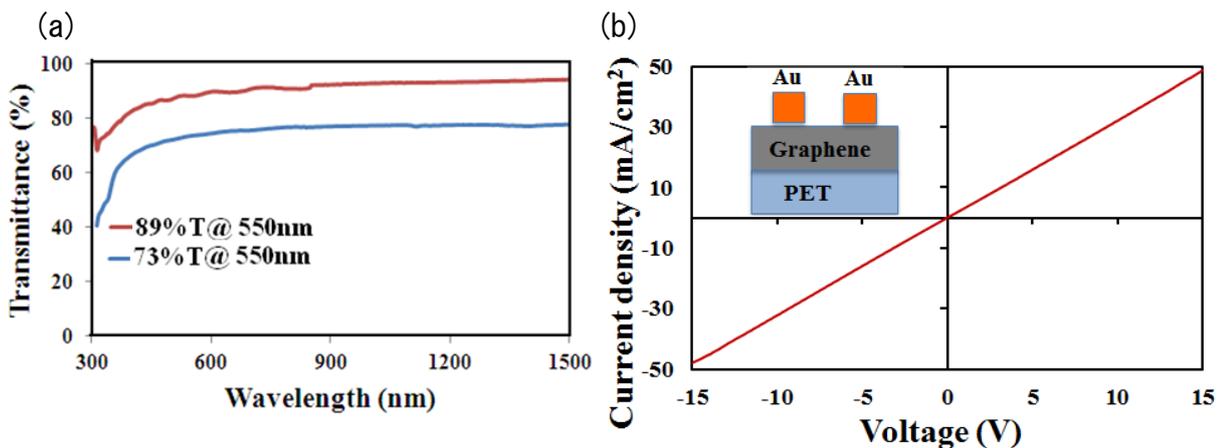


図 2.4.4-25 転写したグラフェン膜の(a)透過率、(b)I-V特性

(2) 新設のマイクロ波プラズマCVDによるグラフェン

平成25年9月なごやサイエンスパーク内研究室に設置された新設のマイクロ波励起表面波プラズマCVDによるグラフェンの導電性を調べ、プラズマの紫外線をカットすることにより12倍も大きく改善することを見出した。

そのシート抵抗と光透過率のデータは、3-3 転写グラフェンの透明導電膜の特性評価で、記述する。

(3) 新設のレーザー照射マイクロ波プラズマCVDによるグラフェン

新設のマイクロ波プラズマCVD装置レーザー照射部を設け、レーザー光によるグラフェンの膜質改善を行った。結果を以下に記述する。

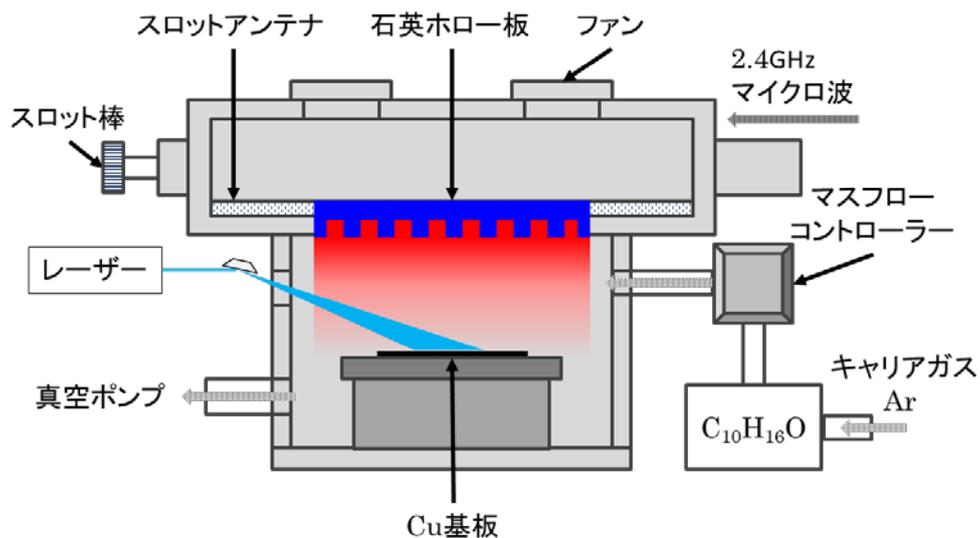
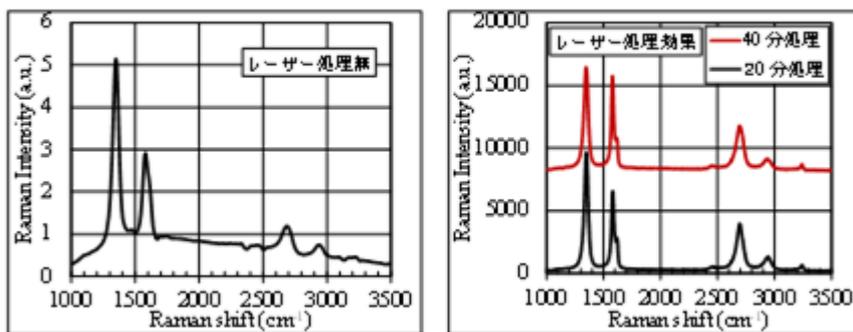


図 2. 4. 4-26 グラフェン成膜用レーザー照射マイクロ波プラズマ CVD

グラフェン成膜後
レーザー処理

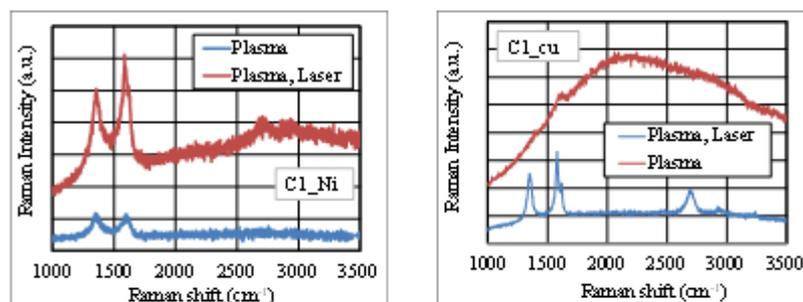


基板温度: 500°C
原料ガス: CH₄

半導体レーザー
出力: 10W
波長: 400~406nm
電流: 2.5A

図 2. 4. 4-27 グラフェン成膜後のレーザー照射効果、レーザー照射によりラマン分光の D ピーク (欠陥密度に比例) が減少し、膜質が向上

マイクロ波表面波プラズマCVDでグラフェン成膜
中レーザー照射あり無し



条件
原料ガス: camphor
基板温度: 550°C
ステージ高: 13cm

半導体レーザー
出力: 10W
波長: 400~406nm
電流: 2.5A

図 2.4.4-28 グラフェン成膜中のレーザー光照射有り、無しのラマン分光。
レーザー照射によりグラフェンが成膜し、膜質が改善

条件
装置: 4号機
原料ガス: CH₄
基板温度: 550°C
基板: 銅

半導体レーザー
出力: 10W
波長: 400~406nm
電流: 2.5A

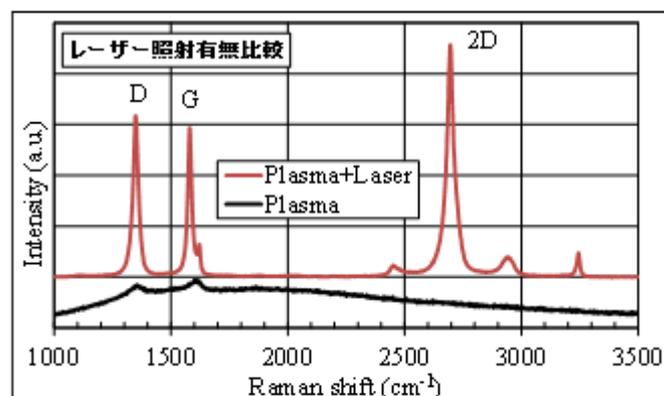
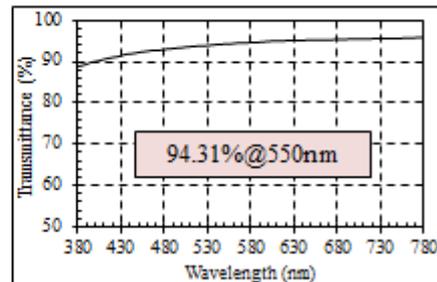
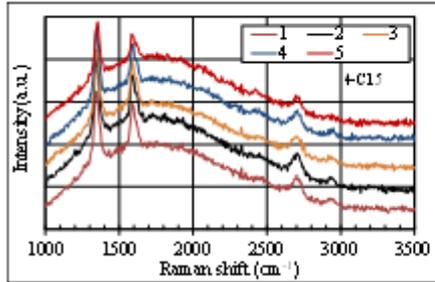


図 2.4.4-29 グラフェン成膜中のレーザー光照射有り、無しのラマン分光。
レーザー照射によりグラフェンが成膜し、膜質が改善 (原料ガス CH₄)

● 成膜中レーザー照射に関するデータ

SN	H2 (sccm)	樟腦 (sccm)	基板温度(℃)	成膜時間 (分)	MWパワー (W)	半導体レーザー 出力: 10W 波長: 400~406nm 電流: 2.5 A
4-C15	50	2	550	7	900	



ドーピング前

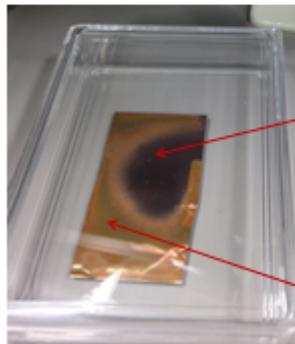
SN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
4-15	21.3	17.57	13.82	24.83	12.43	12.41	17.54	16.93	10.82	16.40

ドーピング後

SN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
4-15	3.92	3.31	3.7	4.25	3.88	3.7	3.91	4.11	5.41	4.02

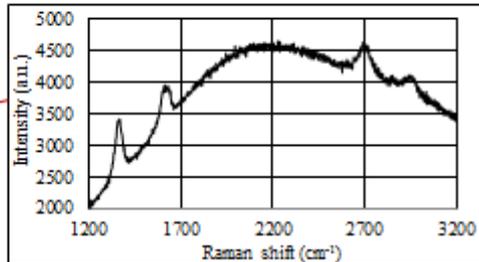
図 2.4.4-30 成膜中レーザー照射によるグラフェンのラマン分光、光透過率、ドーピング前後のシート抵抗 ($k\Omega/sq.$)

プラズマ放電中レーザー照射有無

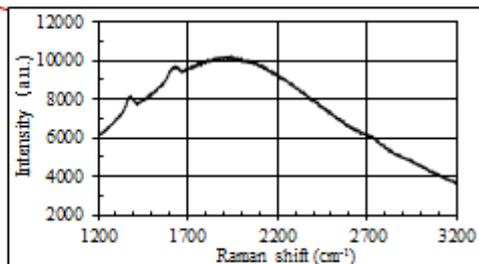


グラフェン試料;レーザー照射有(黒い所)と無。

半導体レーザー
出力: 10W
波長: 400~406nm
電流: 2.0 A



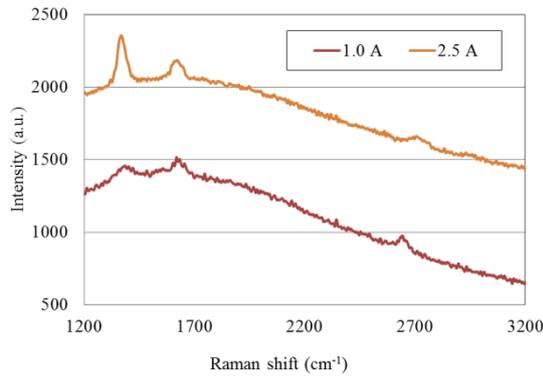
成膜中レーザー照射(黒い所)有り



成膜中レーザー照射無し

図 2.4.4-31 原料ガス無しに、プラズマ中のグラフェンにレーザー光を照射した効果。レーザー光照射によりグラフェンが成長している

レーザー照射強変化



レーザー照射(電流2.5と1.0A)中で成長したグラフェン膜のラマンスペクトル。

SN	Id/Ig
A	1.1
B	0.95

図 2. 4. 4-32 レーザー光照射強度を変えた成膜した場合のグラフェンラマンスペクトル。

考察

以上のレーザー照射効果は、GaN半導体レーザー光(波長 $0.4 \mu\text{m}$, 出力 5W)を $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ のCu基板に照射したものである。光照射パワーは $5\text{W} / 4\text{cm}^2 = 1.25\text{W}/\text{cm}^2$ であり、レーザー光によるグラフェン成膜(参考文献)されている照射光パワー密度に比して $1/10^6$ 程度の極めて弱い光による効果で、光による、触媒金属Cuのプラズモン励起による、光触媒増幅効果によると思われる。今後、この効果をさらに究明して、グラフェンの研究開発に貢献していきたいと思う。

(参考文献)

APPLIED PHYSICS LETTERS 98, 123109 (2011)

Fast growth of graphene patterns by laser direct writing

J. B. Park,¹ W. Xiong,¹ Y. Gao,¹ M. Qian,¹ Z. Q. Xie,¹ M. Mitchell,¹ Y. S. Zhou,¹ G. H. Han,² L. Jiang,³ and Y. F. Lu^{1,a)}
¹Department of Electrical Engineering, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, Nebraska 68588-0511, USA
²Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746, South Korea
³Department of Mechanical and Automation Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, People's Republic of China

(Received 26 December 2010; accepted 3 March 2011; published online 22 March 2011)

Rapid single-step fabrication of graphene patterns was developed using laser-induced chemical vapor deposition (LCVD). A laser beam irradiates a thin nickel foil in a CH_4 and H_2 environment to induce a local temperature rise, thereby allowing the direct writing of graphene patterns in precisely controlled positions at room temperature.

Laser $\lambda = 532 \text{ nm}$
 Laser power was controlled at about 5 W
 a spot diameter of $20 \mu\text{m}$ scan $50 \mu\text{m}/\text{s}$.
 on a nickel foil
 CH_4 with a supply of H_2 .

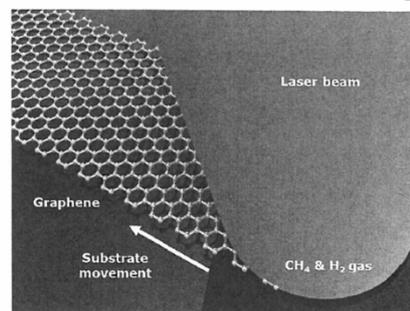


FIG. 1. (Color online) Illustration of direct writing of graphene patterns by LCVD on a nickel foil.

図 2. 4. 4-33 レーザー光照射による直接グラフェン成膜(文献)
 光照射パワー密度 $5\text{W} / (20 \mu\text{m})^2 = 1.25 \times 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$

光照射パワー密度 $5W / (20 \mu m)^2 = 1.25 \times 10^6 W/cm^2$

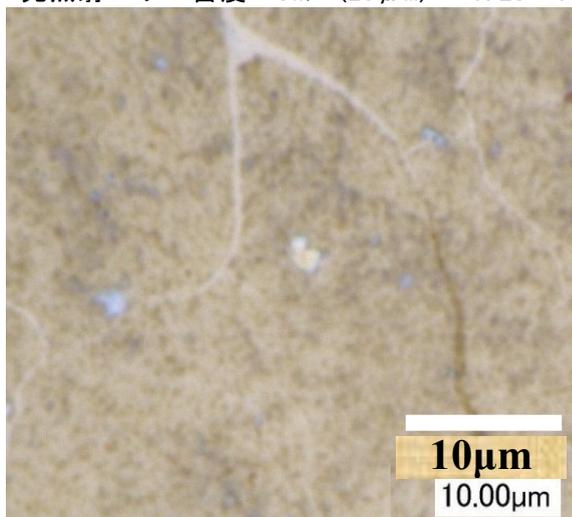


図 2. 4. 4-34 レーザー照射による直接グラフェン成膜(文献)。強いレーザー光密度の下、直径約 $15 \mu m$ のグラフェンが成長している。

2. 4. 4. 3 - 2 高効率転写技術の開発

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 (50mg/ml) にてエッチングし、PET 基板上に転写を行った。最後に、グラフェン膜を希釈した硝酸で洗浄して残留硝酸鉄を除去し、その後乾燥空気で乾燥させた。グラフェン膜に残る残留硝酸鉄や不純物の除去に、希釈した硝酸で洗浄を非常に必要である。図 2. 4. 4-35 に合成したグラフェン膜の転写プロセスを示す。

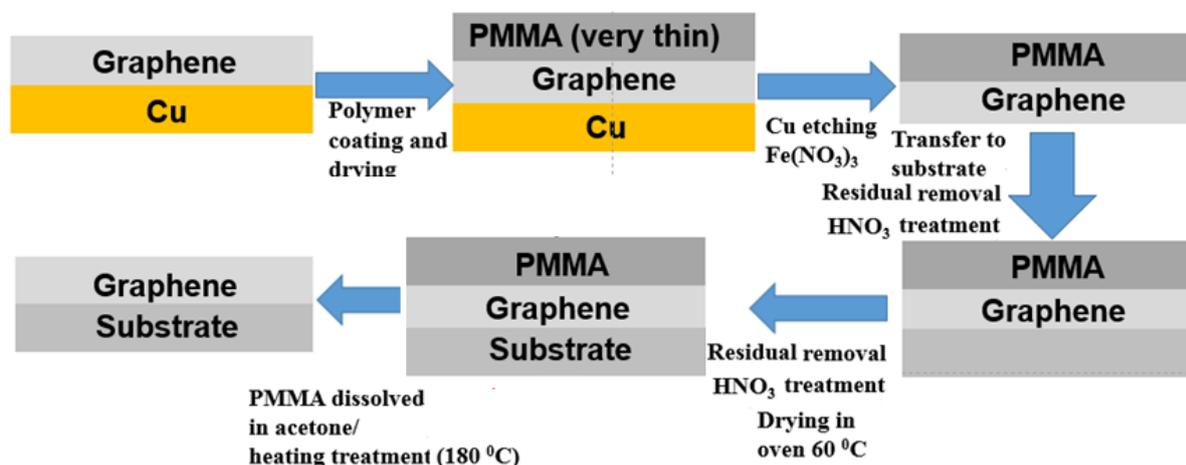


図 2. 4. 4-35 Cu 箔上にシウノウから合成したグラフェン膜の転写プロセス

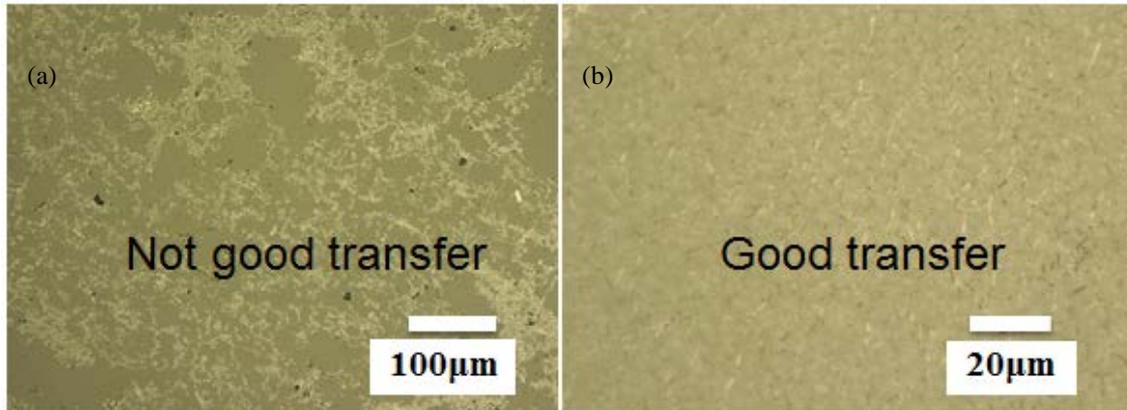


図 2. 4. 4-36 転写プロセスによる (a) グラフェン膜の構造的なダメージ (b) 連続グラフェン膜の光学顕微鏡像

図 2. 4. 4-37 に示したように、Cu 箔上のグラフェン薄膜が連続的転写することが課題であり、光学的や電気的特性を向上させることが重要であった。図 2. 4. 4-35 に示す Cu 箔上のグラフェン膜の転写プロセス開発し、グラフェン膜にダメージを与えることなく、PET 基板上に転写を可能であった。

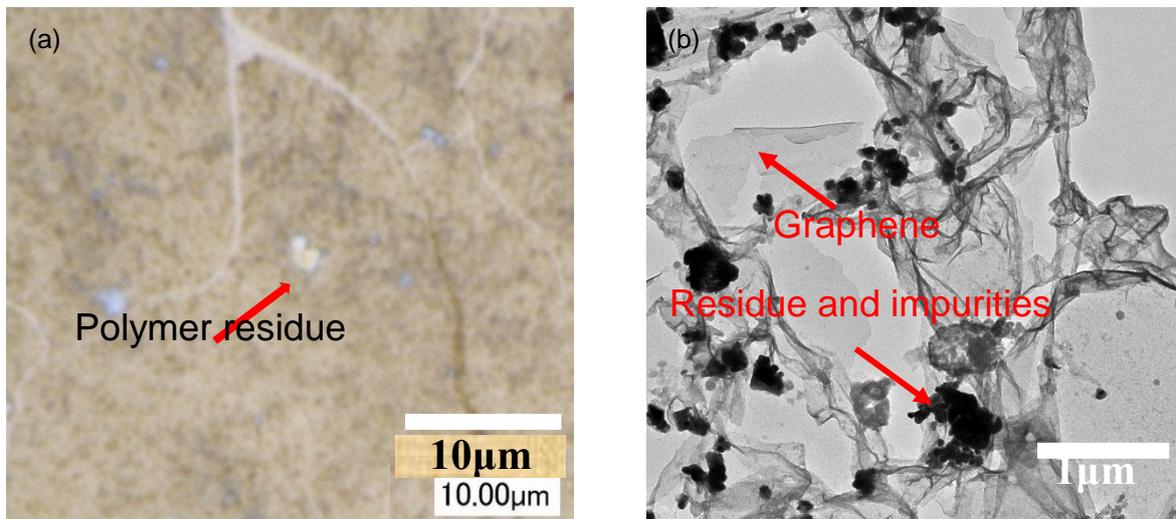


図 2. 4. 4-37 (a) 転写したグラフェンに残る PMMA の光学顕微鏡像 (b) 不純物の TEM 像

図 2. 4. 4-38 に示すように、転写したグラフェン膜に PMMA や金属粒子が残り、グラフェンの特性に影響する。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硝酸とアセトンで温め処理することが重要であった。図 2. 4. 4-36 にシヨウノウから合成した Cu 箔上のグラフェン膜と転写したグラフェン膜の写真を示す。エッチングプロセスを改善することにより、転写後のラマンスペクトルは転写前と遜色はないものが得られた。

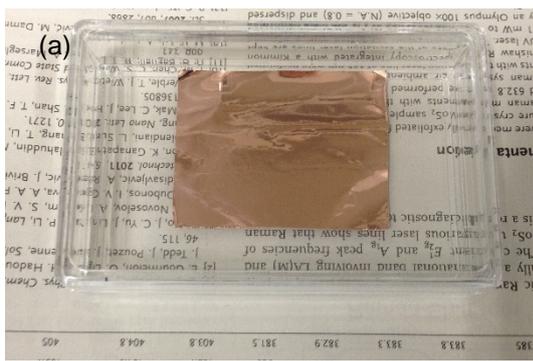
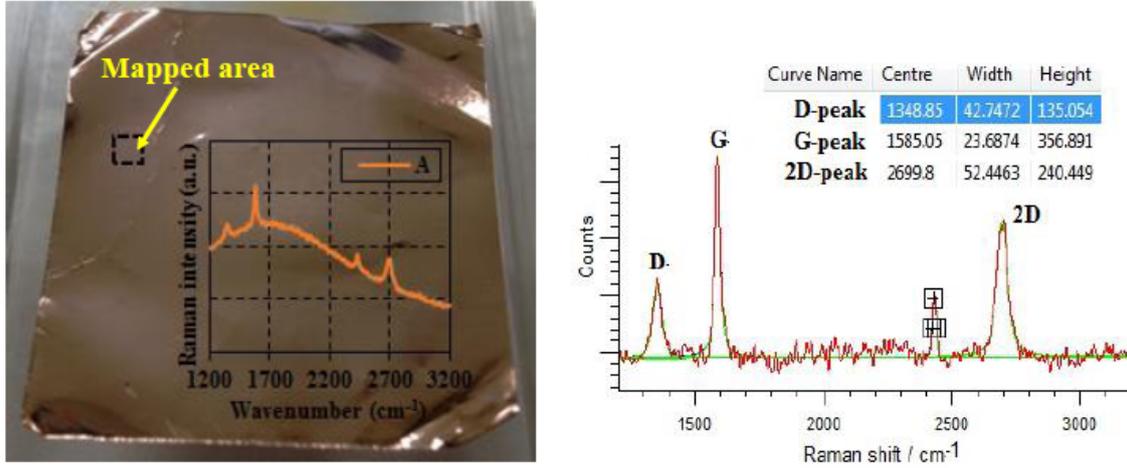


図 2.4. 4-38 ショウノウから合成した (a) Cu 箔上のグラフェン膜 (b) 転写したグラフェン膜

2. 4. 4. 3-3 転写グラフェンの透明導電膜の特性評価

Cu箔上にグラフェンを550°Cで成膜し、ラマン分光をし、石英板上に転写して得られた導電膜のシート抵抗および光透過率を図2.4.4-39、図2.4.4-40に示す。



(a) Photograph of graphene/Cu sample (b) Raman spectra after smoothing and taking baseline.

図2.4.4-39 Cu箔上に成膜したグラフェンとそのラマン分光(a)およびスムーズ処理したラマンスペクトル(b)

- Sample #1 and sample #2 are the different portion of same sample as indicated in photograph of sample.
- Sample#1 and sample#2 are doped by AuCl₃ (10 mM) for 5 min and 10 min, respectively.
- Annealed for 10 min at 100 degree



	Sheet resistance (k-Ohm/Sq)			
	Sample 1		Sample 2	
Points	Undoped	Doped	Undoped	Doped
1	1.128	0.46	1.2	0.57
2	1.87	0.6	0.47	0.51
3	1.52	0.57	1.65	0.26
4	1.75	0.53	0.92	0.55
5	1.69	0.69	1.87	0.45
6	1.81	0.46	1.71	0.46
Average:	1.628	0.551667	1.303333	0.466667
Transmission (%):	92.5	91.09	92.8	91.8
(@ 550 nm)				

図2.4.4-40 図2.4.4-39のグラフェンを石英板に転写した透明導電膜のシート抵抗値と光透過率

結果として、下表のとおり良好なグラフェン透明導電膜を得ることができた。

	ドーピングなし	ドーピングあり
シート抵抗 (平均)	1.3k Ω/sq	0.46k Ω/sq
(最良)	0.47k Ω/sq	0.51k Ω/sq
光透過率 (平均)	92.80%	91.80%

(1) 転写グラフェンの透明導電膜のショウノウとメタンの原料による比較

マイクロ波プラズマ CVD で、原料のショウノウとメタンによる転写グラフェンの透明導電膜の比較を行ったところ、5員環、6員環を持っているショウノウ (Camphor) の方が、下表に示す通り、小分子メタンに比してグラフェンの膜質が良いことが分かった。

Sheet resistance and transmission (at 550 nm)

Camphor

Methane

Sample number	Average sheet resistance (k-Ohms/sq)		Average transmittance (%) @ 550 nm	
	Undoped	Doped	Undoped	Doped
C-1	3.27	0.84	91.44	91.37
C-2	2.27	0.829	92.18	92.36
C-3	2.18	0.667	90.96	88.89

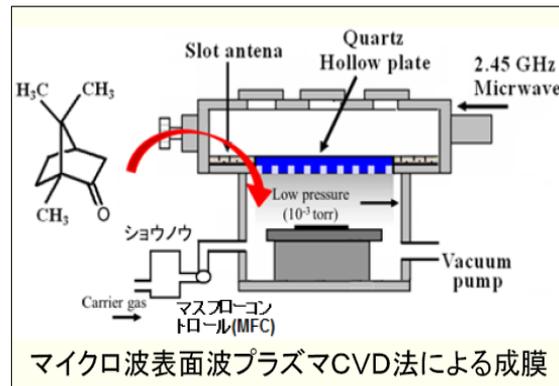
Sample number	Average sheet resistance (k-Ohms/sq)	Average transmittance (%) @ 550 nm
M-1	6.53	84.16
M-2	6.79	82.01
M-3	9.31	83.52

AuCl₃ doping:
 Concentration: 10 mM in Nitromethane
 Time: 1 min.

図2.4.4-41 ショウノウとメタンの原料の違いによるシート抵抗値・光透過率の比較

(2) 紫外線カットによる膜質の改善

プラズマは、その放電過程でエネルギーの高い紫外線を発生し、グラフェン結晶に照射されると欠陥を発生させ、導電性を劣化させてシート抵抗を高くすることが考えられるので、その対策として、紫外線カットを設けた実験を行った。その結果を図 2.4.4-42～図 2.4.4-49 に示す。



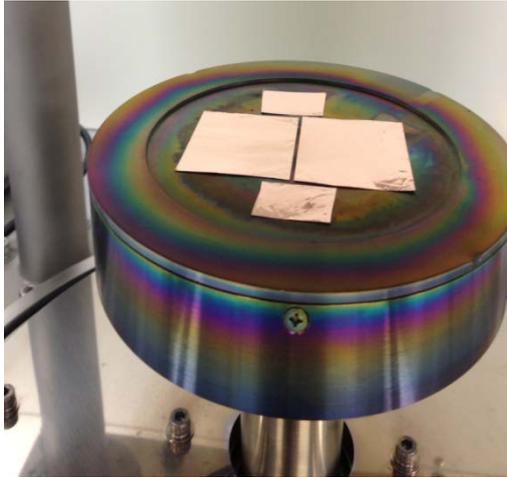
- ▶ Uniform and high density plasma
- ▶ Low temperature growth
- ▶ Large area and fast deposition

図2.4.4-42 マイクロ波表面波プラズマCVD装の写真

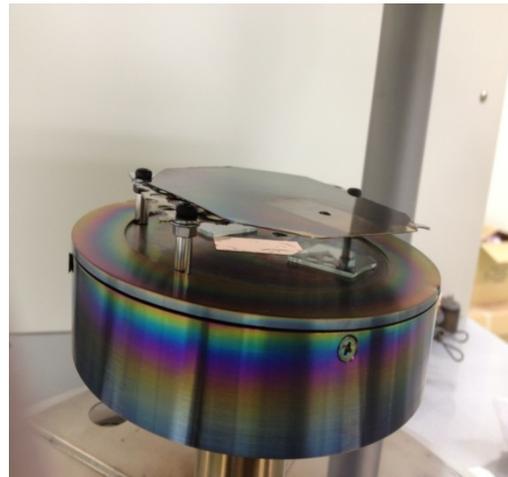
本実験の実験条件

原料ガス	C ₁₀ H ₁₆ O
キャリアガス	Ar + H ₂
基板温度	550°C
マイクロ波パワー	1200 W
樟脳チャンバー圧力	15 Pa
基板	銅
紫外線効果	カバー有り無し

紫外線カット



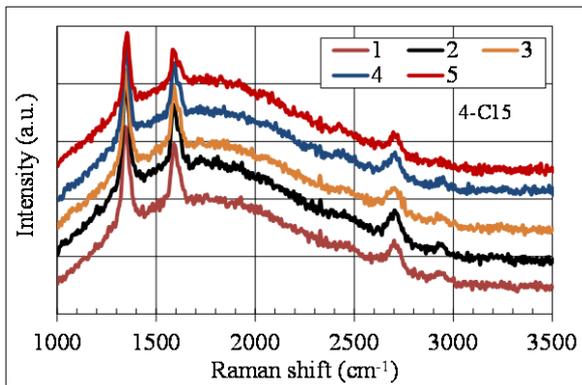
(a) カバー無し



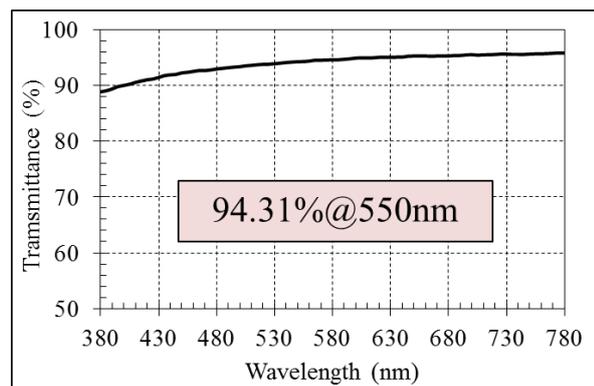
(b) カバー有り (高 : 25, 20, 15mm)

図2. 4. 4-43 紫外線カット用カバー無し(a)、有り(b)のグラフェンステージの写真

実験結果①ー銅基板上に成長したグラフェン



(a) ラマンスペクトル



(b) 透過率

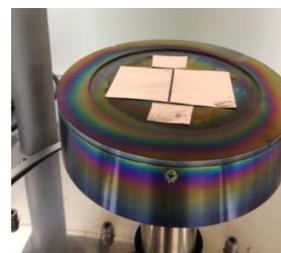
図2. 4. 4-44 カバー無しの場合のラマン分光スペクトル(a)および光透過率(b)



試料レイアウト



3-560



シート抵抗 (kΩ/sq)

1	2	3
4	5	6
7	8	9

4-probe sheet resistance

ドーピング前

1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
21.30	17.57	13.82	24.83	12.43	12.41	17.54	16.93	10.82	16.40

ドーピング後

1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
3.92	3.31	3.70	4.25	3.88	3.70	3.91	4.11	5.41	4.02

Graphene film were doped by spin coating using gold chloride (AuCl₃) of 10mM in nitromethane (CH₃NO₂). Post doped annealing were preformed at 100 degree for 10 min at vacuum.

図 2. 4. 4-45 カバー無しの場合のグラフェンのドーピング前後のシート抵抗値

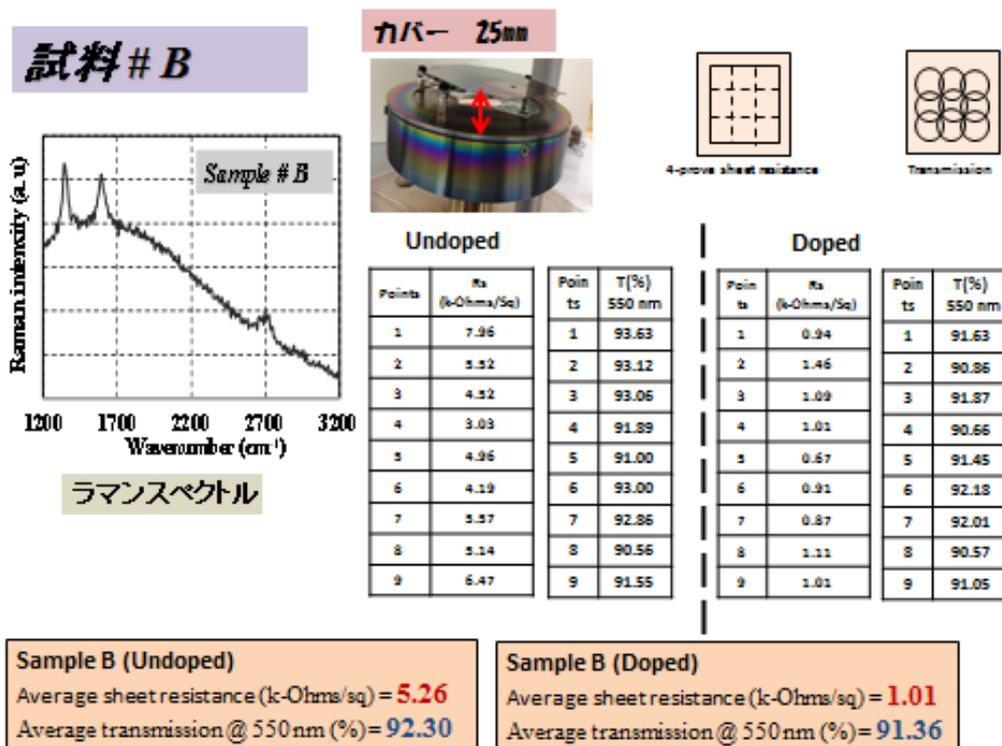


図 2. 4. 4-46 基板から 25mm の位置でカバーした場合のグラフェンのラマンスペクトル およびドーピング前後のシート抵抗値

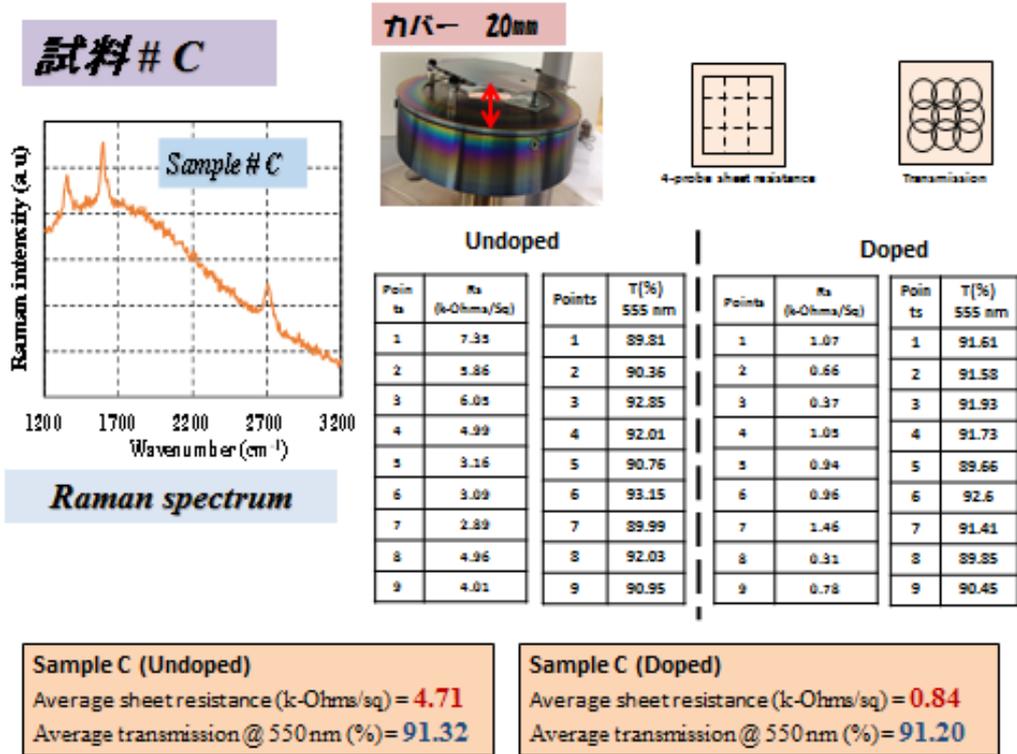
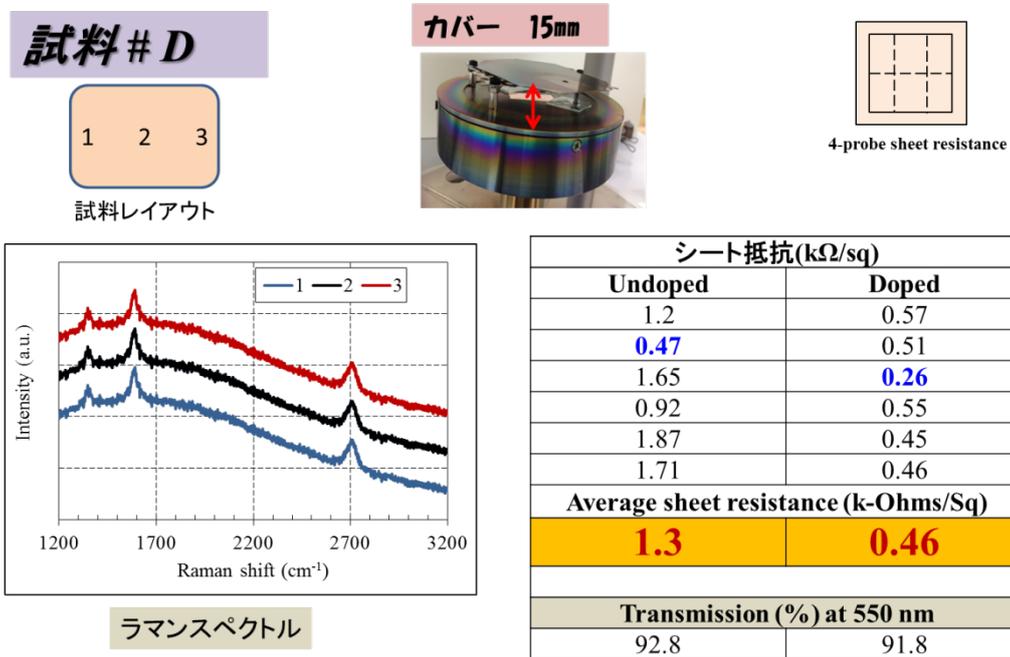


図 2.4.4-47 基板から 20mm の位置でカバーしたグラフェンのラマンスペクトルおよびドーピング前後のシート抵抗と光透過率



Graphene film were doped by spin coating using gold chloride (AuCl_3) of 10mM in nitromethane (CH_3NO_2). Post doped annealing were preformed at 100 degree for 10 min at vacuum.

図 2.4.4-48 基板から 15mm の位置でカバーしたグラフェンのラマンスペクトルおよびドーピング前後のシート抵抗と光透過率

Raman mapping of graphene on copper substrate

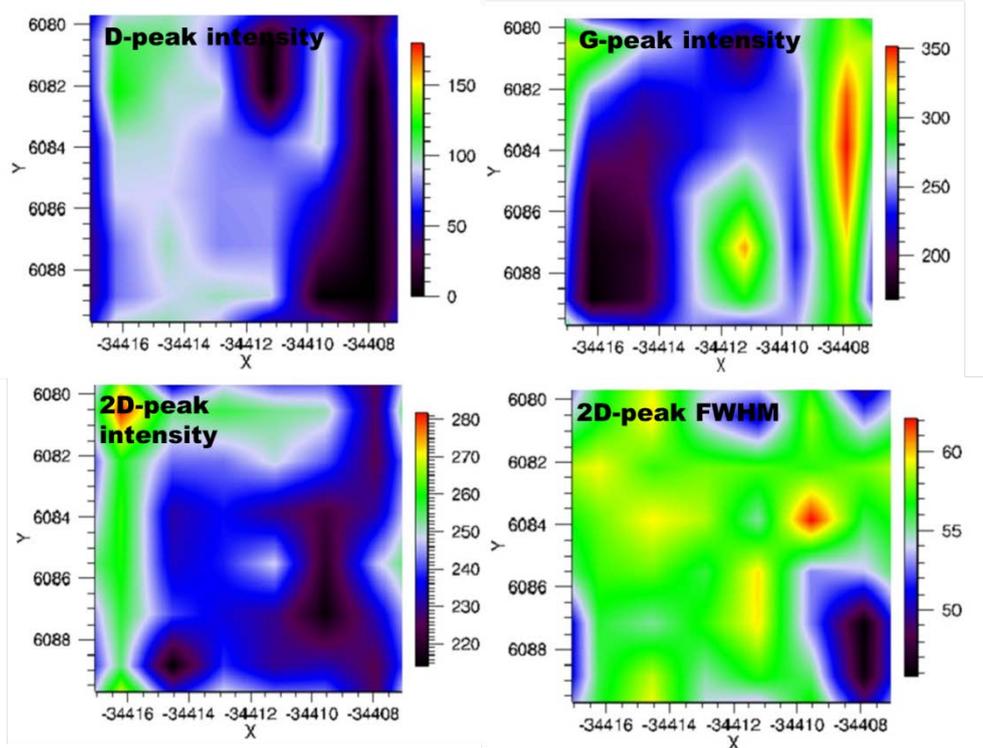


図 2. 4. 4-49 Cu 箔上に成膜したグラフェンのラマンスpekトルの D ピーク， G ピーク， 2D ピーク および 2D ピークの半値幅 FWHM のラマンマッピング

まとめ

- ・ マイクロ波表面波プラズマ CVD 法により低温度 (550°C) でグラフェンの成長を達成。
- ・ グラフェンのシート抵抗は、ドーピング前 1.3kΩ/sq (@92.8%) とドーピング後 0.46kΩ/sq (@91.8%) が得られた。ドーピングにより導電性が約 3 倍向上した。
- ・ 成膜中プラズマから発生する紫外線をカットすることにより、高品質グラフェンの成長を可能にした。導電性が 12 倍も向上した。

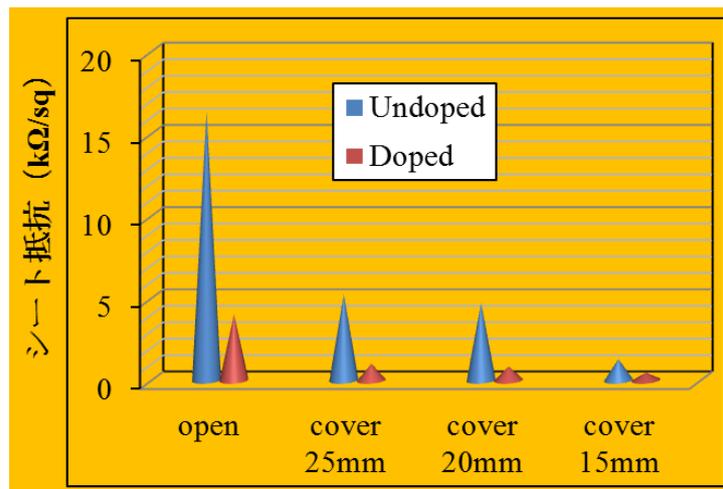


図 2. 4. 4-50 紫外線カット無しの場合と有りの場合のカバー高さによるシート抵抗値

2.4.4.6 目的に照らした達成状況（共同研究、再委託研究による成果を含む。）

2.4.4.6-1 大面積単結晶グラフェン（中部大学、神港精機(株)）

触媒金属 Cu 板の表面を、ガスクラスタイオンビーム（GCIB）加工することで、平均表面粗さ 10nm 程度にすることにより、Cu 表面の凹凸によるグラフェンの成長障害が少なくなり、フレーク状のグラフェンドメインとして 150 μ m 程度の大きなドメインを得ることが出来た。

レーザー光照射可能なマイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン単結晶成長装置は、平成 25 年 9 月に設置されたが、初期調整や改良の必要が生じて、グラフェン成膜の最適条件を見出すのに時間が掛かった。このような新しい装置の最適化には、既製品ではないので、設置後 8 ヶ月程度は必要と思われる。現在は、正常にグラフェン成膜ができています。

2.4.4.6-2 グラフェン結晶の分析・物性評価と構造評価（名古屋工業大学）

上記マイクロ波プラズマ CVD によるグラフェンは、500 $^{\circ}$ C の低温でも成膜できるが、参考までに熱 CVD によるグラフェンも成膜して、欠陥（ラマン分光の D ピーク）の少ないグラフェンが得られることを明らかにした。マイクロ波 CVD も表面波プラズマであるので、プラズマのイオン衝撃の影響が少ない（欠陥の少ない）グラフェンが得られると思われるが、現在のところ、欠陥はまだ多い状況である。

プラズマの紫外線による欠陥の影響を明らかにしたが、今後その対策を行えば、マイクロ波プラズマ CVD の特長である、低温で特性の良いグラフェンが得られると思われる。

2.4.4.6-3 グラフェン透明導電膜の転写（中部大学、名古屋工業大学）

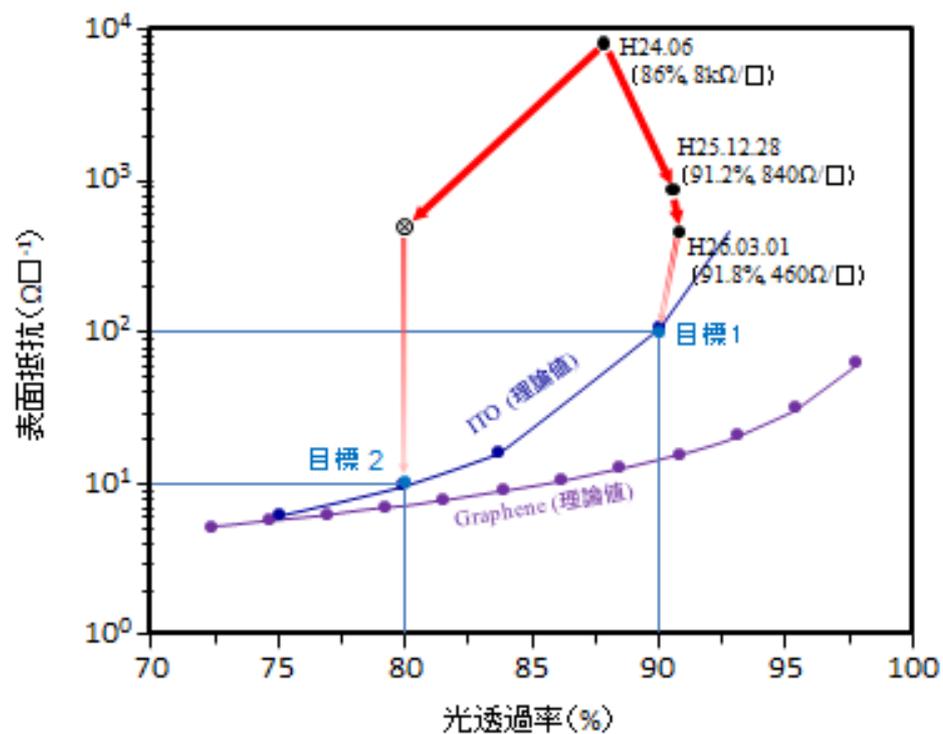
まず、既存のマイクロ波表面波プラズマ CVD（1 号機）を使用し、温度 550 $^{\circ}$ C でグラフェンを成膜した。

レーザー照射マイクロ波プラズマ CVD の立ち上げおよびその後の最適条件の見出しに時間が掛かっていたので、平成 25 年 12 月 17 日現在では、サンプルの 9 点測定の前平均で、無ドープでシート抵抗 3.27k Ω /sq、光透過率 91.44%が、ドープすることによりシート抵抗 0.84k Ω /sq、光透過率 91.37%を達成した。その後、装置の最適化が進み、平成 26 年 3 月初には、紫外線カットにより前平均として無ドープでシート抵抗 1.3k Ω /sq（最良値 0.47 k Ω /sq）光透過率 92.5%が、ドープによりシート抵抗 0.46k Ω /sq、光透過率 91.8%と向上し、当初（平成 25 年末）の目標のシート抵抗 1k Ω /sq 以下で光透過率 90%以上の目標を達成した。

ただ、新しい装置であるレーザー照射マイクロ波プラズマ CVD 装置による転写後のグラフェン透明導電膜は、光透過率は 94.31%で良好な値であるが、紫外線カットができない状態にあるので、今後チャンバー内を改良する必要がある。結果として、無ドープでシート抵抗 16.40k Ω /sq、ドープ後は 4.02k Ω /sq と下がるが、弱いレーザー光照射による特性の改善は明らかになった。今後、チャンバー内でのレーザー光照射をしながら、プラズマの紫外線カットができれば、さらに良質なグラフェンが得られると思われる。

今後は、新しいレーザー照射プラズマ CVD 装置の最適化を行うと共に、ショウノウ供給のライン長を短くして、原料ショウノウがチャンバーに導入しやすくする改善等を行って、産業界と共に、ITO 代替となるグラフェン透明導電膜を開発していく計画である。

ITO代替グラフェン透明導電膜(ショウノウによるマイクロ波表面波プラズマCVD)
成膜温度550°Cのグラフェンの特性(最良値)



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)

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」

住友精密工業株式会社において以下の開発を行った。

(1) 単層カーボンナノチューブ優位性検証

単層CNT(Carbon Nanotubes)含有高熱伝導性複合材料と多層CNT含有高熱伝導性複合材料の熱特性の比較を実施し、単層CNTの熱特性が優位であることを確認した。

(2) ろう付け技術開発

高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシヘフィンのろう付けが可能な条件を見出し、ろう付けが可能なことを確認した。また、同一放熱板サイズ、同一フィン形状、同一空冷条件において、アルミニウム単体の場合と比較したところ、高熱伝導性複合材料を組込むことで熱抵抗値を20%低減できることを確認し、目標を達成した。

(3) 溶接技術開発

A4サイズの放熱板同士をTIG溶接(Tungsten Inert Gas Welding)することで、目標としたA3サイズへの大面積化を実現した。またSPS(Spark Plasma Sintering;放電プラズマ焼結)法に代わる量産向け焼結候補技術であるHIP(Hot Isostatic Press、熱間等方圧加工)法により高熱伝導性複合材料が内部に組込まれた複雑形状を持つ試作品を製作できることを確認した。

(4) 環境特性評価実証

耐熱疲労特性について目標とした -54°C ~ 71°C 以上の温度サイクルでの500サイクル以上を達成した。また、表面処理技術として高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシに対してニッケルめっきが実施できることを確認した。耐食性については、塩水噴霧試験にて目標とした500時間以上を達成した。

(5) 高強度化技術の開発

高熱伝導性複合材料に対して高強度アルミニウムをクラッドし、目標とした160MPa以上の引張強度を達成した。

(6) 形状複雑化技術の開発

高熱伝導性複合材料を内包し複雑形状を有する川下製品製作として航空宇宙用途で実際に使われているIGBT(Insulated Gate Bipolar Transister)搭載用インバーターシャーシを取り上げ、高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシの試作品を完成させた。

また、許容定格電力についてはある温度にたいして許容される入力電力(許容入力電力)として評価を行い、アルミニウム単体の従来製品と比較して、高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシで25%向上することを確認し、目標を達成した。

2. 5. 2 ①-2 「導電性高分子複合材料の開発」

2. 5. 2. 1 高導電性を有する炭素繊維複合材料製造技術の開発

東レ株式会社において以下の開発を行った。

(1) 層間強化プリプレグ製造技術の開発

(CNTの分散状態による影響)

CNTの補強効果は、官能基化やCNT種よりも、分散に強く依存することがわかった。良分散品は機械特性、破壊靱性(KIc)とも向上するため、マトリックスにうまく分散もしくは配置すれば、層間靱性の向上にも有効と推測する。

(ハイブリッド層間強化材の設計)

東レの保有する層間不織布強化技術との併用、すなわち、層間に不連続炭素繊維マットを用い、繊維表面にCNTを担持させることを考えた。本手法では炭素繊維表面近傍にCNTが局在するため、より少ない添加量での導電性向上が見込まれ、CNTの凝集リスクも小さい。

本マットは、独自の開繊・分散技術により炭素繊維が単繊維レベルで等方に分散しており、不連続繊維でありながら等方・均質である。今回、層間の厚みを抑えるため、新規に低目付け品を作製した。

(Z配向CNTシート層間強化材の構造解析)

日立造船株式会社よりZ配向CNTシートを入手して検討を進めた。同シートはCNTが面外(Z軸方向)へ配向しているため面外強度や靱性の向上が期待できる。

まずTEM分析により同シートのCNT主配向および配向度を確認した。電子回折パターンを用いてCNT配向を算出したところ、CNT主配向はZ軸から7°傾斜、配向度は84%であった。

次に樹脂含浸性に関係する、Z配向CNTシートの孔径分布を水銀圧入法により測定した。ピーク孔径は14 μm 付近で、孔径が数 μm ～数百 μm に分布していることを確認した。

(2) 高導電性コンポジットの開発

(スーパーグロースCNT／炭素繊維マット層間強化材からなるコンポジットの成形性)

スーパーグロースCNT／炭素繊維マットのハイブリッド層間強化材からなるコンポジットの成形性を確認した。炭素繊維マット層の厚さは20 μm で、連続繊維からなる層内、および、炭素繊維マットからなる層間のいずれにもボイドは見られず、成形条件に問題ないことを確認した。

(Z配向CNTシートからなるコンポジットの成形性)

Z配向CNTシートからなるコンポジットの成形性を確認した。CNTシート層の厚さはおよそ15 μm で、連続繊維からなる層内、および、CNTシートからなる層間のいずれにもボイドは見られず、成形条件に問題ないことを確認した。

(コンポジット中における、Z配向CNTシートのCNT配向)

コンポジット中における、Z配向CNTシートのCNT配向をTEMにより解析した。コンポジット内のCNT主配向はZ軸から63°傾斜、配向度は74%であった。Z配向CNTシートのCNT配向はコンポジット化前後で差異があり、積層や成形時にCNT配向が乱れていることが確認された。

(3) 品質確認試験および試験法の開発

(層間CNTマットコンポジットのGIcおよび導電性の評価)

高い導電性を示したSWNTマットを層間に用いた材料は、GIcが大きく低下した。一方、官能基処理されたMWNTを分散したものは、GIcと導電性のバランスが比較的優れていた。グラフェンの導電性は、層間厚みと関係なくほぼ一定であり、導電性は飽和する傾向が見られた。GIcは層間厚みが薄いほど向上したが、それでも現行材対比約半分である。

(炭素繊維マット層間強化材の構造、性能評価)

炭素繊維マットを構成する繊維の径や長さが樹脂含浸性に与える影響を確認すべく炭素繊維マットの孔径分布および空気の通気量を測定した。炭素繊維マットのピーク孔径は70μm付近で、孔径が数十～数百μmに分布することを確認した。同一目付マットにおいてピーク孔径と通気量の間に関係があり、繊維長よりも繊維径の方が通気量への影響が大きいことが示唆された。

(CNT/炭素繊維マットハイブリッド材層間コンポジットのGIc、GIIcおよび導電性の評価)

スーパーグロスCNT/炭素繊維マットハイブリッド材を層間に配置したコンポジットのGIc、GIIc試験および導電性の試験を実施した。導電性はいずれの水準も現行材対比大幅に改善され、特に炭素繊維マットを使用した水準はターゲットを超えた。またGIc、GIIcは、炭素繊維マットを使用すると樹脂のみに比べ向上するものの、マット単独では現行材に若干及ばなかった。一方、CNT/炭素繊維マットハイブリッド材では現行材とほぼ同等の靱性であることを確認した。

(Z配向CNTシートを層間に配置したコンポジットのGIcおよび導電性の評価)

Z配向CNTシートの導電性ポテンシャルを把握するため、Z配向CNTシートを層間に配置したコンポジットの層内、層間の各層における電気伝導率を測定した。Z配向CNTシートを層間に配置したコンポジットは、電気伝導率が40～100S/mの範囲に分布し、層内、層間ともに優れた導電性が確認された。またコンポジット靱性は現行材とほぼ同等であった。

2.5.2.2 スーパーグロス法単層CNTを用いた機能性有機複合材料の開発

日本ゼオン株式会社において以下の開発を行った。

(1) 導電ゴム複合体の開発

SGCNTがもつ、非常に少量の添加で導電性を発現する性能を利用し、SGCNTの質量比が目標の5wt%以下を大きく上回る1wt%以下で 10^{-4} (S/cm)以上の導電性と、50°(Duro-A)以下の柔軟性を備えた、導電ゴム複合体の開発に成功した。本開発品はその他特徴として、フィラー剥離がまったくないことから、接触媒体を汚染しないといった非汚染性の特徴も兼ね備える。

(2) 産業用シール部材の開発

SGCNTを添加することによる耐熱性付与効果を利用し、高強度・高耐油の性能をもつ、水素化NBRゴムと組み合わせる事で、既存配合では付与できない高強度特性や、耐高圧ガス特性をもち、230°Cでも強度低下が小さい耐熱ゴム複合体を設計した。また、極限環境分野にて必要とされる高強度特性、および、耐高圧ガス性能の検証も実施した。

(3) SGCNTゴム複合体の生産技術開発

商用化を見据えた製造技術を確立し、10kg/月の能力での生産可能な複合体生産技術を実証した。特に有機溶媒を使用するプロセスの他、水系製造法での課題技術を改善し、有機溶媒フリーで環境負荷が小さく、商用化プロセスにもっとも近い製造技術の基礎を確立し、ベンチスケール試作にて実証した。

2.5.2.3 伸縮性単層CNT電極による高効率高分子アクチュエータの製品実用化開発 アルプス電気株式会社において以下の開発を行った。

(1) アクチュエータ基本特性の向上

高導電性のSG-CNTの活用を軸に、複合する最適な炭素材料、集電膜、導電添加材等の検討を行い、当初目標をほぼ達成した。※発生力未達だが、アクチュエータを積層化(2層)した構造とした場合は達成。

委託先(産総研)では、PANI(ポリアニリン被覆カーボンブラック)を導電添加材として組成を最適化し、変位速度の向上を実現した。

(2) 耐久性の向上

実用化の課題である耐久性(AC繰り返し耐久性、変位保持耐久性)について、無封止、簡易封止、封止の3つの構造で取り組みを行い、当初目標を上回る性能を実現した。

また、その他実用化の課題である低温動作特性の改善および通電PAD腐食の改善等に取り組み、実用化許容レベルまで向上を果たした。

無封止構造に於いては、高純度のSG-CNTの活用、イオン移動を制御する改質、その他(組成等の最適化等)によって、30万回以上の繰り返し耐久性(従来比:数百倍)と、5時間以上の変位保持特性(従来比:数十倍)を実現し、ナノカーボン高分子アクチュエータ実用化を大きく進展させた。本結果は国際学会 BAMN2013 にて報告し、BestPaperAwardを受賞した。

封止構造に於いては、水蒸気バリア性が高く、かつ変位ロスが少ない材料および構造を開発することで、高温高湿環境下でも実用的な耐久性を実現した。また、低コストな簡易封止構造も確立した。

委託先の産総研に於いては、SG-CNTと電荷移動錯体との組み合わせ等で、炭素材料の改質なしに、変位保持性を大きく高めることを実現した。

低温動作特性に於いては、イオン液体の検討により、常温の特性を維持した形で、低温動作特性の向上(約2倍)を実現した。

イオン液体による金属電極(通電PAD)の腐食対策として、キャパシタの技術を応用し、85%以上の高湿度環境でも実用上耐える性能を実現した。

(3) プロセス開発

分散の難しいSG-CNTの分散・製膜方法の開発・検討から、量産時を見据えた各種分散・製膜方法の検討・整理を行い(一部課題はあるが)アクチュエータ製法としての一定の分散・製膜プロセスを確立した。

委託先(産総研)と連携し、超音波スターラーを用いたSG-CNT配合組成の高分子アクチュエータ電極液の分散プロセスを確立した。

SG-CNTをより効率よく分散させる為の分散技術(ストレートノズル分散装置を用いた網目状分散技術)、USホモジナイザーを使った高粘度溶液の分散処理技術をTASCより導入し、評価・検討を実施するなど、量産時の生産方法選択を見据えて、様々な分散方法の評価・整理を行った。

低コストで安定性の高い製膜法にトライ。ナノカーボンの分散性に課題があるが、十分な可能性を見出した。

2. 5. 2. 4 単層カーボンナノチューブを活用した柔軟な電極とその製法開発

住友理工株式会社(旧:東海ゴム株式会社)において以下の開発を行った。

(1) 単層CNTの特性検証

特性優位性再現、汎用ポリマーで検証、分散検討について併せて、以下に述べる。

本事業開始前に作製した多層CNTを用いた複合体では、延伸率に対する電気抵抗上昇が抑えられ、140%まで $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ を維持した。これは、単層CNTを用いた文献資料に対し、僅かに上回るレベルでた。しかし、目標に対し導電性が不足しており(単層CNTを用いた文献では柔軟性が不足)、それを補うため単層CNTをゴムに複合化できれば、導電性が向上し延伸による導電性変化も抑えられると考えた。

そこで、本事業では前述の技術(多層CNTと同条件で独自ゴムとの複合化)を単層CNT(スーパーグロス法)に置き換えた検討を行った。しかし、単層CNTは凝集性が激しく、分散が非常に難しいために目標に達しなかった(電気抵抗: $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、延伸 130%)。

電極中での微細で均一な導電経路形成が必要であるが、課題として単層CNTのゴム中での凝集抑制・分散向上改良のため、分散条件、材料を大きく振った基礎検討を行うこととした。エラストマー、添加剤、新規高粘度分散機の検討を行った。特に、新規ポリマーを用いたものをビーズミルで分散することで顕著に分散性・導電性が向上した(単層CNT分散により、電気抵抗 $0.14 \Omega \cdot \text{cm}$ 、30%)。更に単層CNTを増量することにより、 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ (25%延伸)と導電化可能である。これは、従来の多層CNT5では、得られない高い導電性である。この単層CNTと同レベルの導電性を得るには、多層CNTを多量に添加する必要がある。このことから、単層CNTの少量での導電化の効果を検証したこととなる。しかし、目標には達成しておらず、更なる分散改良によって少量の単層CNTを用いた微細な導電ネットワーク形成が必要である。

(2) 柔軟電極材料開発および製法開発

流動性改良、導電構造、スクリーン印刷検討、印刷法改良について、併せて記述する。

シリコーンゴムは耐熱・耐クリープ性等の耐久性良好なゴムで、分子量も大きくないことから、電極とできれば想定商品の信頼性と印刷性に対し好適だが、均一分散が困難で電極特性が悪かった(20 Ω・cm)。今回、開発した単層CNT/シリコーンゴム複合体で、導電性の効果(1 Ω・cm)を確認した。シリコーンゴムでは、これ以上の分散性の改良できず導電性と柔軟性の改良があったため、他の合成ゴムで複合化の検討を行った。

上記分散剤の分散性とネットワーク化のバランスを改良するため、CNTに親和性の高い官能基を含む骨格と合成ゴムに親和性の高い柔軟骨格を基本とした構造シミュレーションを元に合成検討を行った。中でも分散性が最も優れていたものが、導電性、柔軟性に関し大きく改良した[図 2.5.2-1 開発柔軟電極]。

更なる分散改良のため、産総研から分散に関する技術導入を行った[図 2.5.2-2]。通常分散法では単層CNTが破碎され導電性が低下するのに対し、産総研の知見から導入したジェットミルを最適な条件で処理することで単層CNTのネットワークが生かされ、導電性が向上した。

一方、スクリーン印刷の検討[項目 2-3-1]において、単層CNTを用いた導電ペーストは、流動性が悪くカスレが発生する。溶剤によって希釈し固形分を大幅に下げることによって、流動性は改良できるがニジミが発生する。原因は単層CNTのネットワークで流動性が悪化する(希釈しても、溶剤リッチの部分が優先的に流出しニジむ)ことである。導電化に対して必要なネットワーク化が印刷性に弊害となる矛盾を解消する必要がある。印刷法の改良[項目 2-3-2]として、貧溶剤・良溶剤による粗密の形成の検討を行ったが効果は見られなかった。そこで導電構造の検討として[項目 2-2-2]、単層CNTと他の導電剤との結合構造形成により、印刷性の改良(電気特性を維持しながらの粘度低減)が可能と分かった。

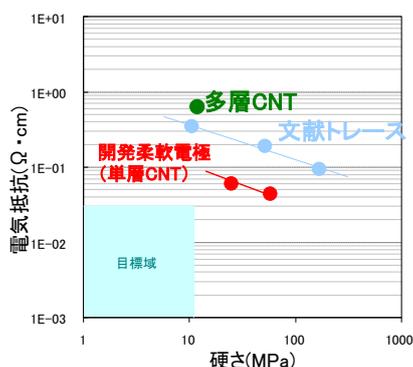


図 2.5.2-1 電極の硬さと導電性の関係

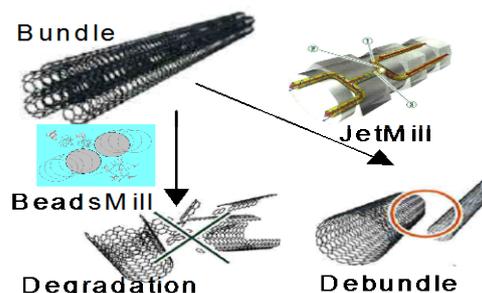


図 2.5.2-2 ミルによる分散の特徴

2.5.3 ①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

2.5.3.1 スーパーグローブ法単層CNTを用いた透明導電膜の開発及びその応用 日本ゼオン株式会社において以下の開発を行った。

目標に対しての実績は、下記のとおりである。

表 2.5.3-1 研究開発の実績概要表

年度	題目	目標	実績
H24~ H26	トータル評価	DSCモジュール 変換効率5% (太陽光)	<ul style="list-style-type: none"> SGCNT含む透明導電膜として、100Ω、85% 電極材料として、Pt標準と比べ、性能が同等以上 自社作成のDSCにより 変換効率5%
	安全性評価	90日長期吸入試験及び 回復試験の実施による 安全性評価	90日吸入試験および回復試験にて、主なマウス死亡例はなし。

*DSC・・・色素増感光電池

(1) SGCNTを含む透明導電膜の開発

本開発により達成されたSGCNTを含む透明導電膜(図 2.5.3-1)は、SGCNTを含むことで、約千Ωのシート抵抗値を目標であった100Ω/□、85%前後まで向上させることができた。この結果は、DSCの透明導電膜以外に、用途展開としてタッチセンサー用途が挙げられる。

今回、試作したSGCNT含む透明導電膜を用いて感圧した結果、LEDランプが点灯することが確認され、電気信号が導通していることが確認された。この結果は、タッチセンサー用途への展開性も期待される。



図 2.5.3-1 SGCNT含む透明導電膜の外観

(2) 高効率電極材料の開発

対向電極に、白金(Pt)を用いた標準DSCに対して、SGCNTを含む対向電極の変換効率を図2.4.3-2に示す。標準のPtと同等かそれ以上の成果を得ることができた。

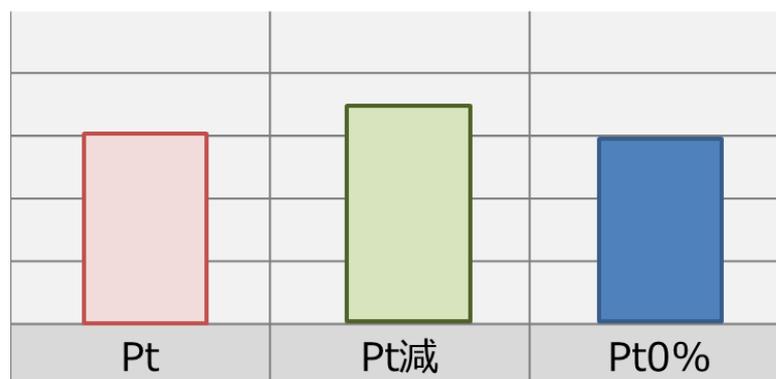


図 2.4.3-2 変換効率

(3) 安全性評価

SGCNTの安全性評価においては、SGCNTの安全性を独自に試験し、明瞭且つ早期の事業創出を目指し、SGCNT亜慢性毒性試験を実施し、検体群では死亡例が見受けられなかった。また、マクロファージの著しい活性化や呼吸器の持続的な炎症性も確認されなかった。

(4) まとめ

今回、開発したDSCを用いることで、屋外～照明光まで対応する、割れない太陽光発電デバイスが想定され、次世代の太陽光エネルギーとして有望であるものと考えている。目標に対しての実績は、表2.5.3-1にまとめる。

表 2.5.3-1 研究開発の実績概要表

年度	題目	目標	実績
H24～ H26	トータル評価	DSCモジュール 変換効率5% (太陽光)	・SGCNT含む透明導電膜として、100Ω、85% ・電極材料として、Pt標準と比べ、性能が同等以上 ・自社作成のDSCにより 変換効率5%
	安全性評価	90日長期吸入試験及び 回復試験の実施による 安全性評価	90日吸入試験および回復試験にて、主なマウス 死亡例はなし。

* DSC・・・色素増感光電池

2.5.3.2 eDIPS法単層CNTを用いた透明導電膜の開発

東レ株式会社において以下の開発を行った。

透明導電膜の要求特性は透明導電性(透過率、表面抵抗値)である。用途によって、要求特性が異なるが、今回の単層CNT透明導電膜の開発における目標は透明導電膜の代表的用途である抵抗膜式タッチパネルで想定される下記透明導電性とした。

透過率(基材込み):90%以上

表面抵抗値:500Ω/□以下

またベンチマークとして、他のCNT、特に導電性の高い東レ2層CNTの検討も行い、比較検討、評価を実施した。

単層CNTを用いた透明導電膜開発の為には、以下に記載する技術開発が必要と考え、それぞれの項目について検討を実施した。

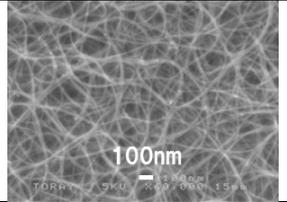
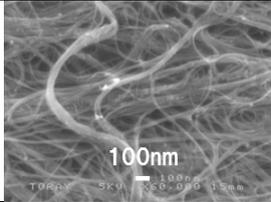
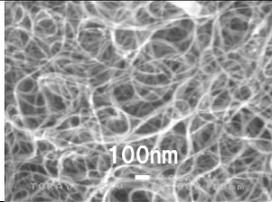
(1) 高品質なCNT製造技術

今回の助成事業において、単層CNTとしては技術研究組合 単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)開発中のe-DIPS法により製造された単層CNTを検討した。該単層CNTは、TASCより提供を受けた。またe-DIPS法による単層CNTの改良、品質向上についてもTASCの支援を受けた。

まず我々は提供を受けた単層CNTの各種物性を評価し、適応した分散等技術検討を実施した。

提供を受けた代表的なe-DIPS法単層CNTの物性を表1に示した。いずれの単層CNTも高結晶性、高純度であることが分かった。また走査型電子顕微鏡(SEM)観察では、炭素不純物は少なく、観察できたものはいずれも繊維状であり、単層CNTの束(バンドル)構造を確認することが出来た。

表 2.5.3-2 e-DIPS法単層CNT物性

	Sample1	Sample2	Sample3
結晶性 (ラマン G/D)	1 0 4	6 2	4 8
純度 (熱分析減 量)	9 2 %	9 7 %	9 2 %
SEM			

(2) CNT分散技術開発

単層CNTは、直径が細く、バンドルとなりやすい。これについて上記SEM測定でも確認することができた。この性質がCNTの利用を制限している大きな原因である。バンドルを形成したCNTは予想される高性能を発揮することが出来ず、透明導電膜においても、高透明性、高導電性を両立することが出来ない。そこで我々はCNTのバンドルを解し、液中に安定的に分散する技術を検討した。東レでは2層CNTを用いた分散性向上検討が進んでいることから、この知見を活かして検討を進めた。分散剤、分散時間、濃度など、種々の分散条件を詳細に検討した結果、図 2.5.3-3 に示すように均一な単層CNT分散液を作製することができた。この単層CNT分散液は安定であり、調製後、室温保存で1ヶ月後でも沈殿を生成することがなく、後述する透明導電性についても変化がないことを確認した。



図 2.5.3-3 作製したe-DIPS法単層CNT分散液

(3) CNT膜形成技術

上記のように作製したCNT分散液を基材へ塗布することで透明導電膜を形成した。薄膜塗布技術など、本技術についても東レの2層CNTで検討した技術を活かして、フィルム基材上に安定的に塗工する技術を検討した。さらに塗工した膜の透明導電性について評価を行った。図 2.5.3-4 に今回の事業で検討した単層CNTの透明導電性到達点についてグラフを示す。

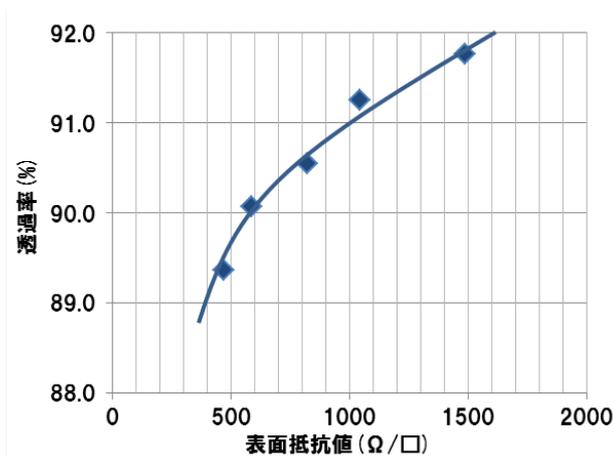


図2.5.3-4 e-DIPS法単層CNTの透明導電性

ラボでの評価となるが、透過率(基材込み)90%、表面抵抗値600Ω/□となった。当初目標(透過率90%、表面抵抗値500Ω/□)には未達であるが、透明導電性としては比較的高い特性を示した。

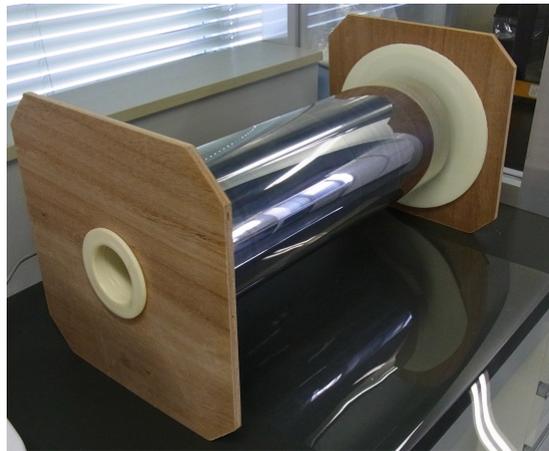


図 2.5.3-5 量産機塗工した単層CNTロールフィルム

2.5.3.3 無機系分散剤を利用した耐熱性・耐候性・機械特性に優れる単層CNT透明導電膜の開発

富士化学株式会社において以下の開発を行った。

(1) シリカ分散剤の高度化とシリカ分散剤によるSWCNTの均一分散技術の開発

無機系分散剤を用いた単層CNT分散液の分散性を向上させることを目的として、単層CNT分散液の光吸収スペクトル、ゼータ電位、X線小角散乱、ラマンスペクトルや電子顕微鏡などによってこの単層CNT分散液の分散状態の解析を行った。ラマンスペクトルからシリカ分散剤とCNT間に電子相互作用が確認された。これらの結果からシリカ分散剤の分散メカニズムが検討可能となった。また、分散剤の構造や条件に関する知見も得られた。

また、上記無機分散剤の分散状態の解析の結果を基にして、単層CNTの分散性を改善するため分散剤の粒子径や構造と分散性の相関について検討を行った。分散剤の粒子径や構造の違いで分散性に差異が確認された。これらを適切に制御することによってCNTの分散性を改善することがで

き、0.1 wt%の単層CNT分散液を実現できた。また、HiPco など数種類の単層CNTの分散性試験を実施したが全ての単層CNTを分散させることが可能であった。

(2) 均一な透明導電膜を調製する方法の確立

最終目標の表面抵抗値 $300 \Omega/\text{sq}$ 、光透過率 90%のCNT透明導電膜を作製するため、まず適切な単層CNTを選定した。入手可能な単層CNTを用いて透明導電膜を作製した結果、高い結晶性のCNTにおいて良好な結果が得られた。単層CNT分散液を塗膜した後に膜中に残留した分散剤の除去処理について除去条件を詳細に検討した。分散剤を除去した後の膜中に残存するシリカの量を X 線光電子分光法(XPS)により解析を行ったところ、シリカ由来のピークは検出されておらず十分にシリカ分散剤が除去されていることが確かめられた。表面抵抗値 $300 \Omega/\text{sq}$ 、光透過率 90%のCNT透明導電膜を作製することができ最終目標を達成した。このように、シリカ分散剤を用いた単層CNT分散液を利用して基材に塗膜する工程と、その後膜中に残存しているシリカ分散剤を除去する工程からなる透明導電膜の製造方法を確立した。また、ディップコート法、スプレーコート法やバーコート法などの塗膜方法によりCNT透明導電膜の作製試験を実施した。いずれの方法においてもCNT透明導電膜の作製が可能であったが、バーコート法による塗膜の結果は実用的なロールコートへの適応の可能性を示すものであると考えられる。

(3) 透明導電膜の耐熱性試験の実施

CNT透明導電膜の高温・高湿環境下での表面抵抗値の変化を評価した。2ヶ月間高温高湿環境下においたCNT透明導電膜の表面抵抗値の変化が小さく、安定性があることを確認した。

(4) 乾湿サイクル耐性の長期テストおよび機械的強度のデータ集積

CNT透明導電膜の機械的曲げに対する表面抵抗値の変化を評価した。直径 5 mm の円筒形のロッドに繰り返し巻きつける動作の後に表面抵抗値の変化を測定した。その結果、CNT透明導電膜の場合には表面抵抗値の変化はほとんど見られなかった。一方でITOの場合にはその抵抗値が負荷をかける前の約 80 倍に増加する結果となった。この結果はCNT透明導電膜のフレキシブルデバイス等への適用の可能性を示しており、ITOに対する優位性を実証することができた。

(5) 最終製品の試作と試作に基づく研究へのフィードバック

(1)、(2)で得られた結果から、ロールコート法による単層CNT透明導電フィルムを試作した。幅 40 cm の PET フィルムに 50 m に渡って塗膜することができた。試作した膜の表面抵抗値はラボスケールでの値と遜色ない値が得られており、スケールアップに対応可能であることを実証することができた。



図 2.5.3-6 単層CNT分散液の外観

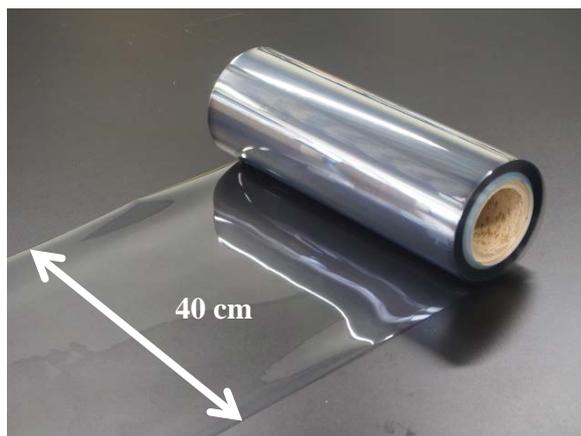


図 2.5.3-7 本事業で試作したCNT透明導電膜

IV. 実用化、事業化の見通しについて

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

CNTおよびその応用製品を取り扱う事業者が、自ら実施、あるいは民間試験機関への委託により、CNTの安全性評価や適切な安全管理が可能となるよう、本事業では、培養細胞による安全性試験手法と作業環境における暴露評価手法を構築し、さらに単層CNTについてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、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。また、安全性試験手順書、作業環境計測の手引きについては、英語版を公開し、国際学会や国際機関の会合などでの説明・配布を行ってきた。このように、CNTおよびその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性を評価する方法や安全性情報を提示することで、CNTの適切な安全管理と応用開発の促進を支援している。

今後は、引き続き技術相談や情報発信を進めるとともに、意見聴取により手法の改善を行う。特に、CNT複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことを受けて、CNT複合材料からの飛散物の測定・評価方法の開発を実施する。また、CNTの物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験系のみならず動物試験においても確認したい要望が強いことを受けて、動物試験のための試験設計や準備方法の手順も加えた安全性試験手順の拡張を実施し、これらについても、事業者に対する技術普及を行っていく。製造事業者及び業界団体からは、実用化を進める製品の提供を実際に受け、飛散試験を実施して実施例を拡充するとともに、提供先の品質向上にも貢献することで技術普及を加速していく。

開発した自主安全管理手法が国内および国際的な法規制動向や標準化の動向と矛盾しないことについても留意する必要がある。本事業期間中、欧米の法規制動向をウェブサイトや関係者へのヒアリングなどにより素早く把握するとともに、国際機関（ISO やOECD）の会合に参加して国際動向を把握し、日本語での情報発信を行ってきた。また、研究成果の国際展開を積極的に行った。例えば、OECDの調査研究事業（スポンサーシッププログラム）に試験データを提供するとともに、簡易有害性試験に関するラウンドロビン試験に参加し、スーパーグロス単層CNT試料と本事業で開発した試験液調整技術を提供した。また、ISOの技術仕様文書の作成に参加した。ナノ材料の安全性確保のための約束事を定める国際協調作業は今後もしばらく続くと考えられるため、情報収集および情報発信の取り組みは継続して取り組んでいく。

また、これまで開発した手法は主要な対象がCNTであったため、CNT以外のナノ材料への応用を行う必要がある。特に、実用化への期待が大きいグラフェンについては、安全性に関する報告がここ数年急増している。したがって、その状況を入念に調査し、必要ならば安全性試験や作業環境計測のケーススタディを実施し、我が国の事業者の自主安全

管理と安全性情報の付加による国際競争力の強化に貢献していく。

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. 1 帝人株式会社

本委託研究において、反応器容量として従来の4倍の大型eDIPS法合成装置を用いて量産のための基盤技術開発を行った結果、直径が精密に制御された単層CNTが合成され、かつ単層CNT収量1g/h以上での連続合成が達成できた。これにより、各種用途に応じて、少量でコストの見合う様々なCNTの用途開発、例えば単層CNTの大規模半金分離技術の開発やCNT半導体トランジスターの開発などに十分な量のCNT提供は可能となり、また助成研究にも大量合成CNTが利用され、単層CNTの実用化研究を大きく促進した。

しかしながら、CNTの実用化にあたりまた多くの課題が残されている。その一つは単層CNTの更なる大量合成とコスト削減技術の開発である。工業用原材料として利用する場合、現状の基盤技術ではeDIPS法CNTの生産性はまた低くコストも高い。低コストで高品質のCNTがより大量に合成できれば、CNTの優れた特性を生かした用途展開が広がると予想される。従って低コストの単層CNTの大量合成技術の開発は実用化にとって不可欠である。また実用化に際してeDIPS法単層CNTの高品質・高導電性という特性を生かして用途に適した加工プロセスの開発は必須である。例えば軽量導線としてのCNTファイバーの開発において、CNTファイバーに対して銅並みの導電特性が要求される。この特性を実現させるにはeDIPS法CNTの高導電性を損なわないファイバー加工技術は要求される。

帝人株式会社では、本委託事業に引き続き平成26年度にCNT実用化にむけてNEDO助成事業として「ナノ炭素材料軽量導線の開発」を行った。本委託事業で開発した量産基盤技術により合成したeDIPS法CNTを用いて開発したCNTファイバーは、公表されている他社・研究機関の物と比べ高い導電性を示すことを確認した。さらなる研究開発によりさらに導電性を高める可能性があると考えている。今後はさらにCNTファイバー以外にも応用展開を広げることを視野に入れて、コスト・性能の観点からバランスのとれた用途探索を考慮したい。

2. 2 東レ株式会社

東レ株式会社においては、フレキシブル性を有する透明電極が次世代デバイスの有力な選択肢の一つであると考えている。曲面電極の研究は数多くあるが、中でも基材一体型でフレキシブル性を有するフレキシブル透明電極は、自社製品が、他社との差別化を図ることのできる製品の一つになると考えている。本プロジェクトの研究開発では、これに必須

のフレキシブル導電材料であるCNTを効率良く合成できる基盤技術の確立を目指した研究を行った。この研究結果を利用し、用途に応じたCNT特性向上と、量産化プロセスの開発を行い、CNTの実用化を目指していく。

実用化するためには、

- ① デバイスとして必要なCNTの導電性能
- ② CNTの量産技術開発による低コスト化
- ③ 顧客要求を満足させられる供給体制（安定した品質、大量生産可能なプロセス）確立が必要と考えられる。

技術研究組合TASCにおいて、まず、我々はeDIPS法に代表される気相流動法による単層CNTの基本合成処方を確認し、精密合成された単層CNTの導電性能が他社の類似単層CNTと比べて非常に良好であることを確認した。また、単層CNTの直径精密制御合成が可能となり、これら直径の異なる単層CNTの性能評価によって、形状の違いによる物性（導電性）の差が明らかとなりつつあり、性能向上のために目指すべきCNT特性改良の方向性が明確になってきた。検討を継続し、更なる特性向上を行っている。

・更に、大型装置を導入してのスケールアップ化検討、CNT連続合成の改良検討を進めることによって、実用化のための合成プロセスに関する課題抽出も行っている。

・これらの成果によって、開発用途に向けたCNTの形状制御、およびスケールアップ化のための合成プロセス改良の方向性は見えてきたが、本質的なCNT単体のコストは、未だ高水準のままであり、複合材料として価値を創造するには更なる大幅な低コスト化が必要である。

・したがって、CNTを実用化するためには、量産化プロセスも考慮した合成条件検討によるCNT合成収率の改善によるCNT単体の低コスト化を行うと共に、多種多様な用途、顧客ニーズに対応できる量産化プロセスの可能性見極め、用途に応じたCNT形状の改良と形状制御技術の可能性見極めも行っていくことが今後の研究課題であり、助成研究にてこれら課題の改善を目指し、実用化につなげていく。

2. 3 日本電気株式会社

日本電気株式会社はICTシステム・社会ソリューション事業を主体にビジネスを展開している。これらの事業を差別化するためには、競業他社にはない、魅力的なハードウェア群がカギとなる。フレキシブル・低コスト・大面積等を特長とする印刷エレクトロニクスは、魅力的なハードウェア機器を創出するキーテクノロジーとなる。印刷エレクトロニクスのトランジスタ材料としては有機半導体材料を中心に研究開発が進められているが、弊社は安定性・電気伝導性において非常に優れた特性を持つ半導体型単層CNTをコア材料として位置づけ、自社製品の差別化に利用していく。本PJの基盤技術開発において、金属型・半導体型CNT分離技術に取り組んだ。この研究開発の成果を踏まえ、技術面の

実用性に目処をつけた上で、サプライチェーンとビジネスモデルの確立を図る。

単層CNTの電気伝導特性は1本のCNTで $10,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える非常に大きい移動度が報告されており、シリコン半導体の特性を大幅に上回る。また単層CNTランダムネットワークからなるCNT薄膜トランジスタにおいても $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度が報告されており、ポリシリコン薄膜トランジスタを上回る特性が期待できる。課題としては金属型CNTの混在によるオンオフ比劣化であったが、金属型・半導体型CNT分離技術の進展、本PJでの研究開発成果により低コスト化・高性能化への道筋ができてつつある。

しかし、単層CNTの真のポテンシャルを最大限に発揮するためには、移動度・オンオフ比・ばらつきなどのデバイス指標が従来の塗布・印刷型有機半導体トランジスタを大幅に上回り、ポリシリコンに匹敵する特性を塗布・印刷により実現する必要がある。そのためには、材料のもつ課題（低欠陥化、長さ・直径最適化）のみならず、成膜技術・デバイス技術における課題（薄膜均一化・しきい値制御・寄生抵抗低減など）の解決を引き続き行う必要がある。

材料としての課題解決としては、デバイス特性に優れた金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発、低欠陥分散技術の開発、分散CNTの長尺化、CNTCNT間コンタクト抵抗低減による高移動度化をめざす。また、eDIPS技術と緊密な連携により単層CNTの直径を最適化し、高オンオフ比・低寄生抵抗を両立させ、高品質なCNT材料技術を確認する。また、均一なCNT薄膜の塗布・印刷を実現するために、安定性・印刷特性・電気特性に優れたCNTインク組成を検討し、塗布・印刷技術を高度化する。

本PJでは塗布・印刷トランジスタ用CNTインクに用いる半導体型CNTの分離技術開発を精力的に行ってきた。また実デバイスでの特性評価のための基盤技術開発を行い、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を開発した。得られた成果は展示会（国際ナノテクノロジー総合展）、国内外学会（NT、MRS、IEEE Nano、応用物理学会、FNTG学会）、論文（JPCC、APEX）、広報（2件）などで積極的に外部発信し、パートナー発掘を行った。

PJ終了後は、デバイス特性に優れた金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発に取り組む。平成29年度には実用的な塗布・印刷トランジスタを作製可能な分離CNTインク技術、塗布・印刷技術を確認する。また、CNT材料や、CNTインクなどのCNT印刷回路製造のためのサプライチェーン確立を目指し、平成32年をめどにビジネスモデルを構築する。また、平成26年度から金属型・半導体型CNT分離技術に関してNEDO助成事業による研究開発を開始し、平成32年をめどにビジネスモデルを構築する。

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. 1 日本ゼオン株式会社

日本ゼオン株式会社は、これまで平成18年からNEDOプロジェクト（委託事業）に参画し、スーパーグロス法で得られる単層CNT（SGCNT）の合成技術、量産技術を確立しており、これら技術を集約したSGCNTの本プラントを平成27年度下期に稼働させる計画としている。当該プラントで生産するSGCNTは他のCNTと比較して多くの差別化特性を有するため、種々の応用が期待されているが、CNT事業を当社基幹事業とするためには、SGCNTの応用製品を継続的に市場投入する必要がある。そのような観点から、当社は平成22年から当該プロジェクト（委託事業）に参画し、SGCNTの分散技術開発を担当、複合化に関する多くの技術を蓄積してきた。さらに、平成23年から当該プロジェクトの応用研究（助成事業）にも参画し、SGCNTを用いたゴム複合材料、透明導電膜、熱界面材料を最終ターゲットとした基盤技術開発を実施している。

当該プロジェクトのテーマである、SGCNTを用いた複合材料を事業化するためには、

- ・製品ターゲット、ロードマップ明確化
- ・用途に応じたポリマー合成／配合技術開発
- ・大量（工業レベル）製造技術開発
- ・用途に応じた評価技術開発

が必須であるため、これら技術開発については応用研究（助成事業）を通じて継続して実施していく。特に、実用化のためには、製品ターゲットの設定、競合との差別化、特許戦略、確度の高い市場要求の情報入手が重要であるため、サンプルワークを進める中で市場の要求、情報を吸い上げ、適宜研究にフィードバックする形で、実用化に必要な技術開発を推積極的に推進する。また、委託事業側からの技術導入を積極的に進め、開発スピードを上げることによりSGCNTを用いたキラアプリケーション創出を目指す。



図4-1 スーパーグロスカーボンナノチューブの特性

現在、当社が想定している事業化戦略として、当社既存事業との融合、SGCNTの特長が生かせる新事業の創出により、CNT事業の拡大を目指す計画としている。既存事業との融合分野では、当社が既に有する販売チャネルを活用し、高次顧客との連携を通じ、製品ターゲットの明確化、製品に最適な配合設計、評価技術開発を行い、開発スピードを向上させ事業化を促進させる。また、新事業創出については、SGCNTが有する差別化特性（長尺、高純度、比表面積）が生かせる分野をターゲットとし、当該分野に必須な技術開発を進める。委託事業側からの技術導入、当社がこれまで参画してきたCNT関連のプロジェクトの知見、経験を適宜横展開し、開発スピードを上げ、事業化を円滑に進めると共に、戦略的特許網構築により、他社参入障壁を高める施策を併せて実施することにより、競争優位性を維持する計画としている。

また、平成26年度からより高収率を目指した合成技術の研究開発、および高熱伝導率ゴム材料の研究開発をNEDO助成事業として開始した。

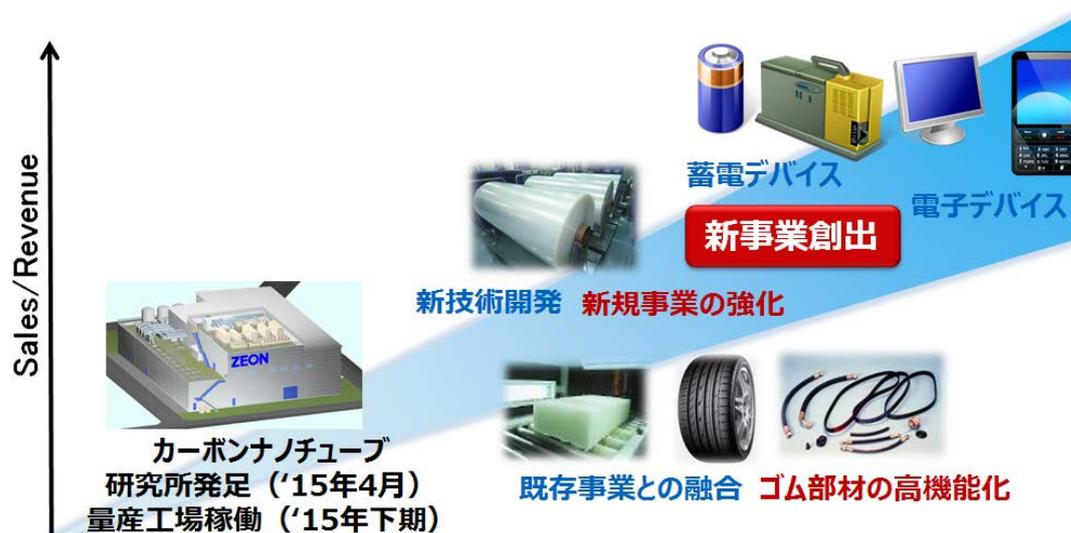


図 4-2 スーパーグロスカーボンナノチューブ事業化の流れ

3. 2 住友精密工業株式会社

金属に単層CNT他カーボンフィラーを分散・複合化することにより、高い熱伝導特性を有する材料が得られたが、これをパワー半導体の冷却用や熱交換器等に使用する部材として実用化するためには、更なる低コスト化、高性能化、高付加価値技術の付与等の取り組みが必要である。

低コスト化については、原料コスト、プロセスコストが二大要因である。原料コストについては、CNT他カーボンフィラーの低コスト化が重要である。それに向けて低コストメインフィラーによる開発等も進んだが、開発当初に想定した原料コストの実現には至っておらず、CNT、カーボンフィラーの生産メーカーの技術動向に注目し、適切な時期を考慮して、原料コストの低減予測を見極める必要がある。プロセスコストについては、本

開発において適用した放電プラズマ焼結法（SPS）は、パルス状大電流を用いるジュール熱により急速昇温が可能で、非常に緻密な焼結体が得られる優れた試作装置ではあるが、高価なグラファイト製焼結型を用いた事実上バッチ生産であり、バッチ当たりの試作数量は最大3個程度が品質保証上の限界であることから、特殊な超高価格帯の製品へは対応可能であるものの、本研究で開発された高熱伝導材が幅広い市場で採用されるには、生産性、コスト面での対応が困難であることが本研究により明らかとなった。一方、従来、酸化被膜の影響により難焼結性を有するアルミニウム材料の焼結には、SPSが最適で、これ以外では困難と考えられていたが、HIP（Hot Isostatic Press；熱間等方プレス）等でも焼結が可能であることが新たな知見として得られている。これによりバッチ当たりの同時焼結数を1桁増加させることが可能であると予想されるが、HIP処理特有の、前処理でのカプセル化、および焼結後のその除去工程が加わるため、連続化方式等も考慮し、幅広い市場要求を満足する低コスト・高生産性の両立した革新的な生産手法の確立が不可欠である。HIPによる焼結（複合化）が可能となったことは、従来、強固な酸化被膜の影響で、困難とされていたアルミニウム材料の焼結に、新たな低コストの既存技術を適用できる可能性を示しており、原料の低コスト化に合わせてこれを実現できる場合には、高性能・低コストの開発材の実用化が可能と考えられる。

高性能化については、熱物性については概ね市場要求を満足するものの、製作方法の関係上、熱異方性を有することから、製品適用に向けては、その設計面からのフォローを行い、ユーザーに開発材の有効性を確認して頂くことが重要である。また、本開発材は熱物性を最優先させており、強度は純アルミニウムと同等以下であり、2次構造材には適用可能であるものの、1次構造体への適用には困難であり、適用製品が限定される。更なる高強度化に取り組むことにより、適用製品を大幅に広がり、事業化が達成できうるものと考えられる。

高付加価値技術については、住友精密工業株式会社でのNEDO助成事業で、ろう付け技術開発等により、開発材にフィン等を冶金的に直接接合する用途を得ている。これにより、界面の熱抵抗が低減されることから、熱対策には有効な活用が可能になるものと考えられる。

熱対策のニーズは急激に増大しており、更なる材料やプロセスの低コスト化、高付加価値化等の達成により、開発材は実用化の用途が得られると想定している。実用化の用途が得られた場合には、その事業化の為に、生産設備への投資、協力会社との協業体制を構築し、開発材の市場投入の計画を推進する。事業化の計画としては、航空・宇宙用途等の高付加価値応用製品を優先し、5年後の平成32年に数億規模の販売が予想される民間航空機エンジン用途への投入を図る。より低価格が望まれるパワー半導体市場に関しては、航空・宇宙用途での開発において技術力や生産性をさらに向上させ、低コストを図ることにより、事業としての見通しが得られれば、平成32年以降に数十億規模の本格上市を目指す。

4. 研究開発項目②-3-3 「グラフェン基礎研究開発」

本研究で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、最終目標を達成した。この成果に基づく実用化、事業化の見通しについて、下記に述べる。

4. 1 フレキシブルグラフェン透明導電フィルム

本研究項目では、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した。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を実証した。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、最終目標を達成した。またサンプル評価可能な実用サイズ（A4）の大面积グラフェン透明導電フィルムも実現した。さらに他の既存材料と比較検討を行い、特性を評価した上で利用が有望な用途の抽出・応用先の検討を行った。

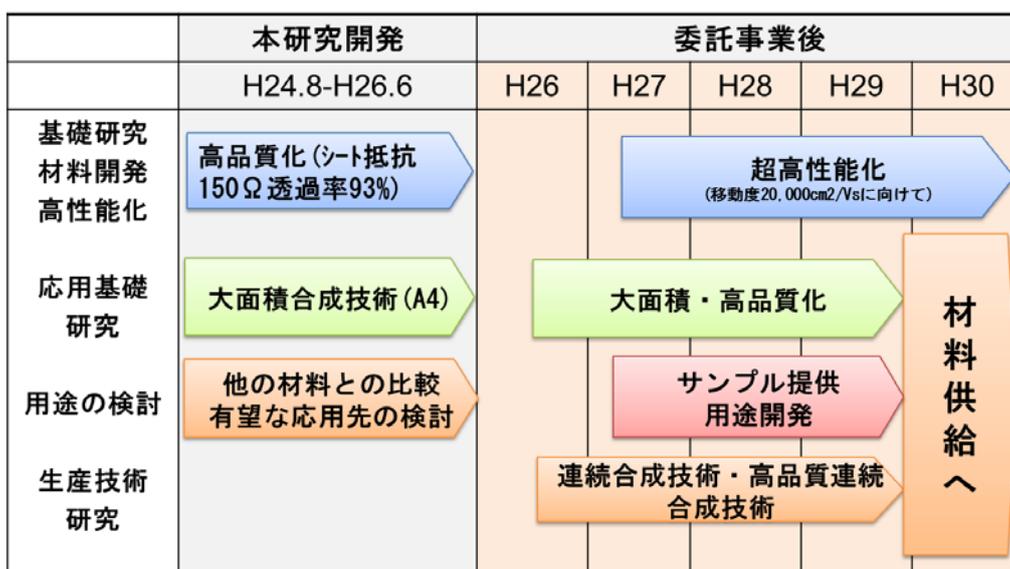


図 4-3 フレキシブルグラフェン透明導電膜フィルムの研究開発ロードマップ

上図はフレキシブルグラフェン透明導電フィルムを供給するに至るまでの、本研究開発およびその後の研究開発の関係を示すロードマップである。本研究開発では、材料の基礎研究として、グラフェンの結晶品質の向上による低抵抗化と高透過率を実現した。またこの目標が順調に達成できる見通しが立ったので、本研究開発期間中に実用サイズの大面積化に取り組み、A4サイズの合成技術開発の目標を追加し、実現した。このように、本研究開発では、材料基礎研究と応用基礎研究を同時進行で進めることにより、開発機関の短縮と課題の抽出と材料基礎研究と応用基礎研究に共通する課題の抽出と解決を図った。特にグラフェンは原子層という極限の薄さのため、課題の抽出を慎重に進める必要があった。これは、本研究開発後の実用化に至るまで本質的な問題であり、柔軟なアプローチが求められる。

本研究で抽出した有望な用途として、今後主流となると考えられる非常に薄くてフレキシブルなデバイスを抽出した。また、グラフェンの高いフレキシビリティを利用したウェアラブルデバイスの電極などは有望な用途と考えられる。そのような用途に向けて、実用的な大面積での高品質化、生産技術研究・量産化技術（ロールツーロールを基本とするフレキシブルグラフェン透明導電フィルム作製技術）の確立が第一に必要である。フレキシブルデバイスの筆頭材料である有機ELなどとの組み合わせは、グラフェンの原子層の薄さという特長から期待が大きい。有機ELのような面発光デバイスの電極としては、透明電極の閉じ込め効果（導波モード）による光取り出し効率の低減が課題となっている。これは従来のITO電極が数百nmという厚さを有することに起因する。一方グラフェンを利用する場合は厚さがナノメートル程度と薄いため、導波モードによるロスはほとんど無視できると考えられる。一方グラフェンの課題は、有機ELに適用するためのより一層の低抵抗化を如何にして達成するかである。

グラフェンは原子層の薄さとたいへん大きな移動度を最大の特長とする材料である。特に高移動度は用途開発を拡大する上で重要な要素と考えられる。例えば、グラフェンのフレキシビリティと高移動度を組み合わせることにより、高周波相互接続や無線通信デバイスなど、新しいコンセプトのデバイス実現が期待される。グラフェンを応用することにより、フレキシブルな高周波電子デバイスと同時に、フレキシブルなアンテナや高周波電磁波シールドが想定できる。したがって、工業的にグラフェンの高移動度を利用できるような製造技術の開発がたいへん重要であると考えている。以上のことから、上図のような材料供給に至るロードマップを掲げる。

さらに本研究では複合化技術開発の一環として、黒鉛を原料とするグラフェンフレークの高品質作製技術開発に取り組み、オリジナルな物理的手法（せん断剥離法）および化学的手法（黒鉛層間化合物形成法、など）の開発を世界に先駆けて実施した。その結果、コスト的に有利である黒鉛を出発原料としたグラフェンフレーク形成においても、実用化の期待が高めることができた。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：尾池工業株式会社

本プロジェクトによって、グラフェン合成および転写技術の飛躍的な向上が見られ、静電容量タッチパネルに利用されている透明電極フィルムの電気伝導性が得られた。

次の工程は、電気伝導性の面内バラツキやグラフェン転写工程の改善を実施することである。

電気伝導性の面内バラツキは、タッチパネルの位置認識に直接関連する項目であり、バラツキが大きいとユーザーがタッチした場所とタッチパネルで読み取られた場所が大きくずれることとなる。グラフェン転写工程は、現在銅箔上にグラフェンを形成したのち、PETフィルムなどの透明基材に移す工程であるが、銅箔のエッチング時にグラフェンの一部剥離、不純物吸着などでグラフェン品質が低下する。また、銅箔のエッチングはエッチング液の濃度管理、長時間の水洗工程が求められることから非常に高いコストとなる。

グラフェンは折り曲げに強い点、化学薬品に強い点、可視領域だけでなく赤外領域に高い透過性を有する点など、ITOにはない特性を有している。これらが生かせる市場の開拓も合わせて重要である。

上記課題は、これまでグラフェン研究開発の先端を走るTASCグラフェン事業部と共に実施して解決していく。

研究課題の解決、市場開拓の後、顧客へのサンプルワークを実施する。顧客からの要望があり、コストが見合えばグラフェン透明電極の製品開発部門を立ち上げ、プレ生産を行う。さらに、需要の増加が見込まれれば設備投資を視野に入れた量産化を図る。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：東レ株式会社

東レ株式会社は、本研究の成果をもとに、グラフェンの生産技術とフィルム加工技術との融合を図り、他材料のフィルム同等以下のコストで、タッチパネルメーカーが認める透明導電性、耐久性、パターンニング特性を有するグラフェン透明導電膜技術が完成し、事業として見合う用途があり、かつ設備投資も含めて採算性がとれると判断した場合、東レのPETベースフィルムを使用して、透明導電性フィルムとして事業展開を進めるための開発を行う。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：大日本印刷株式会社

大日本印刷株式会社では、複合化プロセス開発において培った黒鉛の液相剥離技術を元に、剥離グラフェン分散液の実用化を方針としている。安価な黒鉛を液相で剥離して得られる分散液なので、低コストで高導電率の膜を作製可能である。

この液相剥離技術は黒鉛だけでなく種々の無機層状化合物に適用することで、高誘電率や高い電気絶縁性、高い放熱性等をそれぞれ有する高機能膜への展開が可能と考えられる。従来、バインダー無しでは膜形成が不可能であった無機材料について、ノーバインダーで

作製できる可能性があり、飛躍的な高性能化が期待できる。

ただ実用化には剥離グラフェン分散液から作製される膜について導電性等の基本的な特性が不足しており、分散液自体についても長期分散安定性や製造安定性等の課題がある。そこで指針としては、剥離グラフェンの特性を活かした用途探索を実施しながら、基本的な特性である導電性能向上の技術開発を優先的に行っていく。

具体的には、剥離グラフェン薄片の高導電率化だけでなく、分散液の安定性確保のための技術開発を行う。特定の用途候補を見出したら、基本性能の確立を目指した開発を実施するとともに、分散液の製造技術開発を行っていく。

4. 2 高熱伝導性多層グラフェン放熱材

本研究では、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 $2\times 2\text{cm}^2$ 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。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：株式会社カネカ

プロジェクト期間中、多層グラフェンの用途開発を行い、外部へのサンプル供試を行なった。センサー分野、熱分野での実用化の見通しについて記載する。

（1）加速器ビームの診断用途（センサー用途）

高エネルギー加速器研究所（KEK）と共同でビーム形状診断用のとして多層グラフェンの評価を行なった。その結果、以下の優れた特性を有する事が明らかになった。

- ①ほとんどエネルギーロスが無い。（非破壊）
- ②放出される2次電子の数が多い。（高い検出効率）
- ③広いエネルギー領域での使用が可能。（高い耐熱性）

この結果を踏まえ、(株)カネカでは平成27年中に商品化を行なう予定である。

（2）層間熱接合材料用途（熱の分野）

層間熱接合材料（TIM）としての多層グラフェンの特性を評価した結果、優れた特性のTIMが実現できる可能性がある事が分かった。現在、その特徴を明らかにするべく検討している。今後、製造技術の確立、外部へのサンプル供試を実施し、早期の実用化を目指す。

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

4. 3. 1 実用化・事業化

本研究開発で得られたグラフェン結晶については、

- ① 人工視覚（人工網膜）用グラフェン電極として
- ② プラスチック透明導電膜として
- ③ 燃料電池用セパレーターとして

多数の企業が注目し、実用化の研究開発を行っている。

また、グラフェン成膜用マイクロ波励起表面波プラズマCVD装置の実用化・事業化も神港精機(株)を中心に展開されている。

現在、中部大学と神港精機は共同研究契約を結んでグラフェンおよびその他カーボン膜の応用についての研究に取り組んでおり、今後もこの研究開発の結果をフィードバックし、装置の最適化を行う。

また、研究成果を発表、デモサンプル作製、プロセス面の助言など中部大学の協力を得ながら、R&Dタイプの装置のPRを行い、販路拡大を進める。

今後は、グラフェンの大量生産方式であるロールツーロール方式を採用入れてコスト低下を図り、事業化を進めていく。

4. 3. 2 波及効果

- ・グラフェンの特徴を活かしたグラフェン透明導電膜
- ・人工視覚（人工網膜）用グラフェン電極
- ・マイクロ波プラズマCVDによる低温ガス成長を活かした燃料電池

に対して、波及効果が出ている。

また、グラフェン成膜用マイクロ波冷気プラズマCVD装置は、太陽電池の透明導電膜として注目されており、特にオールカーボン太陽電池の製作に適合している。

さらに、この新しい材料の研究を通して、多くの研究者・技術者の育成に貢献できた。

5. 技術普及活動

5. 1 試料提供による実用化の推進

本プロジェクトでは、研究成果を用いて各企業での用途開発と事業化の促進を目的に、技術移転や試料の提供を行った。

提供する試料は研究成果の中から、実用化が期待できるもの、数量的に提供可能なもの、TASC組合員企業の合意を得られたもので、8種類を選別した（表4-1）。

表 4-1 試料提供の試料一覧

	名称	物性値等
1	eDIPS-CNT	1~2nmの範囲で希望に合わせて応相談
2・1	金属型CNT (eDIPS-CNT)	純度 95%以上
2・2	半導体型CNT (eDIPS-CNT)	純度 95%以上
3	CNT不織布 (SG-CNT)	導電率 : 50S/cm, 比表面積 : 500~1000m ² /g
4	高伝熱ゴム (SG-CNT)	熱伝導性 : 20W/m・K
5	高電気伝導ゴム (SG-CNT)	電気伝導度 : 20S/cm
6	低添加導電性大面積ゴム (SG-CNT)	CNT充填率 : 1wt%未満, 体積導電率 : 1S/cm以下
7	CNT複合材料 (SG-CNT) (樹脂・ゴムとの複合品、水・溶媒への分散品)	ゴム : NBR、SBR、フッ素ゴム、シリコンゴム等 樹脂 : アクリル系、スチレン系等
8	高熱伝導アルミニウム・CNT複合材	熱伝導率 : 850W/m・K, 引張強度 : 70MPa
9	CNT薄膜トランジスタ用インク	移動度 : 3.6cm ² /V・s, オンオフ比 : 10 ⁵

プロジェクト期間中の試料提供数は 112 件であった。その結果を次の様に分類し案件数をカウントし、解析した (図 4-4)。

まず、提供した試料を提供先では、目論み通りの性能を発現するか試作をしてみる。そして、もくろみ通りの試作品が出来上がり、実用化の可能性が確認できて、実用化に向けてNEDOの助成事業へとつながっていった案件(A)は3件であった。

試料提供後にマーケット状況の変化、会社の方針や社会環境の変化により、試料品の評価結果の良し悪しに拘らず、事業化につなげることを断念しなければならなかった案件数の合計は13件で、内、試作品の評価結果が良好だった案件(B)は6件で評価結果が十分でなかった案件(C)は7件であった。

試料提供したところ、試料から試作品をうまく作ることが出来なかった、あるいは試作品を作っても所望の性能をうまく発現させることができなかった案件の内、TASCやT

A S C組合員の所有している技術の移転や今後の技術フォローで所望の特性を発現できる可能性のある案件 (D) は 34 件であった。

試作品がうまく作れなかった、試作品が所望の性能をうまく発現しない案件で、試料提供先の試作プロセスが特殊でその後のフォローが出来なかった案件 (E) が 5 件、試料提供先が技術フォローに必要な情報の開示を受ける事が出来なかった案件 (F) が 15 件、又、単層 CNT の用途として不適合と判断される案件 (G) が 23 件であった。

このほか、CNT の粉散剤開発の為に試料提供した案件 (H) が 3 件、大学での用途開発に試料提供した案件 (U) が 16 件であった。

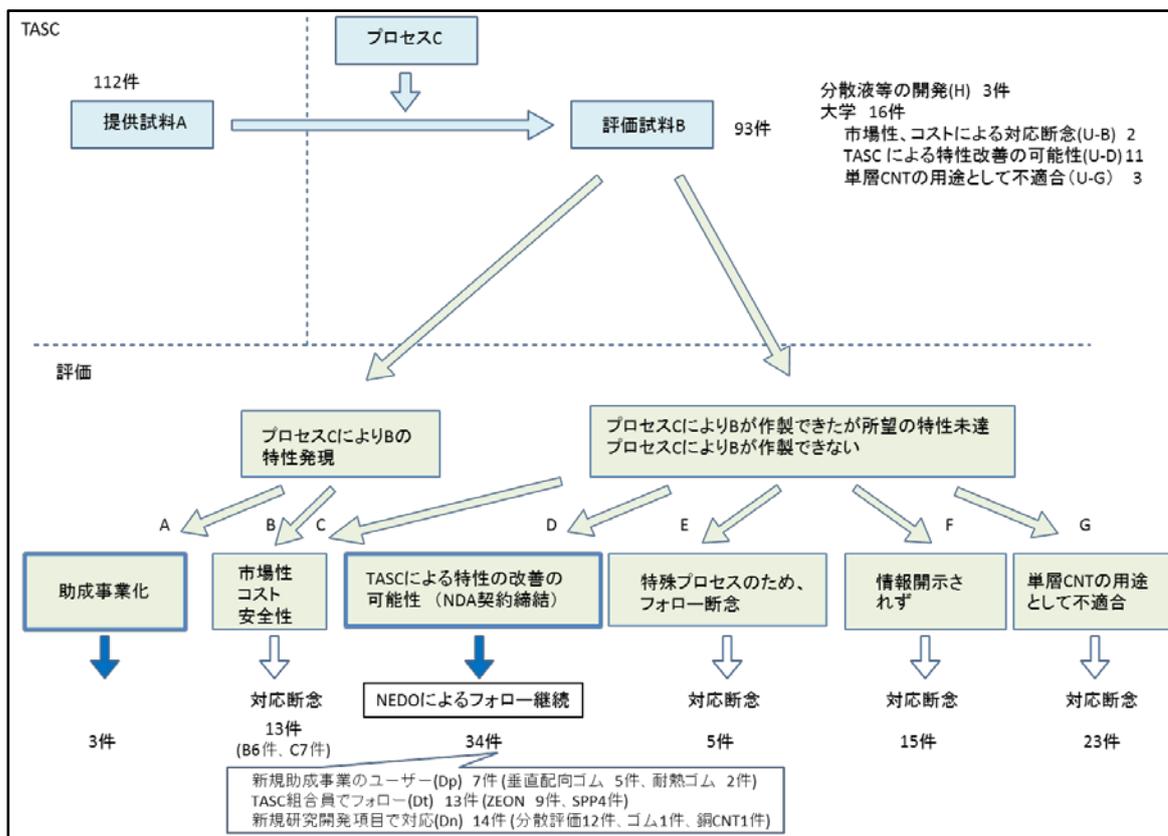


図 4-4 試料提供結果の解析図

これらの案件の内、NEDOの助成事業に繋がった案件 (A) の 3 件と技術フォローで特性の発現が期待できて、実用化の可能性のある案件 (D) の 34 件については引き続き NEDO がフォローする。

実用化可能性のある案件 (D) 34 件のフォローについての内訳は、新規 NEDO 助成事業のユーザー案件 (Dp) 7 件、TASC 組合員でユーザーとしてフォローする案件 (Dt) 13 件、新規プロジェクトの研究開発項目で対応する案件 (Dn) 14 件である。

提供した試料別に結果を分析した (表 4-2)。

表 4-2 試料毎の試料提供結果の分類

		A	B	C	Dp	Dt	Dn	E	F	G	H	U-B	U-D	U-G	計
1	eDIPS	2	2	2	0	2	1	1	2	2	1	0	1	1	17
2	半金分離	1	0	0	0	0	3	1	3	2	0	0	6	2	18
8	金属	0	1	0	0	4	0	0	2	5	0	2	0	0	14
7	分散液	0	2	4	0	5	4	1	6	10	2	0	3	0	37
5	樹脂ゴム複合体	0	1	1	2	2	6	2	0	2	0	0	0	0	16
4	高伝熱ゴム	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
3	不織布	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	1	0	4
6	低添加導電性樹脂	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
	計	3	6	7	7	13	14	5	15	23	3	2	11	3	112

分析から明らかになったことは、不織布と低添加導電性樹脂についての興味が少なかった事である。不織布として使用する場合の他の材料との差別化が考えられないことが要因として考えられる。又、低添加導電性樹脂は、それぞれのユーザーが分散液を使用して独自に開発する事になり、汎用の樹脂に分散した試料については魅力がなかったと考察した。

試料提供の要求が一番多かったのは分散液で、それぞれの提供先で、分散液と独自のゴムやプラスチックで独自に複合材を試作した他、分散液を塗布しプラスチック表面の帯電防止や透明導電膜とするケース等があった。この場合分散性とカーボンナノチューブの形状を維持して複合化させるが困難で、技術フォローをしているが、未だ解決に至っていない。今後、分散性評価技術を新規プロジェクトで開発し、問題を解決し実用化を推進する。しかしながら、分散液を試料提供した先でのプロセスが複雑で多岐に及ぶ事、企業ノウハウで技術やプロセスを開示されない事で断念することになった案件もあった。

技術普及活動は、試料提供だけでなく委託事業で開発したTASCの保有する技術を必要とする企業に移転する技術移転を実施した。特に試料提供先で評価試料（試作品）を作製するプロセス(c)で、目標とする試作品を技術移転で短納期に完成させることは、実用化の推進につながった。プロジェクト期間中、13件の技術移転件を実施した。

5. 2 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」に於ける試料提供

本プロジェクトの成果物を実用化の促進に向けて、事業化を目指す企業に試料配布を実施した。その中で、実際に試料を取り扱った企業から、事業化に向けてのCNTの安全性に関する課題を挙げてもらった。取り上げられた問題点や懸念点は新規プロジェクトの研究課題として取り組むことにする。

事業化される製品によって、製造プロセスが異なり製造現場での取り扱い方が異なる事。最終商品として、市場での取り扱われ方も異なるので、事業化を目指す最終製品毎に懸念や問題点を整理した（表4-3）。

表4-3 程及び製品における安全性研究のニーズ

最終製品	製造工程及び製品における安全性研究へのニーズ
Oリング	摩耗等で発生する微粉の生体影響
アクチュエーター	複合材料から飛び出してくるCNTがあるのかないのか、どのような形で出てくるのか。複合材料の廃棄指針。
内視鏡材料	CNT複合材料における皮内試験、急性全身毒性試験、細胞毒性試験、感作性試験、埋植性試験、復帰突然変異試験
導電性コーティング材	CNTに残留する金属の安全性への影響。コーティングの摩耗に伴ってCNTの飛散がどれほどなのか。CNT濃度と飛散量について。
放熱板他	製造現場における簡易な作業方法。CNTの飛散に対する有機溶媒を使う際の指針。製品からの摩耗による飛散。最終処分方法。
CNT分散剤、分散液	e-DIPSの直径が変わり物性値が変われば安全性が変わるのか。移送搬送中の飛散対策。
帯電防止プラスチックシート	分散液の取扱指針。乾いた時の飛散。摩耗層の影響
電波シールド材	練り込んでしまえば露出したり単独で飛散する心配はないと考えている
透明導電膜	クローズド化した系から本当に出ないのか
配線材料	飛散した粉じんなどの環境測定が簡便にできる方法。材料の廃棄方法。

試料提供で結果から得られた事業化を進める企業が必要としている情報をまとめると

- (1) 製品からのCNTを含んだ飛散物の生体に対する影響と飛散物の測定方法
- (2) CNTの物性や含有物による生体への影響
- (3) CNT複合材料加工時の屑や製品の廃棄、処分方法

であった。

これらの情報を踏まえて、新プロジェクトでの研究開発方針は

- (1) 製品からの飛散物の影響、測定方法の開発を重点化する。
 - (2) CNTの物性の違いによる生体影響を簡便に検出する試験方の開発を継続し、更に動物試験方法も紹介する。
 - (3) 廃棄、処分方法については今後の研究課題とする。
- を提案した。

6. 研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発

6. 1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発（住友精密工業）

金属に単層CNT他カーボンフィラーを分散・複合化することにより、高い熱伝導特性を有する材料（高熱伝導性複合材料）が技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構における委託研究にて得られたが、これをパワー半導体の冷却用や熱交換器等に使用する部材として適用し、実用化するためには、更なる低コスト化、高性能化、高付加価値技術の付与等の取り組みが必要である。

高熱伝導性複合材料に占めるコストについては、原料コスト、プロセスコストが二大コストである。

原料コストについては、CNT他カーボンフィラーの低コスト化が重要である。それに向けて低コストメインフィラーによる開発等も進んだが、開発当初に想定した原料コストの実現には至っておらず、CNT、カーボンフィラーの生産メーカーの技術動向に注目し、適切な時期を考慮して、原料コストの低減予測を見極める必要がある。

プロセスコストについては、技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構における委託研究や当初、本事業で適用した放電プラズマ焼結法（SPS）は、パルス状大電流を用いるジュール熱により急速昇温が可能で、非常に緻密な焼結体を得られる優れた試作装置ではあるが、高価なグラファイト製焼結型を用いた事実上バッチ生産であり、バッチ当たりの試作数量は最大3個程度が品質保証上の限界であることから、特殊な超高価格帯の製品へは対応可能であるものの、開発された高熱伝導性複合材料が幅広い市場で採用されるには、生産性、コスト面で対応が困難であることが明らかとなった。

一方、従来、酸化被膜の影響により難焼結性を有するアルミニウム材料の焼結には、SPSが最適で、これ以外では困難と考えられていたが、HIP（Hot Isostatic Press；熱間等方プレス）等でも焼結が可能であることが、本開発を通じた調査により新たな知見として得られている。また、SPSとHIP焼結で製作した高熱伝導性複合材料では、断面組織、材料強度、熱特性に顕著な差がないことが本開発で確認できた。HIP焼結を採用することでSPSと比較してバッチ当たりの同時焼結数を1桁増加させることが可能であると予想されるが、HIP処理特有の、前処理でのカプセル化、および焼結後のその除去工程が加わるため、連続化方式等も考慮し、幅広い市場要求を満足する低コスト・高生産性の両立した革新的な生産手法の確立が不可欠である。HIP焼結（複合化）が可能となったことは、従来、強固な酸化被膜の影響で、困難とされていたアルミニウム材料の焼結に、新たな低コストの既存技術を適用できる可能性を示しており、原料の低コスト化に合わせてこれを実現できる場合には、高性能・低コストの開発材の実用化が可能と考えられる。

高性能化については、熱物性については概ね市場要求を満足するものの、製作方法の関係上、熱異方性を有することから、製品適用に向けては、その設計面からのフォローを行

い、ユーザーに高熱伝導性複合材料の有効性を確認して頂くことが重要である。また、高熱伝導性複合材料は熱物性を最優先させており、強度は純アルミニウムと同等以下であり、2次構造材には適用可能であるものの、1次構造体への適用には困難であり、適用製品が限定されていたが、本開発において、高熱伝導性複合材料に高強度アルミニウムをクラッドすることにより、クラッド材を含めた全体の強度を純アルミニウム以上に高められることを明らかにした。

高付加価値技術については、本開発でのろう付け技術開発により、高熱伝導性複合材料を組み込んだ製品モデルにフィンを冶金的に直接接合する目途を得た。これにより、界面の熱抵抗が低減されることから、熱対策には有効に活用できると考えられる。また、製品モデルへの耐食性を向上させる表面処理技術等の周辺技術も開発することができた。これらを兼ね備えることで、適用できる製品を広げ、実用化の可能性が高められたと考える。

これまでの市場調査、および技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構との連携によるサンプル提供・評価により、放熱対策分野での優れた高熱伝導性を有する材料への期待やニーズは非常に高く、その高熱伝導性材料が、性能・コスト・信頼性、その他周辺技術を兼ね備えた場合には実用化の目途が得られると想定している。実用化の目途が得られた場合には、その事業化の為に、生産設備への投資、協力会社との協業体制を構築し、開発材の市場投入の計画を推進する。

開発した高熱伝導性複合材料と類似したカーボン-アルミニウム高熱伝導性複合材料を開発しているメーカーは、国内に2～3社存在するが、いずれのメーカーも試作レベルに留まり、量産化には至っていない。住友精密工業でもこれまで試作品レベルに留まっているが、今回の開発により、耐熱疲労性、耐環境性、耐食性、信頼性向上など高熱伝導性複合材料自体の開発に加え、熱対策製品をまとめる上で高付加価値を与えるろう付け・溶接などの接合技術や表面処理技術等の周辺技術を開発することができた。これらの技術を兼ね備えることで適用できる製品の幅が広がった。

炭素繊維、ダイヤモンド粒子、カーボンナノチューブや気層成長炭素繊維などは高い熱伝導率を有しており、これらをフィラーとして熱伝導率の向上を狙った金属系、樹脂系複合材料の開発が盛んに行なわれているが、放熱機器への適用を念頭に、軽量性を考慮した高熱伝導性複合材料の研究開発ならびに実用化はされていない。

住友精密工業は基幹技術として航空機・鉄道車両・特殊車両用途の熱交換器・ヒートシンク・パワーエレクトロニクス機器用半導体冷却装置等の設計・製造技術・市場を既に保有しており、他社と比較して、高熱伝導性複合材料の市場投入を有利な立場にあると考えている。

事業化の計画としては、航空・宇宙用途等の高付加価値応用製品を優先し、5年後の平成32年に数億規模の販売が予想される民間航空機エンジン用途への投入を図る。鉄道車両、特殊車両用途やより低価格が望まれるパワー半導体市場に関しては、航空・宇宙用途での開発において技術力や生産性をさらに向上させ、低コストを図ることにより、事業と

しての見通しが得られれば、平成32年以降に数十億規模の本格上市を目指す。

6. 2 導電性高分子複合材料の開発

(東海ゴム)

電極材料の進展と製品イメージを図4-5に示す。NEDO事業による単層CNTを用いた電極材料にポリマーや電気制御等の技術を進展させ併せることで、人にやさしい柔らかさを発現でき、健康介護分野とはニーズが合致する。健康介護分野向け商品として体圧分布センサのSRソフトビジョン、床ずれ防止アクティブマットレス、介護支援ロボットなどスマートラバー応用製品を開発している〔住友理工HP〕。

柔軟な電極の特徴を活かし、全てゴムでできたSRスピーカー、押す強さで多段入力可能な次世代マウスなどの試作品を開発している。これらは、事業開始時点(期初)の想定用途である健康介護以外の用途であるが、展開を進めている。

開発した電極の性能として、電極の弾性率と導電性の関係を図4-6に示す。当初の目標には到達していないが使用可能領域にあり、同様の用途を想定した他の競合技術(文献、特許)に対して優位である。

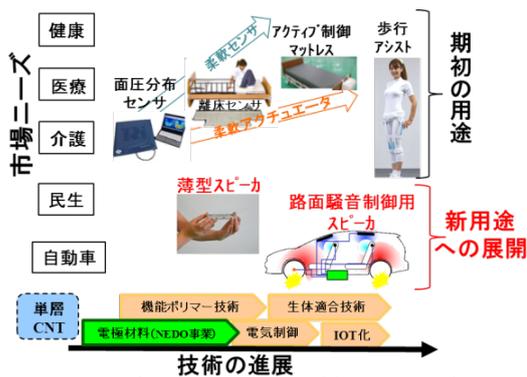


図4-5 電極材料の進展と製品イメージ

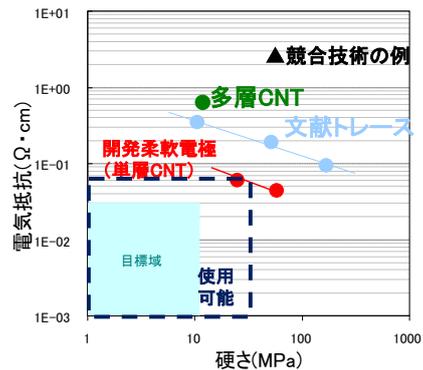
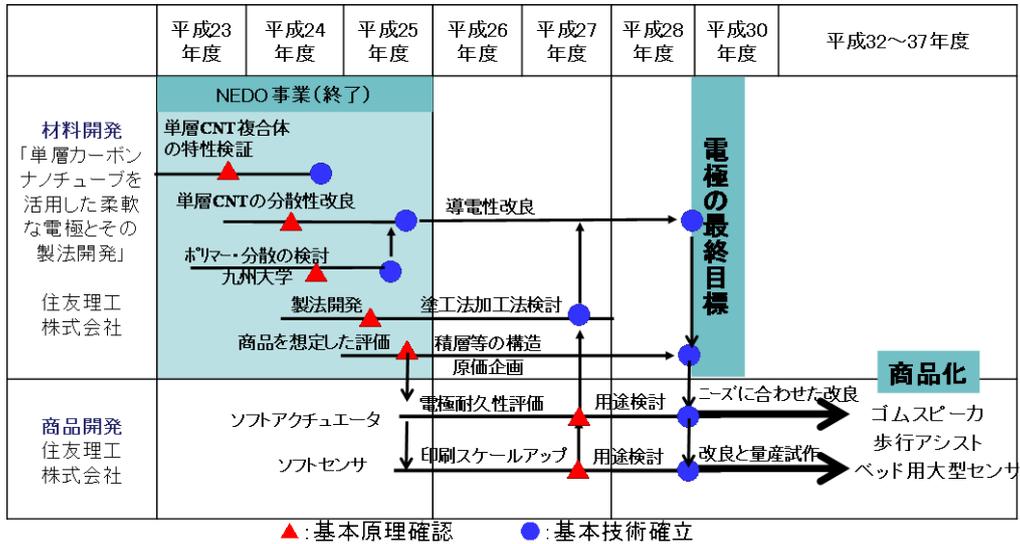


図4-6 電極の弾性率と導電性の関係

表 4-4 実用化・事業化までのシナリオ



実用化に向けた課題と今後の方針に関して、ターゲットによって課題が異なるが、重要な課題である耐久性や印刷性に関しては、現在も改良を継続している。単層CNT複合体のコストに関しては、他の導電剤との併用による性能とのバランス検討が必要になっている。

実用化・事業化までのシナリオを表1に示す。電極の最終目標を目指すことと並行して、客先ニーズに対応した電極の導電性や塗工性の改良を行う。

量産化技術確立の見通しに関して、電極材料の原料である単層CNTを最も効果的に機能発現できる材料の作製は、社内での小スケールで信頼性を確立した上で、外注でのスケールアップを検討。再現性を確認した。

成膜と素子の製造法を形状や構造設計の理由から、センサーとアクチュエータで変えている。スクリーン印刷では、単層CNTによる粘度UPにより成膜性が悪化している。単層CNTの減量による成膜性と導電性の両立、また、製造タクトと膜の性状の両立が課題である。

フィルムとして製造する方法は、連続的に塗工できるがロスが多いため、コストUPに繋がるデメリットも含んでいる。

このように量産化技術確立の見通しに関して、解決困難な課題もあるが課題は明確であるため継続して取り組み中である。



商品イメージ

(アルプス電気)

(1) 状況

- ・ アプリ用途に関して様々なお話を頂くものの、現段階で、弊社で事業化可能なアプリは見出せてはならず、昨年度（平成26年度）に引き続き、アプリ探索を継続し

ている状況である。

- ・しかしながら、“ライセンスや技術支援を受けて製品化したい”と云う企業が幾つかあり、間接的ではありますが、他社での事業化（製品化）も事業化手段の1つに加え、現在、その製品化に向けた共同開発等を実施している。

（2）取り組み内容と見通し

1) 他社による事業化の支援

平成27年度より、ケージーエス社（点字ディスプレイメーカー）、産総研、弊社とで、埼玉県補助制度（埼玉県産学連携研究開発プロジェクト）に参画し、高分子アクチュエータを使ったスマートホン用手帳型（超薄型）点字ディスプレイの共同開発を開始した。

※ケージーエス社：点字ディスプレイで世界シェア70%を有する埼玉県下の企業。

- ・販売想定時期：平成30年度以降 ※メーカー計画
- ・弊社の役割：知財・ノウハウのライセンス提供、および商品開発等の技術支援
(状況により半製品支給を行う可能性あり)
- ・主な課題：点字高さばらつきの解消、変位速度、発生荷重、対象製品に適した量産プロセスの開発、等

* その他の技術支援

動くキャラクタについて、知財提供や技術支援を受けたい旨、幾つかお話を頂いており、一部進めてはおりますが、現段階では報告できるレベルにはない。

2) 弊社での事業化

相手方意向（市場では時期尚早感があるため暫く様子を見たいなど）で検討中断となっているアプリの再開を狙い、適宜、状況把握（情報取得）を行っていくと共に、今後も共同研究先の産業技術総合研究所などの協力を得ながら、弊社で事業化可能なアプリの探索を実施していく予定である。

（3）今後の方針

弊社で事業化（生産）可能なアプリ探索を継続し、その好機を待ちながら、他社による事業化の支援（ライセンス提供・技術支援）を進めていく予定である。

事業化計画を次に示します。いろいろ課題はありますが、順当に進んだ場合、平成30年度頃に事業化できる見通しである。

（日本ゼオン）

本事業の最終目標は、SGCNTの特長を最大限活かしながら、高分子材料との複合化技術で、高導電性と高柔軟性を両立する導電性ゴムなどの機能性有機材料の開発と、その生産技術を開発し、総合的な市場要求も踏まえ、市場への普及を図ることである。

本事業スタート時点で想定した、高機能化導電ローラー部品の動向も含め、導電性ゴム、および、産業用シール部材の実用化状況を説明し、最後に実用化に対する共通課題と今後の方針について記述する。

(1) 導電性ゴムの実用化状況

(1) - 1 高機能化導電ローラー部品

本事業スタート時点で想定した、高機能化導電ローラー部品の市場動向は、大部分の生産拠点が海外へ移動していることに象徴されるように、高機能化志向よりも低価格化志向となっている。本事業で設計した導電ゴムは、SGCNTが1%未満の使用量で目標品質を満たす設計であるものの、SGCNTの商用化が現時点では実現しておらず、コスト競争力は未知数である。一方、国内メーカーにて高速化・高精細化への検討は進められているが、導電ローラーに使用する高分子材料改質によるイオン導電付与によって、導電ローラー全体の導電率分布の均質化が機能向上技術の主流となっている。

(1) - 2 車載用電子部品

車内に搭載されている電子部品であり、慢性的に耐久性改善が求められている部品への応用展開を、実施している。

(2) 産業用シール部材の実用化状況

(2) - 1 高温高強度ゴムシール部材

SGCNTの配合効果による高温高強度付与効果に着目した200°Cでの高強度な高温部シール部材用ゴムの開発を進めている。200°Cにて、その他の要求品質を加味したバランスを満足可能な配合は、カーボンブラックや、その他CNTよりも、SGCNTを使用した場合にのみ、ほぼ満足できるような配合組成が可能であることを見出しており、品質において既存技術との競争力があると予測している。

(3) 実用化に対する課題と今後の方針

本事業により、SGCNTの特長を最大限活かした、高分子材料との複合化技術より、導電性ゴム部材や、産業用シール部材への市場展開を実現すべく、鋭意検討を進めている。その中で、研究項目共通の課題として、市場展開を左右する2つの要因が挙げられる。

1つは、本事業で開発した高機能材料は、全開発品に於いてSGCNTを使用しているため、SGCNTの安定供給状況が、市場展開の成否に大きく左右されることである。

もう1つは、本事業で確立した生産技術は、生産プロセスの数キログラムのスケールであり、商用生産では、更に拡大し、年間数十トン以上の生産体制を構築する必要がある。

また、1品種ではなく多品種商用生産になることが想定されるため、それに対応可能な画一的なプロセスの構築が課題として残っている。

今後の方針としては、SGCNTの安定供給体制の構築を最優先に進めることとし、同時並行で、商用スケールの画一的でコストミニマムなSGCNT複合体の多品種生産プロセス構想の立案、および、更なる市場拡大を目標とした新規用途開発を継続し、本事業の最終目標であるSGCNTを配合した機能性有機材料の実用化を実証するよう活動する。

6. 3 単層CNT透明導電膜の開発

(富士化学)

(1) 実用化・事業化に向けた取り組み

現在、単層CNT分散液サンプルを主に製膜メーカーに提供し評価を進めている。今後もナノテク展等に積極的に参加して無機分散剤によるCNT分散技術について紹介して新規ユーザーを開拓していく予定である。平成27年度から28年度にかけてサンプルワークを通して、ユーザーの要求を反映し、CNT分散液の改良をして仕様を設計する。その後生産設備を整備して、平成29年度からの生産・販売を目指す。また、これら取り組みを並行して、透明導電膜の更なる性能向上のため開発を継続する予定である。これはより低い表面抵抗値が実現できれば利用可能な用途が広がることが期待できるためである。

(2) 波及効果

CNTの分散技術は、CNT領域においては合成技術などと並んで非常に重要な基盤技術の一つであり、活発に研究開発が行われている。本事業においては透明導電膜をターゲットとして研究開発を進めてきたが用途はそれだけに限らない。本事業で得られたCNT分散技術は樹脂や金属との複合材料、電池の電極への応用など幅広い分野への応用が期待できる。

V. 成果資料

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

1.1 誌上/学会発表

(1) 誌上発表

表5-1

論文：133報（査読付き：103報、その他：30報）

平成22年度：6報（査読付き：6報、その他：0報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2010年 10月10日	Polyfile 47(10):50-55 (査読:有)	ナノ材料のリスク評価 ～材料開発従事者に求められる 考え方～	岸本充生
2	2010年 12月3日	Science 330 (6009):1364-1368 (査読:有)	Carbon Nanotubes with Temperature Invariant Viscoelasticity from -196°C to 1000°C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata
3	2011年 2月	ナノテクノロジー国際 標準化サーキュラー No.16: 25-29 (査読:有)	4. ISO/TC229 第11回会合出席報 告 4-5 健康・安全・環境関連/WG3.	五十嵐卓也 (共著)
4	2011年 2月10日	環境管理 2月号 47(2): 51-61 (査読:有)	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その1)	五十嵐卓也
5	2011年 3月10日	環境管理 3月号 47(3): 40-51 (査読:有)	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その2)	五十嵐卓也
6	2011年 3月4日	Nature Nanotechnology 6, 3, 139-140 (査読:有)	In vitro assays: Tracking nanoparticles inside cells.	Haruhisa Kato

平成23年度：22報（査読付き：22報、その他：0報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2011年 4月10日	環境管理 47(4): 37-45 (査読:有)	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その3)	五十嵐卓也
2	2011年 5月10日	環境管理 47(5): 1-12	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その4)	五十嵐卓也

		(査読:有)		
3	2011年 6月12日	Carbon 49(13), 4368-4375 (査読:有)	Growth control of single-walled, double-walled, and triple-walled carbon nanotube forests by a priori electrical resistance measurement of catalyst films	Wei-Hung Chiang, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
4	2011年 6月19日	新版複合材料・技術総 覧 808-810 (査読:有)	カーボンナノチューブ/アルミニウム合金複合材料	片桐一彰、佐々木克彦、垣辻篤
5	2011年 7月6日	Advanced Materials 23(32),3686-3691 (査読:有)	Carbon Nanotubes with Temperature-Invariant Creep and Creep-Recovery from -190°C to 970°C	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
6	2011年 7月14日	Nano Letters 11(8),3279-3284 (査読:有)	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
7	2011年 7月23日	Carbon 49(15), 5090-5098 (査読:有)	Exposy Composite Sheets with a Large Interfacial Area from a High Surface Area-Supplying Single-Walled Carbon Nanotube Scaffold Filler	Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
8	2011年 7月25日	日本機械学会 A編 77(779):1037-1040 (査読:有)	VGCF-Al 高熱伝導複合材料の高 温強度特性	福地孝平、佐々木克彦、 片桐一彰、垣辻篤
9	2011年 9月	Chemistry - An Asian Journal 6 (12), 3281-3285 (査読:有)	Effect of backbone chemical structure of polymers on selective (n,m)single-walled carbon nanotube recognition/extraction behavior	Hiroaki Ozawa, Tsuyohiko Fujigaya, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
10	2011年 9月	Kobunshi Ronbunshu 68 (9), 656-663 (査読:有)	Design synthesis and characterization of an acid-responsive dispersant for carbon nanotubes	Naoki Uchiyama, Naotoshi Nakashima
11	2011年 9月	Nanoscale, 3(9), 3793-3798 (査読:有)	Sensing of oligopeptides using localized surface plasmon resonances combined with Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry	Yuki Nakamura, Yukiko Tsuru, asanori Fujii, Yumi Taga, Ayaka Kiya, Yasuro Niidome,
12	2011年	IEEE Nanotechnology	Determination of redox states of	Naotoshi Nakashima

	10 月	Materials and Devices Conference, NMDC, art. no. 6155302, 6-9 (査読:有)	(n,m)single-walled carbon nanotubes	
13	2011 年 10 月 1 日	Carbon 49(12), 3989-3997 (査読:有)	Preparation and characterization of stable dispersions of carbon black and nanodiamond in culture medium for in vitro toxicity assessment	Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Shigehisa Endoh, Katsuhide Fujita, Shinich Kinugasa
14	2011 年 10 月 1 日	ぶんせき 10, 54-55 (査読:有)	量子ドットを利用した統計学的細胞中のナノ物質評価技術	加藤晴久
15	2011 年 10 月 15 日	Journal of Physical Chemistry C115, 22827 (査読:有)	Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Solution by Vertical Electric Field	Kazuki Ihara, Hiroyuki Endoh, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey
16	2011 年 11 月	Chemistry - A European Journal 17 (48), 13438-13444 (査読:有)	Supramolecular hybrid of metal nanoparticles and semiconducting single-walled carbon nanotubes wrapped by a fluorene-carbazole copolymer	Hiroaki Ozawa, Natsuko Ide, Tsuyohiko Fujigaya, Yasuyo Niidome, Naotoshi Nakashima
17	2011 年 11 月 1 日	ぶんせき 11, 646-651 (査読:有)	ナノ材料の安全性・有害性試験の課題と挑戦	藤田克英
18	2011 年 12 月 20 日	Polyfile 48(12):26-29 (査読:有)	カーボンナノチューブのリスク評価：到達点と課題	岸本充生
19	2012 年 1 月 5 日	Nanomaterials 2(1), 15-30 (査読:有)	Accurate Size and Size-Distribution Determination of Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering Accurate Size and Size-Distribution Determination of Polystyrene Latex Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering	Kato H. et al.
20	2012 年	Journal of Physical	Spectroscopic determination of the	Kim, S.M., Kim, K.K.,

	2月	Chemistry C 116 (9), 5444-5449 (査読:有)	electrochemical potentials of n-type doped carbon nanotubes	Duong, D.L.Yasuhiko Hirana, Yasuhiko Tanaka, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
21	2012年 3月	Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12 (3), 1717-1738 (査読:有)	Soluble carbon nanotubes and nanotube-polymer composites	Tuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
22	2012年 3月	Polymer Chemistry 3 (2), 369-376 (査読:有)	Design and preparation of porous polybenzoxazole films using the tert-butoxycarbonyl group as a pore generator and their application for patternable low-k materials	Takahiro Fukumaru, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima

平成24年度：35報（査読付き：26報、その他9報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2012年 4月18日	Applied Physics Express (APEX) vol.5, 055102 (査読:有)	Highly Uniform Thin-Film Transistors Printed on Flexible Plastic Films with Morphology-Controlled Carbon Nanotube Network Channels	沼田秀昭、井原和紀、斎藤毅、遠藤浩幸(NEC)、二瓶史行
2	2012年 4月30日	NANO Letters 12(6),2710-2716 (査読:有)	Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites from Long Single-walled Carbon Nanotubes Mimicking the Chain structure of Polymers	Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Motoo Yumura, Kenji Hata
3	2012年 5月	Macromolecules 45 (10) , 4247-4253 (査読:有)	Extremely high thermal resistive poly(p -phenylene benzobisoxazole) with desired shape and form from a newly synthesize soluble precursor	Takahiro Fukumaru, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
4	2012年 5月1日	日本衛生学会 日本衛生学雑誌 67(3), 383-388 (査読:有)	網羅的遺伝子発現解析による工業ナノ材料の生体影響評価の役割	藤田克英、福田真紀子、岩橋均（岐阜大学）
5	2012年 5月16日	米国化学会 JACS (Journal of the American Chemical Society) 134(22), 9219-9224 (査読:有)	Mutual Exclusivity in the Synthesis of High Crystallinity and High Yield Single-Walled Carbon Nanotubes	Hiroe Kimura, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata

6	2012年 6月4日	産総研安全科学研究 部門 第13号ニュースレタ ー	毒性学会 (SOT) 年会参加報告	藤田克英
7	2012年 6月10日	粉体工学会 粉体工学会誌 49(6), 483-488 (査読:有)	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	遠藤茂寿、丸順子、宮内 亜里砂
8	2012年 6月10日	大成社 Polyfile 6月号 49,6,580	柔軟性の高い導電性・機械特性を実現した複合材料の開発	阿多誠介 畠賢治
9	2012年 6月18日	ACS Nano 6(7),5837-5844 (査読:有)	Alignment Control of Carbon Nanotube Forest from Random to Almost Ideally Aligned by utilizing the Crowding Effect	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
10	2012年 7月	Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, 1418 (査読:有)	Sensing of oligopeptides using alternatively-deposited gold nanorods for surface-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry	Masanori Fujii, Naotoshi Nakashima, Yasuro, Niidome
11	2012年 7月	copolymers.Journal of the American Chemical Society 134 (30), 12700-12707 (査読:有)	Recognition and one-pot extraction of right- and left-handed semiconducting single-walled carbon nanotube enantiomers using fluorene-binaphthol chiral	Kojiro Akazaki, Fumiyuki Toshimitsu, Hiroaki Ozawa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
12	2012年 7月31日	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering 6(7):801-813 (査読:有)	Correlations Between Thermal Conductivity and Inelastic Deformation of Aluminum Based Composites Containing VGCF-CNT Network	Kohei Fukuchi, Katsuhiko Sasaki, Terumitsu Imanishi, Kazuaki Katagiri, and Atsushi Kakitsuji
13	2012年 8月10日	日本工業出版株式会 社 日本プラスチック工 業連盟誌「プラスチッ クス」2012年8月号 (査読:有)	単層カーボンナノチューブをポリマーに分散する技術	上島貢、重田真宏

14	2012年 8月10日	単行本 日本規格協会 ナノテクノロジーの 国際標準化～ここま で進んだナノテク標 準化 「日本を活かす」シリ ーズ	第8章 安全性に関する規制の動 向	五十嵐卓也
15	2012年 8月23日	WILEY-VCH Nanomaterials 535-554 (査読:有)	Size determination of nanoparticles by dynamic light scattering	加藤晴久
16	2012年 10月	Scientific Reports 2, art. no. 733 (査読:有)	Thermodynamics on soluble carbon nanotubes: How do DNA molecules replace surfactants on carbon nanotubes	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
17	2012年 10月1日	Journal of Physics D: Appl. Phys. 46(6), 063001 (2013) (査読:有)	Low temperature graphene synthesis by using microwave plasma CVD	山田貴壽、金載浩、石 原正統、長谷川雅考
18	2012年 10月18日	JSR つくば研究所 つくば交流会	極少量の単層カーボンナノチュ ーブを添加して作った導電性樹 脂	阿多誠介
19	2012年 10月22日	アメリカ化学会 Journal of Physical Chemistry C 116, 23844-23850. (査読:有)	Weak Response of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes to C60 Encapsulation Studied by Resonance Raman Spectroscopy	鄭淳吉、岡崎俊也、岡田 晋、飯島澄男
20	2012年 11月	Chemistry Letters 41 (9), 962-964 (査読:有)	Electrochemical deposition of silver on gold electrodes in the presence of halogen ions	Yuki Hamasaki, Naotoshi Nakashima, Yasuro Niidome
21	2012年 11月6日	Chemical Science 4(2), 727-733 (査読:有)	A dispersion Strategy: Dendritic Carbon Nanotube Network Dispersion for Advanced Composites	小橋和文、阿多誠介、山 田健郎、フタバドン、湯 村守雄、島賢治
22	2012年 11月25日	ニューダイヤモンド	表面波励起マイクロ波プラズマ CVD法によるグラフェンのロー ル to ロール合成	山田貴壽、金載浩、石 原正統、長谷川雅考

23	2012年 12月	Carbon 50 (15), 5421-5428 (査読:有)	Graphene unrolled from 'cup-stacked' carbon nanotubes	Liu Q, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
24	2012年 12月	Bulletin of the Chemical Society of Japan 85 (12), 1262-1267 (査読:有)	Effect of charge of a matrix polymer on the electronic states of single-walled carbon nanotubes	Yasuhiko Hirana, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
25	2012年 12月	Materials Research Society Symposium Proceedings 1407, 231-235 (査読:有)	Exchange of oligonucleotide(dC15) on single-walled carbon nanotubes	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Naotoshi Nakashima, Yasuro Niidom
26	2012年 12月3日	グラフェンの機能と 応用展望 II	第6章 マイクロ波プラズマ CVD法によるグラフェンのロー ルツーロール成膜	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
27	2012年 12月15日	セラミックデータブ ック 2012 版	グラフェンのロール to ロール合 成	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
28	2012年 12月25日	テクノタイムズ社 月刊ディスプレイ	A roll-to-roll graphene deposition with 594 mm width by using a slot antenna type microwave plasma CVD toward an industrial mass production	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
29	2012年 12月28日	日本工業出版株式会 社 クリーンテクノロジー ー 23(1):39-43. (査読:有)	工業ナノ材料の作業環境評価の ための計測について	小倉勇
30	2013年 1月20日	プラスチック成形加 工学会 成形加工	カーボンナノチューブ有害性評 価のための支援技術の開発	藤田克英
31	2013年 2月	AdvancedMaterials 25 (12), 1666-1681 (査読:有)	Fuel cell electrocatalyst using polybenzimidazole-modified carbon nanotubes as support materials	Tsuhohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
32	2013年 2月	Kobunshi Ronbunshu 70 (2), 55-62 (査読:有)	Carbon nanotubes/polymer composite honeycomb structure film	Naoki Uchiyama, Naotoshi NakaShima

33	2013年 2月20日	S&T 出版 導電・絶縁材料の電気 および熱伝導特性制 御 第2章第2節 p.94-111 (査読:有)	カーボンナノチューブ・カーボン ファイバー	片桐一彰、佐々木克彦、 垣辻篤
34	2013年 3月	Polymer Journal 45 (3), 326-330 (査読:有)	Effective anchoring of Pt-nanoparticles onto sulfonated polyelectrolyte-wrapped carbon nanotubes for use as a fuel cell electrocatalyst	Tsuyohiko Fujigaya. Cherin Kim, Naotoshi Nakashima
35	2013年 3月1日	Thin Solid Films 532(1),89-93 (2013) (査読:有)	Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考

平成25年度：37報（査読付き：28報、その他：9報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2013年 4月10日	Journal of Physics: Conference Series 429:012049. (査読:有)	Potential release of carbon nanotubes from their composites during grinding	Isamu Ogura, Mari Kotake, Masahiro Shigeta, Mitsugu Uejima, Keizo Saito, Naomi Hashimoto, Atsuo Kishimoto
2	2013年 4月10日	Journal of Physics: Conference Series 429:012057. (査読:有)	Release characteristics of single-wall carbon nanotubes during manufacturing and handling	Isamu Ogura, Mari Kotake, Naomi Hashimoto, Kuniaki Gotoh, Atsuo Kishimoto
3	2013年 4月13日	Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2013, 13(4):2745-51. (査読:有)	Direct wall number control of carbon nanotube forests from engineered iron catalysts	Wei-Hung Chiang, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
4	2013年 4月26日	Small 2013,9(21),3584-3592 (査読:有)	Diameter and density control of single-wall carbon nanotube forests by modulating Ostwald ripening through decoupling the catalyst formation and growth processes	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
5	2013年 6月17日	James Morris & Krzysztof Iniewski (editors), CRC Press	"Printing Technology and Advantage of Purified Semiconducting Carbon Nanotubes for Thin Film Transistor Fabrication	沼田秀昭、井原和紀 (NEC)、斎藤毅、二瓶史 行

		Nanoelectronic Device Applications Handbook	on Plastic Films.”	
6	2013年 7月1日	工業材料 2013 Vol.61 No.7	単層 CNT の実用化を目指して試料提供を実施—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	湯村守雄、上野光保
7	2013年 7月2日	Materials 2013,6,2633-2641 (査読:有)	A fundamental limitation of small diameter single-walled carbon nanotube synthesis -A scaling rule of the carbon nanotube yield with catalyst volume-	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura , Kenji Hata
8	2013年 7月23日	Macmillan Publishers Limited Nature Communications 4, 2202 (査読:有)	One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Kazufumi Kobashi, Atsuko Sekiguchi, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
9	2013年 7月25日	Toxicology Mechanisms and Methods 23(8), 598-609 (査読:有)	Physical properties of single-wall carbon nanotubes in cell culture and their dispersal due to alveolar epithelial cell response	藤田克英
10	2013年 7月30日	Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry 51,221,4584-4591,1November2013 (査読:有)	Synthesis of Cyclo-olefin Copolymer Latexes and Their Carbon Nanotube Composite Nanoparticles	ホアンテバン、重田真宏、長宗勉、上島貢
11	2013年 8月30日	産総研安全科学研究部門 RISS Newsletter : Safety & Sustainability 第17号	ナノ材料の飛散・暴露評価：ナノ材料の安全な利用を支援	小倉勇
12	2013年 10月3日	ACS NANO 7(11),10218-1224 (査読:有)	Absence of an Ideal Single-Walled Carbon Nanotube Forest Structure for Thermal and Electrical Conductivities	Guohai Chen, Don N. Futaba, Hiroe Kimura, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, and Kenji Hata
13	2013年 10月4日	Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 105102 (査読:有)	Wall-number Selectivity in Single/Double-wall Carbon Nanotube Production by Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis	小林慶太、清宮維春、ビカウシュクラ、平井孝佳、斎藤毅

14	2013年 10月4日	Carbon 67,318-325 (査読:有)	Interplay of Wall Number and Diameter on the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Thin Films	Guohai Chen, Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata
15	2013年 10月4日	Applied Physics Express 6 (2013) 105103-1-4 (査読:有)	Fabrication of Homogeneous Thin Films of Semiconductor-Enriched Single-Wall Carbon Nanotubes for Uniform-Quality Transistors by Using Immersion Coating	清水麻希、藤井俊治郎、浅野敏、田中丈士、片浦弘道
16	2013年 10月9日	Journal of Nanoparticle Research 15:2033. (査読:有)	Evaluating the capabilities of portable black carbon monitors and photometers for measuring airborne carbon nanotubes	Naomi Hashimoto, Isamu Ogura, Mari Kotake, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
17	2013年 10月11日	Applied Physics Letters 103,153106-1 -4(2013) (査読:有)	Electrical characterization of graphene films synthesized by low-temperature microwave plasma chemical vapor deposition	沖川侑揮、津川和夫、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
18	2013年 10月29日	TASC&産総研安全科学(産総研安全科学ウェブサイトからダウンロード)	カーボンナノチューブの作業環境計測の手引き	小倉勇
19	2013年 10月29日	TASC&産総研安全科学(産総研安全科学ウェブサイトからダウンロード)	Guide to measuring airborne carbon nanotubes (CNTs) in workplaces	小倉勇
20	2013年 10月31日	TASC&産総研安全科学(産総研安全科学ウェブサイトからダウンロード)	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)初版	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、中村文子、衣笠晋一、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、永野麗子、小原佐和枝、江馬眞、橋本尚
21	2013年 11月12日	ACS Applied Materials & Interfaces 5(23),12602-12608 (査読:有)	Green, Scalable, Binderless Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube Nonwoven Fabric Based on an Ancient Japanese Paper Process	Kazufumi Kobashi, Tatsuya Hirabayashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
22	2013年 12月12日	Nanoscale 6, 2669-2674 (査読:有)	Carbon nanotube-copper exhibiting metal-like thermal conductivity and silicon-like thermal expansion for efficient cooling of electronics	Subramaniam Chandramouli, Yuzuri Yasuda, Satoshi Takeya, Seisuke Ata, Ayumi Nishizawa, Don N.

				Futaba, Takeo Yamada, Kenji Hata
23	2013 年 12 月 13 日	Applied Physics Express 7, 015101 (2014) (査読:有)	Synthesis of Refractory Conductive Niobium Carbide Nanowires within the Inner Space of Carbon Nanotube Templates	Keita Kobayashi, Kitaura Ryo, Wang Qing, Wakamori Ikuya, Shinohara Hisanori, Anada Satoshi, Nagase, Takeshi, Saito Takeshi, Kiyomiya Masaharu, Yasuda, Hidehiro
24	2013 年 12 月 27 日	Nanoscale Research Letters 8, 546 (査読:有)	Influence of lengths of mm-scale single-walled carbon nanotube on electrical and mechanical properties of buckypaper	Shunsuke Sakurai, Fuminori Kamada, Don N Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
25	2013 年 12 月 30 日	Japanese Journal of Applied Physics 53, 015505, (2014) (査読:有)	Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperature	加藤隆一、津川和夫、山 田貴壽、石原正統、長谷 川雅考
26	2014 年 1 月	J. Mater. Chem. A, 2, 3888-3893 (査読:有)	Highly-Durable Fuel Cell Electrocatalyst Based on Polybenzimidazole-coated Stacked Graphene	Tsuyohiko Fujigaya, Yasuhiko Hirata, Naotoshi Nakashima
27	2014 年 1 月 16 日	Taylor & Francis Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures (FNCN), 22, 75-87. (査読:有)	Spectroscopic characterization of nanohybrids consisting of single-walled carbon nanotube and fullerodendron	鈴木浩紀、飯泉陽子、丹 下将克、鄭淳吉、古部昭 広、和田卓聡、田嶋智之、 高口豊、岡崎俊也
28	2014 年 1 月 22 日	Scientific Reports 4, 3804 (査読:有)	Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotube Forests from 1.3- 3.0 nm by Arc Plasma Deposition	Guohai Chen, Yasuaki Seki, Hiroe Kimura, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata, Don N. Futaba
29	2014 年 1 月 28 日	Scientific Reports 4, 3907 (査読:有)	Controlling exfoliation in order to minimize damage during dispersion of long SWCNTs for advanced composites	Howon Yoon, Motoi Yamashita, Seisuke Ata, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Kenji Hata
30	2014 年 1 月 29 日	放熱フィラーによる 樹脂の高熱伝導化技 術セミナー	カーボンナノチューブを用いた 高熱伝導材料の応用に向けて	片桐一彰
31	2014 年 2 月 26 日	S&T 出版 CNT・グラフェン分散	スーパーグロース CNT 分散にお ける分散剤の選定と分散技術	重田真宏

		技術の工業化と機能展開		
32	2014年 3月	Macromolecules 47, 2088-2095 (査読:有)	Fabrication of Poly(p-phenylene benzobisoxazole) Film Using a Soluble Poly(o-alkoxyphenyl amide) as the Precursor	Takahiro Fukumaru, Yusuke Saegusa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
33	2014年 3月	Nanoscale 6,5879-5886 (査読:有)	Effect of chemical structure of polyfluorene on selective extraction of semiconducting single-walled carbon nanotubes	Takahiro Fukumaru, Fumiuyuki Toshimitsu, Tsuyohiko Fujigaya
34	2014年 3月	Macromol 47, 2088-2095 (査読:有)	Fabrication of Poly(p-phenylene benzobisoxazole) Film Using a Soluble Poly(o-alkoxyphenyl amide) as the Precursor	Takahiro Fukumaru, Yuauke Saegusa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
35	2014年 3月1日	AMER Scientific Publishers Materials Express 4, 144-152 (査読:有)	Determination of Size Distribution of Silica Nanoparticles: A Comparison of Scanning Electron Microscopy, Dynamic Light Scattering, and Flow Field-Flow Fractionation with Multiangle Light Scattering Methods.	加藤晴久、中村文子、野田奈津代
36	2014年 3月14日	Taylor & Francis Journal of Occupational & Environmental Hygiene 11:658-664. (査読:有)	Evaluation of particles released from single-wall carbon nanotube /polymer composites with or without thermal aging by an accelerated abrasion test	Lin Jiang, Akira Kondo, Masahiro Shigeta, Shigehisa Endoh, Mitsugu Uejima, Isamu Ogura, Makio Naito
37	2014年 3月20日	Sergey Edward Lyshevski (editors), CRC Press The 3rd Edition of Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology	Printing Technology and the Advantage of Purified Semiconducting Carbon Nanotubes for Thin Film Transistors	沼田秀昭、井原和紀、斎藤毅、遠藤浩之、二瓶史行

平成26年度 27報 (査読付き：16報、その他：11報)

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2014年 4月	Sci. Technol. Adv. Mater. 15, 025005	Fabrication of Flexible Transparent Conductive Films from Long Double-Walled Carbon Nanotubes	Naoyuki Imazu, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima

		(査読:有)		
2	2014年 4月	RSC Adv. 4,6318-6323 (査読:有)	Polymer Synthesis Inside a Nanospace of a Surfactant-Micelle on Carbon Nanotubes: Creation of Highly-Stable Individual Nanotubes/Ultrathin Cross-linked Polymer Hybrids	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Notoshi Nakashima
3	2014年 5月2日	TASC、産総研安全科学研究部門	Sample preparation and characterization for safety testing of carbon nanotubes, and in vitro cell-based assay (Abbr.: Procedures for safety testing)	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、中村文子、衣笠晋一、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、小原佐和枝、江馬眞、橋本尚
4	2014年 5月16日	Taylor & Francis Aerosol Science and Technology 48, 758-767 (査読:有)	Aerosol Particle Collection Efficiency of Holey Carbon Film-Coated TEM Grids,	Isamu Ogura, Naomi Hashimoto, Mari Kotake, Hiromu Sakurai, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
5	2014年 6月9日	Nanotoxicology 1-12 (査読:有)	Intratracheal instillation of single-wall carbon nanotubes in the rat lung induces time-dependent changes in gene expression	藤田克英、福田真紀子、福井浩子、堀江祐範、遠藤茂寿、内田邦夫、七里元督、森本泰男 1、大神明 1、岩橋均 2 (1 産業医科大学、2 岐阜大学)
6	2014年 6月10日	Carbon 77 (2014) 823-828 (査読:有)	Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas	加藤隆一、津川和夫、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
7	2014年 6月30日	(株)シーエムシー出版 書誌名:書籍企画『カーボンナノチューブ応用最前線』	カーボンナノチューブの有害性評価の動向	岸本充生
8	2014年 7月8日	Wiley Advanced Materials (査読:有)	Elastomeric Thermal Interface Materials with High Through-plane Thermal Conductivity from Carbon Fiber Fillers Vertically Aligned by Electrostatic Flocking	上谷幸治郎、阿多誠介、友納茂樹、山田健郎、湯村守雄、畠賢治
9	2014年 8月1日	独立行政法人産業技術総合研究所 産総研 TODAY8月号	カーボンナノチューブ (CNT) の安全管理を支援	小倉勇、藤田克英

10	2014年 8月9日	技術情報協会 MATERIAL STAGE	カーボンナノチューブ銅複合材 料の特徴と微細配線について	山田健郎
11	2014年 9月1日	化学と工業	解説「熱設計の技術」	村上睦明
12	2014年 9月1日	産業技術総合研究所 安全科学研究部門ニ ュースレター第20号	事業者のためのカーボンナノチ ューブの安全性評価手法の開発 と支援	藤田克英
13	2014年 9月3日	Wiley Advanced Materials September 3, 2014 vol.26, Issue 33 P5733-5885 (査読:有)	Elastomeric Thermal Interface Materials with High Through-Plane Thermal Conductivity from Carbon Fiber Fillers Vertically Aligned by Electrostatic Flocking	上谷幸治郎、阿多誠介、 友納茂樹、山田健郎、湯 村守雄、畠賢治
14	2014年 9月3日	TIA-nano 第5回 TIA-nano 公開 シンポジウム	ナノ材料簡易自主安全管理技術 の確立	本田一匡、藤田克英、小 倉勇、深澤富長
15	2014年 9月26日	Polymer vol.55, Issue 20, 26 September 2014, P5276 -5283 (査読:有)	Scalable, solvent-less de-bundling of single-wall carbon nanotube into elastomers for high conductive functionality	阿多誠介、尹好苑、 Chandramouli Subramanian、水野貴瑛、 西澤あゆみ、畠賢治
16	2014年 10月6日	アメリカ化学会 ACS Nano vol. 8, P9897-9904, 2014. (査読:有)	One-Dimensional Plasmon Resonance in Single-Walled Carbon Nanotubes	森本崇宏、鄭淳吉、斎藤 毅、二葉ドン、畠賢治、 岡崎俊也
17	2014年 10月20日	Carbon 82 (2015), 60-66 (査読:有)	Electrical Properties and Domain Sizes of Graphene Films Synthesized by Microwave Plasma Treatment under a Low Carbon Concentration	沖川侑揮、加藤隆一、山 田貴壽、石原正統、長谷 川雅考
18	2014年 10月23,24 日	産業技術総合研究所 テクノブリッジフェ ア	計量・高導電性・低線膨張のカー ボンナノチューブ銅複合材料	関口貴子、山田健郎、畠 賢治、二葉ドン
19	2014年 12月1日	Scientific report 4, Article number: 7232 doi:10.1038/srep07232 (査読:有)	Influence of matching solubility parameter of polymer matrix and CNT on electrical conductivity of CNT/rubber composite	阿多誠介、Chandramouli Subramanian、水野貴瑛、 西澤あゆみ、畠賢治

20	2014年 12月15日	日本化学会 Bulletin of the Chemical Society of Japan vol.87, P1343-1348 (査読:有)	Latex Polymer/Super Growth-Single-Walled Carbon Nanotube Composites with High Electroconductivity Fabricated by Wet Processing	Masahiro Shigeta, Tomoko Endo, Yui Kondo, Mitsugu Uejima, Kenji Kaneko, Naotoshi Nakashima
21	2015年 1月28日	第14回国際ナノテク ロジー総合展・技術 会議	微細加工した CNT 銅複合材料	山田健郎
22	2015年 1月30日	産業技術総合研究所 産総研 Weekly	微細加工した CNT 銅複合材料	関口貴子
23	2015年 2月7日	Elsevier B.V. Carbon vol.87, June 2015, P239-245 (査読:有)	Elucidating the Effect of Heating Induced Structural Change on Electrical and Thermal Property Improvement of Single Wall Carbon Nanotube	松本尚之、大島あずさ、 Guohai Chen、湯田坂雅 子、Don N. Futaba、湯村 守雄、畠賢治
24	2015年 2月10日	応用物理学会 Japanese Journal of Applied Physics vol.54, P035101-035104 (査読:有)	Dispersion of CNT in Organic Solvent by Commercial Polymers with Ethylene Chains: Experimental and Theoretical Studies	Masahiro Shigeta, Katsumasa Kamiya, Mitsugu Uejima, and Susumu Okada
25	2015年 2月20日	Royal Society of Chemistry Nanoscale Nanoscale, 2015, 7, 5126 -5133 (査読:有)	Quantitative Assessment on the Importance of Purity on the Properties of Single Wall Carbon Nanotubes	松本尚之、Guohai Chen、 Don N. Futaba、湯村守 雄、畠賢治
26	2015年 3月	Inhalation Toxicology 27号,P4,207-223 (査読:有)	Size effects of single-walled carbon nanotubes on in vivo and in vitro pulmonary toxicity	藤田克英、福田真紀子、 遠藤茂寿、丸順子、加藤 晴久、中村文子、篠原直 秀、内野加奈子、本田一 匡
27	2015年 3月1日	産業技術総合研究所 産総研 TODAY	単層カーボンナノチューブと銅 の複合材料で微細配線加工に成 功	畠賢治、山田健郎、二葉 ドン、チャンドラモウリ スブラマニアン

平成27年度 6報 (査読付き：5報、その他：1報)

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
----	-------	------	--------	-----

1	2015年 4月2日	応用物理学会 Applied Physics Express 8, 055101 (2015) (査読:有)	Optical Resonance in Far-Infrared Spectra of Multi-Walled Carbon Nanotubes	森本崇宏、岡崎俊也
2	2015年 4月28日	NanotechJapan Bulletin 10-9 INNOVATION の 最先端	スーパーグロースカーボンナノ チューブを用いた複合材料	山田健郎、関口貴子
3	2015年 5月8日	Royal Society of Chemistry Nanoscale 2015, 7, 8707-8714 (査読:有)	Current treatment of bulk single wall carbon nanotube material to heal defects without structural change for increased electrical and thermal conductivities	松本尚之、大島あずさ、 湯村守雄、Don N. Futaba、畠賢治
4	2015年 5月8日	Royal Society of Chemistry Nanoscale 2015, 7, 8873 - 8878 (査読:有)	Relationship between growth rate and lifetime on carbon nanotube synthesis	Guohai Chen, Robert C. Davis, Hiroe Kimura, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Don N. Futaba, Kenji Hata
5	2015年 5月16日	Springer Nanoscale Research Letters 2015, 10:220 (査読:有)	Scalability of the heat and current treatment on SWCNTs to improve their crystallinity and thermal and electrical conductivities	松本尚之、大島あずさ、 桜井俊介、湯村守雄、畠 賢治、Don N. Futaba
6	2015年 5月26日	IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 617: 012028 (査読:有)	Particle release from single-wall and multiwall carbon nanotubes in polystyrene-based composites during grindin	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda

(2) 学会発表

表5-2

学会発表：409件

平成22年度：19件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2010年 9月6日	第39回フラーレン・ ナノチューブ総合シ	広い温度範囲(-196℃-1000℃)で 安定した粘弾性	徐鳴、フタバドン、山田 健郎、湯村守雄、畠賢治

		ンポジウム		
2	2010年 12月3日	2010 MRS Fall Meeting	Rubberlike Viscoelastic Energy Dissipation	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
3	2010年 12月17日	PACIFICHEM2010	Development of matrix-free vertical electrophoresis with nonionic surfactant for the separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes	K. Ihara, T. Saito, H. Endoh, F. Nihey
4	2010年 12月27日	ナノカーボン物質の基礎と応用:現状と展望に関する若手研究会	Carbon Nanotube with Temperature-Invariant Viscoelasticity from -196°C~1000°C	Xu Ming
5	2011年 1月4日	49th AIAA Aerospace Sciences Meeting (アメリカ航空宇宙学会 第49回航空宇宙科学会議)	High Thermal Conductive Composite Containing a Network of Vapor Grown Carbon Fiber and Carbon Nanotube in Aluminum Matrix	Katsuhiko Sasaki, Kohei Fukuchi, Kazuaki Katagiri, Terumitsu Imanishi, Akiyuki Shimizu and Atushi Kakitsuji
6	2011年 2月16日	産業技術総合研究所・ナノテクノロジー標準化国内審議委員会 ナノテクノロジー国際標準化ワークショップ「ナノテク用語の国際標準化とナノラベリング」	欧州連合における工業ナノ材料の規制動向	五十嵐卓也
7	2011年 3月8日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	サイズ排除クロマトグラフィーによる単層CNTの長さ分離	浅野敏、田中丈史、片浦弘道
8	2011年 3月8日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	カーボンナノチューブの-190°Cから970°Cの温度範囲で安定なクリープおよびクリープ回復	徐鳴、二葉ドン、湯村守雄、畠賢治
9	2011年 3月8日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	高伝導性葉脈状SWNT網目	小橋和文、阿多誠介、山田健郎、二葉ドン、湯村守雄、畠賢治
10	2011年	第40回記念フラーレ	G+/G-behavior of SWCNTs under	西山聡子、田中丈士、片

	3月8日	ン・ナノチューブ総合シンポジウム	the dispersion process	浦弘道
11	2011年 3月9日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	Synthesis and characterization of highly conducting Carbon nanotube-Copper composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don. N. Futaba, Kenji Hata
12	2011年 3月9日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	Cyclic purification of semiconducting and metallic carbon nanotubes using separation by Electric-field-induced Layer Formation	K. Ihara, T. Saito, F. Nihey
13	2011年 3月10日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	遠赤外線領域における単層カーボンナノチューブの光学的応答	鄭淳吉、岡崎俊也
14	2011年 3月21日	APS March Meeting 2011	Reinforced Epoxy Nanocomposite Sheets Utilizing Large Interfacial Area from a High Surface Area Single-Walled Carbon Nanotube Scaffold	KAZUFUMI KOBASHI, HIDEKAZU NISHINO, TAKEO YAMADA, DON FUTABA, MOTOO YUMURA, KENJI HATA,
15	2011年 3月21日	APS March Meeting 2011	Carbon Nanotubes with Temperature Invariant Viscoelasticity from -196_C to 1000° C	MING XU
16	2011年 3月22日	APS March Meeting 2011	Micro-scale “air-gap” circuitry with conducting carbon nanotube-copper composite	CHANDRAMOULI SUBRAMANIAM
17	2011年 3月23日	American Physical Society March Meeting	Thin-film transistors using semiconducting carbon nanotubes enriched by electric-field induced separation	F. Nihey, K. Ihara, Y. Asada, M. Kuwahara, T. Saito
18	2011年 3月25日	第58回応用物理学関係連合講演会	縦型無担体電気泳動法を用いた金属・半導体 SWCNT 分離	井原和紀、斎藤毅、二瓶史行
19	2011年 3月27日	ACS March Meeting 2011	Carbon nanotubes with temperature invariant viscoelasticity from -196° C to 1000° C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata

平成23年度：86件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2011年 5月18日	The Seventh	Developing strategy for assessing and managing risk of industrial	Atsuo Kishimoto, Hisashi Hashimoto, Katsuhide

		International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation	nanomaterials	Fujita, Isamu Ogura
2	2011年 5月23日	The 15th International Symposium on Field- and Flow-based Separations	Characterization of nano colloidal suspension using DLS, PFG-NMR and AFFFF methods for nano toxicity assessment	Kato H. et al.
3	2011年 5月25日	CNT-NMEMS-TIA 共同シンポジウム	ナノ材料の自主安全管理に向けて	岸本充生
4	2011年 5月25日	第60回高分子学会年次大会	New approach for chirality recognition of single-walled carbon nanotubes using fluorene copolymers	赤崎浩二郎、小澤寛、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
5	2011年 6月8日	11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (第11回材料力学特性国際会議)	Aluminum based high thermal conductive composites containing CNT and VGCF-deformation dependence of thermal conductivity	Kohei Fukuchi, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Terumitsu Imanishi, Atsushi Kakitsuji
6	2011年 7月6日	岡山地区高分子懇話会	スーパーグロース法による単層CNTの網目状分散技術と用途開発	小橋和文
7	2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Repeated Purification of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes by Electric-field induced Layer Formation method	Kazuki Ihara, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey
8	2011年 7月11日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Effect of Carbon Sources on the Diameter of SWCNTs Synthesized by DIPS Method	Masaharu Kiyomiya, Bikau Shukla, Keita Kobayashi, Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito
9	2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of	Exploration of optimized SWCNT diameter for transparent conductive films	Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takeshi Saito

		Nanotubes		
10	2011 年 7 月 12 日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	The World of CNT Forests	Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Kazufumi Kobashi, Ming Xu, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
11	2011 年 7 月 12 日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Preparation of Iron Catalyst Nanoparticle for Single-Walled Carbon Nanotube Forest from Various Iron Compounds	Shunsuke Sakurai, Hidekazu Nishino, Don Futaba, Satoshi Yasuda, Takeo Yamada, Alan Maigne, Eiichi Nakamura, Motoo Yumura, Kenji Hata
12	2011 年 7 月 13 日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Optical response of single-walled carbon nanotubes in far-infrared region	Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki
13	2011 年 7 月 14 日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
14	2011 年 7 月 14 日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Highly Conductive, Long-Range SWNT Network Structure Made by Wet Shear Dispersion	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura
15	2011 年 7 月 16 日	CNT-NET (NT11 Satellite Symposia)	Highly Conductive, Long-Range SWNT Network Structure Made by Wet Shear Dispersion	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura
16	2011 年 7 月 16 日	CNT-NET (NT11 Satellite Symposia)	Micro-scale 'Air-gap' Circuitry With Conducting Carbon Nanotube - Copper Composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don. N. Futaba, Kenji Hata
17	2011 年 7 月 28 日	CARBON 2011	Temperature Invariant Rubberlike Viscoelasticity of Carbon Nanotubes from -196° C to 1000° C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata

18	2011年 8月17日	IEEE Nano 2011 (11th International Conference of Nanotechnology)	Printing Technology and Advantage of Purified Semiconducting Carbon Nanotubes for Thin Film Transistor Fabrication on Plastic Films	Hideaki Numata, Kazuki Ihara, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey
19	2011年 8月30日	第72回応用物理学会 学術講演会	長さ制御したCNT薄膜トランジ スタのオン状態とオフ状態にお ける伝導機構	浅田有紀、二瓶史行、大 森滋和、斎藤毅
20	2011年 8月30日	第72回応用物理学会 学術講演会	電界誘起層分離手法の反復適用 による半導体性SWCNTの純度向 上	井原和紀、斎藤毅、二瓶 史行
21	2011年 9月1日	第72回応用物理学会 学術講演会	eDIPS法における二層カーボンナ ノチューブの選択的合成	小林慶太、橋本裕、片山 寛、星和明、平井佳孝、 清宮維春、斎藤毅
22	2011年 9月2日	第72回応用物理学会 学術講演会	Raman分光によるSWCNT分散 液の孤立度評価-II	片浦弘道、西山聡子、田 中丈士
23	2011年 9月	日本機械学会2011年 度年次大会	Simulation of Alignment of CNT by Water Flow for Aluminum/CNT Composites	Xu Zhang, Akiyoshi Kuroda, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri and Atsushi Kakitsuji
24	2011年 9月	平成23年度第1回 特定領域研究「カーボ ンナノチューブナノ エレクトロニクス」	Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki
25	2011年 9月5日	第41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	Origin of the far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	Soon-Kil Joung and Toshiya Okazaki
26	2011年 9月5日	第41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	Low-cost metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes toward mass production	Takeshi Tanaka, Satoshi Asano and Hiromichi Kataura
27	2011年 9月5日	第41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	Diameter Control for Super-Growth SWCNT forests	Yasuaki Seki, Don Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
28	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ	Electrical characterization of CNT forests along growth direction by micro-scale 4-probe method	Shigeki Hano, Don N. Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata

		ム		
29	2011年 9月5日	第41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	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
30	2011年 9月5日	第41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	カーボンナノチューブ可溶化剤 の置換とその熱力学的解析	加藤雄一、井上彩花、新 留康郎、中嶋直敏
31	2011年 9月5日	第41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	単層カーボンナノチューブのカ イラリティを認識する高分子デ ザイン	赤崎浩二郎、小澤寛晃、 藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
32	2011年 9月5日	第41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	Recognition and Extraction of Right- and Left-handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers	赤崎浩二郎、小澤寛晃、 藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
33	2011年 9月6日	第41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	Large-scale separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes using gel column chromatography	Satoshi Asano, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura
34	2011年 9月6日	第41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	Detection of individually-dispersed SWCNT using Raman spectroscopy	Satoko Nishiyama, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura
35	2011年 9月6日	第41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	Crystallinity Improvement of SWCNT forests through the Synthesis Optimization using the Super-Growth Method and their Properties	Hiroe Kimura, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
36	2011年 9月6日	第41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	Control of layer number in growth of carbon nanotubes by eDIPS method	Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Takeshi Saito
37	2011年 9月7日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ	Multi-dimensional, multi-layer, micro -scale, circuit-like patterning of	Chandramouli Subramaniam, Takeo

		エン総合シンポジウム	conducting CNT-Cu composite	Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
38	2011年 9月7日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ エン総合シンポジウム	Conductive yet mechanically durable CNT rubber composite through a vein-like SGT network	Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
39	2011年 9月7日	Particulate Systems Analysis	Size determination of nanoparticle size material using dynamic light scattering and asymmetrical flow field flow fractionation methods	Haruhisa Kato
40	2011年 9月7日	第63回コロイドおよび 界面化学討論会	コール酸可溶化カーボンナノ チューブの可溶化剤交換反応：1本 鎖 DNA(dC20)の交換	加藤雄一、井上彩花、新 留康郎、中嶋直敏
41	2011年 9月14日	EUROMAT 2011	Optimization of Structural Parameters in Single-Wall Carbon Nanotube Networks for Improving Thin Film Transistors	Yuki Asada, Fumiyuki Nihey, Shigekazu Ohmori, Takeshi Saito
42	2011年 9月19日	International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (2011年実験力学国 際会議)	Thermal Anisotropy of CNT/Aluminum Composites and Its Applications	Kazuya Shimanaka, Kohei Fukuchi, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Atsushi Kakitsuji
43	2011年 10月	ぶんせき 2011年9号	量子ドットを利用した統計学的 細胞中のナノ物質評価技術	加藤晴久
44	2011年 10月12日	2011 Electrochemical meeting	Novel Concept Toward the Recognition of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality	Naotoshi Nakashim
45	2011年 10月13日	インテレクチャルカ フェ「持続可能な産業 発展を支える最先端 カーボン材料技術」	カーボンナノチューブのリスク 評価の考え方と評価技術開発	岸本充生
46	2011年 10月18日	6th NANOSMAT	Development of preparation of stable carbon nanomaterials dispersion in culture medium and ultrafine nickel oxide particles, and single-wall carbon nanotubes.	Haruhisa Kato

			Observation of protein corona for in vitro toxicity assessment	
47	2011年 11月8日	日本金属学会 2011年 秋期大会	高熱伝導性 Al/VGCF 複合材料への CNT 微量添加の効果	垣辻篤、佐々木克彦、伊藤洋平、永井明夫、片桐一彰
48	2011年 11月10日	International Conference on Environment OMICS (ICEO 2011)	Challenge for toxicity assessment of nanomaterials by gene expression analysis	Katsuhide Fujita, Yasuo Morimoto, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Hiroko Fukui, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Kazuhiro Yamamoto, Masanori Horie, Hitoshi Iwahashi, Junko Nakanishi
49	2011年 11月10日	International Conference on Environment OMICS (ICEO 2011)	Comparison of the global gene expression of rat lung inhaled nanoparticles: C60 fullerene, ultrafine nickel oxide particles, and single-wall carbon nanotubes.	Makiko Fukuda, Yasuo Morimoto, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Kazuhiro Yamamoto, Hiroko Fukui, Masanori Horie, Reiko Nagano, Hitoshi Iwahashi, Junko Nakanishi, Katsuhide Fujita
50	2011年 11月11日	第32回表面科学セミナー	タンパク質や界面活性剤が表面吸着したナノ粒子の液中キャラクタリゼーション	加藤晴久
51	2011年 11月15日	TRI 研究発表会	高熱伝導性複合材料の実用化研究	上野光保
52	2011年 11月17日	特定領域研究「カーボンナノチューブエレクトロニクス」研究会	薄膜トランジスタ応用に向けたカーボンナノチューブの制御	二瓶史行
53	2011年 11月28日	2011 MRS Fall Meeting	AA5.16: CVD-Synthesis of Highly-Graphitized Double-Wall Carbon Nanotubes by Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis Method	Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Motoo Yumura, Sumio Iijima, Takeshi Saito

54	2011年 11月30日	2011 MRS Fall Meeting	Advances in SWNT Forests: Growth, Characterization, Applications, and a Pilot Plant	梶賢治 (登壇 徐鳴)
55	2011年 11月30日	2011 MRS Fall Meeting	Carbon Nanotube-based Novel Electrocatalyst for Fuel Cell	Naotoshi Nakashima
56	2011年 12月8日	第4回 化学工学会 3支部合同福井大会	容器開封作業による作業環境中への発塵現象の検討および発塵性評価法の開発	松田智子、吉田幹生、押谷潤、後藤邦彰
57	2011年 12月12日	カーボンナノチューブ発見 20周年記念ワークショップ (2011-CNT20)	Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Free Solution Electrophoresis	二瓶史行
58	2011年 12月12日	カーボンナノチューブ発見 20周年記念ワークショップ (2011-CNT20)	THz領域における SWCNTs の低温測定	鄭淳吉、岡崎俊也
59	2011年 12月13日	日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部主催 第43回材質制御研究会	VGCF/CNT をハイブリッド分散させたアルミニウム基高熱伝導性複合材料の開発	垣辻篤、佐々木克彦、伊藤洋平、永井明夫、片桐一彰
60	2011年 12月14日	微粒子科学技術研究講演会	液中分散ナノ材料の特性評価	加藤晴久
61	2012年 1月9日	50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition	Improvements of Thermal Conductivity of Aluminum Based Composites Containing VGCF-CNT Network by Heat Treatments of CNT	Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Norio Takahashi, Akio Nagai, Yohei Ito, Atsushi Kakitsuji
62	2012年 1月24日	第7回ナノ・バイオメディカル学会大会	カーボンナノチューブの細胞影響評価の妥当性	堀江祐範
63	2012年 1月26日	日本熱物性学会「宇宙材料の熱物性とシステムデザイン」	カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性材料とその応用	佐々木克彦
64	2012年 2月15日	nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	カーボンナノチューブの自主安全評価手法の開発	岸本充生、橋本尚、橋本奈緒美、遠藤茂寿、小倉勇
65	2012年	シンポジウム「ナノ炭	ナノ炭素材料のためのリスク評	岸本充生

	2月15日	「素材料革命への挑戦」	価	
66	2012年 2月16日	nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	単層カーボンナノチューブとその複合材料の開発状況と応用製品開発の為に試料提供について	上野光保
67	2012年 2月18日	平成23年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「プラズマナノバイオエレクトロニクス基礎研究」	カーボンナノチューブをテンプレートとした分子ナノ構造創製とカーボンナノチューブ赤外吸収の起源	岡崎俊也
68	2012年 3月2日	American Physical Society March Meeting 2012	Fabrication of carbon nanotube TFTs for pressure-sensing device by printing method	Hiroyuki Endoh, Fumiyuki Nihey, Hideaki Numata, Kazuki Ihara, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya
69	2012年 3月3日	第14回化学工学会学生発表会	乾式振動攪拌によるナノ粒子発塵性評価法の検討	藤原恭子、吉田幹生、押谷潤、後藤邦彰
70	2012年 3月5日	東京大学先端科学技術研究センター、産業技術総合研究所 フロンティアセミナー 粒径別に見るエアロゾル計測 ～ 新研究領域および計測市場の創出を目指して～	工業ナノ材料の作業環境評価のための計測について	小倉勇
71	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	Alignment Control of Carbon Nanotube Forests from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing Crowding Effect	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
72	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グ	The World of CNT Forests-Development of a User Guide for CNTs	Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Kazufumi Kobashi, Ming Xu, Takeo Yamada, Yasuaki Seki, Motoo Yumura, Kenji

		ラフェン総合シンポジウム		Hata
73	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	A generalized approach to achieve highly conductive CNT/elastomers based on solubility parameters	Seisuke Ata, Takaaki Mizuno, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
74	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	The strong effect of the dispersion process on the conductivity of a SWNT-rubber composite	Howon Yoon, Motoi Yamashita, Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata
75	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	Direct spinning and electrical resistivity of CNT yarns manufactured through eDIPS method	Shun Nakano, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Keita Kobayashi, Takeshi Saito
76	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	Global-characterization of DWCNTs in specimen by Raman spectroscopy	Keita Kobayashi, Shigekazu Ohmori, Masaharu Kiyomiya, Takeshi Saito
77	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	High-throughput metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes using gel column chromatography	Satoshi Asano, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura
78	2012年 3月7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフ	Controlled Synthesis of Cyclic Olefin Polymer/Carbon Nanotube Composite Particles in Aqueous Solution	Hoang The Ban, Tsutomu Nagamune, Masahiro Shigeta, Mitsugu Uejima

		エン総合シンポジウム		
79	2012年 3月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	Fabrication of High Conducting NBR/SGCNT Composites Using a Wet-process	Masahiro Shigeta, Yui Kondo, Shoichi Toh, Hoang The Ban, Mitsugu Uejima, Tsutomu Nagamune, Syo Matsumura, Naotoshi Nakashima
80	2012年 3月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42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	Polyvinylchloride as a New Dispersing Agent for Supergrowth Carbon Nanotube	Masahiro Shigeta, Tsutomu Nagamune, Yui Kondo, Tadaoki Manba, Hoang The Ban, Mitsugu Uejima, Naotoshi Nakashima
81	2012年 3月8日	26th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials	Low-cost separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes for mass production	Takeshi Tanaka, Satoshi Asano, Hiromichi Kataura
82	2012年 3月12日	Society of Toxicology (SOT) 51st SOT Annual Meeting	Comparison of the global gene expression of rat lung inhaled manufactured nanomaterials: ultrafine nickel oxide, C60 fullerene and carbon nanotubes	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Yasuo Morimoto, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Hiroko Fukui, Mototada Shichiri, Masanori Horie, Hitoshi Iwahashi
83	2012年 3月14日	International Symposium on Development of Core Technologies for Green Nanoelectronics	SWNT-Cu Composite with Ampacity of $10 \text{ E}+8 \text{ A/cm}^2$: Route to Next-Generation Electronics	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
84	2012年 3月15日	応用物理学会 第59回応用物理学関係連合講演会	電界による金属型・半導体型 CNT の分離機構	二瓶史行、佐々木扶紗子、斎藤毅、井原和紀
85	2012年	2012年春期応用物理	大量生産に向けた 金属・半導体	田中丈士、浅野敏、片浦

	3月17日	学会	単層カーボンナノチューブの低コスト分離	弘道
86	2012年 3月28日	フランス CNRS セミナー	Optical properties of single-walled carbon nanotubes and encapsulated molecules inside them	岡崎俊也

平成24年度：126件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2012年 4月3日	ChemOnTubes 2012 conference, Arcachon, France	Advanced Materials Based on Soluble Carbon Nanotubes	Naotoshi Nakashima
2	2012年 4月13日	(独)産業技術総合研究所 / 日本を元気にする産業技術会議 インテレクチャルカフェ ナノ材料の利用に向けた安全性確保のための戦略 ~評価手法の開発と標準化~	ナノ材料の安全性をめぐる国内外の状況：法規制と研究開発	岸本充生
3	2012年 5月8日	アメリカ電気化学会 第221回アメリカ電気化学会年会	Tube length dependence of far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	岡崎俊也
4	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Investigation of effective dispersion process to achieve higher conductivity of single wall carbon nanotubes reinforced composites	尹好苑、山下基、阿多誠介、小橋和文、山田健郎、湯村守雄、畠賢治
5	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	A generalized approach to achieve highly conductive CNT composite based on solubility parameters	S. Ata, T. Mizuno, K. Kobashi, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata
6	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Diameter controlled synthesis of single-walled carbon nanotube forests for property improvement	陳国海、石康昭、フタバドン、湯村守雄、畠賢治
7	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会	Crystallinity Improvement of SWCNT forests through the	木村寛恵、フタバドン、湯村守雄、畠賢治

		第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Synthesis Optimization using the Super-Growth Method	
8	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Alignment Control of Carbon Nanotube Forests from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing Crowding Effect	徐鳴、フタバドン、湯村守雄、畠賢治
9	2012年 5月10日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Efficient electrical power transport using carbon nanotube-copper composite with over 100 times higher current carrying capacity than metals	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
10	2012年 5月10日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	A Dispersion Strategy: Dendritic Carbon Nanotube Network Dispersion for Advanced Composites	小橋和文
11	2012年 5月10日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Development of in vitro assay for evaluation of toxicity of single wall carbon nanotubes	永野麗子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里沙、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、小原佐和江、藤田克英
12	2012年 5月10日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	DEVELOPMENT OF SIMPLE AND COST-EFFECTIVE METHOD FOR EXPOSURE ASSESSMENT OF CARBON NANOTUBES	小倉勇、橋本奈緒美、小竹真理、齊藤敬三、岸本充生
13	2012年 5月10日	第15回産総研・新技術セミナー	～産総研の新しいカーボンナノチューブ応用技術～極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂	阿多誠介
14	2012年 5月22日	一般社団法人ナノテクノロジービジネス推進協議会 ナノ工業計測評価WG 第2回会議	ナノ材料の作業環境計測：各国動向や計測例、課題	小倉勇
15	2012年 5月29日	高分子学会 第61回高分子学会年次大会	水系プロセスを用いたNBR/SGCNT複合体の作成と電気特性評価	重田真宏、近藤友惟、藤昇一、ホアンテバン、上島貢、長宗勉、松村晶、中嶋直敏

16	2012年 5月30日	高分子学会 第61回高分子学会年 次会	EXPOSURE ASSESSMENT OF CARBON NANOTUBES	ホアンテバン、長宗勉、 重田真宏、上島貢
17	2012年 5月30日	高分子学会学会 第61回高分子学会年 次大会	金属性及び半導体性単層カーボ ンナノチューブにおける選択的 分子認識の解明	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中 嶋直敏
18	2012年 6月8日	ナノ学会 ナノ学会10回大会	スーパーグロス CNT 向け分散 剤としてのポリスチレン	重田真宏、長宗勉、近藤 友惟、萬羽忠興、ホアン テバン、上島貢、中嶋直 敏
19	2012年 6月11日	international symposium on carbon nanotube nanoelectronics 組織委 員会 international symposium on carbon nanotube nanoelectronics	Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	境恵二郎、鄭淳吉、岡崎 俊也
20	2012年 6月11日	ISO ISO/TC 229 WG 3 - Health, Safety and Environment	Preparation and characterization method of nanomaterial dispersion in culture medium for in vitro toxicity assessment	加藤晴久
21	2012年 6月12日	Nano Science Technology Institute (NSTI), Nanotech 2012 Conference	The World of Carbon Nanotube Forests-Developing CNTs into an Industrial Material-	FUTABA Don
22	2012年 6月15日	ナノ学会 ナノ学会第10回大会	細胞有害性評価におけるCNT等 ナノ炭素材料分散調製手法の開 発	中村文子、加藤晴久
23	2012年 6月21日	SPE Japan Section 第5回 Plastics for appliance 講演会	スーパーグロス法によるカー ボンナノチューブの合成とその 応用	上島貢
24	2012年 6月21日	TechConnect World 2012,Nanotech	The World of Carbon Nanotube Forests-Developing CNTs into an Industrial Material-	Futaba Don、畠賢治
25	2012年 6月24日	NT12: Thirteenth	Mechanism of Electric-Field-Induced Separation of	佐々木扶紗子、井原和 紀、斉藤毅、二瓶史行

		International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes	
26	2012年 6月24～29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Effect of Sulfur precursors on diameter-controlling of SWCNTs by eDIPS method	清宮維春、平井孝佳、仲野瞬、桑原有紀、斎藤毅
27	2012年 6月24～29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Reaction analysis on CNT Growth mechanism by eDIPS method using ¹³ C carbon source	平井孝佳、清宮維春、桑原有紀、星和明、柴田怜那、仲野瞬、斎藤毅
28	2012年 6月25日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Super-Growth CNT Forests: Optimizing Form with Function	FUTABA Don
29	2012年 6月25日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Alignment Control of Carbon Nanotube Forests from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing Crowding Effect	Xu Ming
30	2012年 6月26日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Controlled Synthesis of Cyclic Olefin Polymer/Carbon Nanotube Composites in Aqueous and Organic Solutions	ホアンテバン、長宗勉、重田真宏、上島貢
31	2012年	新化学技術推進協会	スーパーグロース法によるカー	上島貢

	6月26日	(JACI) 電子情報儀技術部 会・MEMS分科会 講 演会	ボンナノチューブの合成とその 応用	
32	2012年 6月29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Mimicking the Chain structure of Polymers with Long Single-walled Carbon Nanotubes for Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites	S. Ata, T. Mizuno, K. Kobashi, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata
33	2012年 6月29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Micro-patternable carbon nanotube-copper composite exceeding current density tolerance of metals by over 100 times	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
34	2012年 6月29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Supramolecular Hybrid of Metal Nanoparticles, Porphyrin Polymer and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes	Naotoshi Nakashima
35	2012年 6月30日	第49回化学関連支部 合同九州大会	金属性及び半導体性単層カーボ ンナノチューブ表面における分 子との相互作用解析	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中 嶋直敏
36	2012年 7月3日	9th international conference on nanosciences and nanotechnologies 組織 委員 (N.Tagmatarchis 教授, Theoretical & Physical Chemistry Institute, NHRF, Greece) 9th international conference on	Molecular Nanostructures inside Single-Walled Carbon Nanotubes	岡崎俊也

		nanosciences and nanotechnologies		
37	2012年 7月16日	Elsevier Colloids and Nanomedicine 2012	Characterization of colloidal nanomaterial suspension with bio-surfactant using pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (PFG-NMR), asymmetrical flow field-flow fractionation (AFFFF), and dynamic light scattering (DLS) methods	加藤晴久、中村文子
38	2012年 7月18日	日本毒性学会 第39回日本毒性学会 学術年会	イメージングサイトメーターを用いた単層カーボンナノチューブの新規な細胞毒性評価手法の開発	永野麗子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里砂、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、小原佐和枝、藤田克英
39	2012年 7月19日	つくばイノベーションアリーナナノテクノロジー拠点運営最高会議 第3回つくばイノベーションアリーナ (TIA-nano) 公開シンポジウム	材料の未来を支える CNT	村井美宏
40	2012年 8月27日	応用物理学会 2012年秋季 第73回 応用物理学会学術講演会	印刷形成 CNT チャネルのモロロジー制御によるトランジスタの高均一化	沼田秀昭、井原和紀1、斎藤毅、遠藤浩幸1、二瓶史行 (INEC)
41	2012年 8月28～30日	日本エアロゾル学会 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会	低流量サーモデニューダーの開発と評価：ナノ材料の作業環境計測への適用	小倉勇、齊藤敬三、桜井博、岸本充生
42	2012年 8月28～30日	日本エアロゾル学会 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会	炭素分析と簡易計測装置による CNT の作業環境濃度計測手法	橋本奈緒美、小倉勇、岸本充生
43	2012年 8月28～30日	日本エアロゾル学会 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会	工業ナノ材料の飛散性評価試験	小倉勇、小竹真理、桜井博、蒲生昌志、岸本充生、後藤邦彰

44	2012年 8月31日	カーボンナノチューブを固定相とする アフィニティークロマトグラフィー技術の開発	高分子学会九州支部フォーラム、 鹿児島大学	藤ヶ谷剛彦
45	2012年 9月4日	ニューセラミック懇話会 第203回研究会「ニューカーボン: グラフェンとナノチューブ」	単層カーボンナノチューブ複合材料の開発と実用化に向けて	上野光保
46	2012年 9月4日	炭素材料学会 2012年第8回(9月)スキルアップセミナー 「1日でわかるグラフェン: 応用編ーエレクトロニクス応用からエネルギー貯蔵材料まで」	グラフェンの低温大面積合成と透明導電膜応用	長谷川雅考
47	2012年 9月5日	Chinese Academy of Sciences, and National Center for Nanoscience and Technology of China The 6th International Conference on Nanotoxicology (Nanotoxicology 2012)	Influence of single-wall carbon nanotubes on the phagocytic function of alveolar macrophages	藤田克英、福田真紀子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里砂、中村文子、永野麗子、内野加奈子、篠原直秀、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生
48	2012年 9月5日	Chinese Academy of Sciences, and National Center for Nanoscience and Technology of China The 6th International Conference on Nanotoxicology (Nanotoxicology 2012)	Cellular responses induced by single-wall carbon nanotubes in alveolar epithelial cells	福田真紀子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里砂、中村文子、永野麗子、内野加奈子、篠原直秀、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、藤田克英

49	2012年 9月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	Difference in encapsulated AgBr lifetime between 12CNTs and 13CNTs 3P-3 電子線照射下に於ける12CNT および 13CNT に内包された臭化銀の寿命の差異	Keita Kobayashi, Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Hidehiro Yasuda
50	2012年 9月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	カーボンナノチューブ複合物質の創製と評価	岡崎俊也
51	2012年 9月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	Catalyst Particle Array Formation Process Adjusted for Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Forest with Different Structures	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura , Kenji Hata
52	2012年 9月5～7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	Highly pure semiconducting single-wall carbon nanotubes obtained by stable electric-field-induced layer formation	佐々木扶紗子、井原和紀、斎藤毅、二瓶史行
53	2012年 9月5～7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	Reaction analysis on CNT Growth mechanism by eDIPS method using ¹³ C carbon source	平井孝佳、清宮維春、桑原有紀、星和明、柴田怜那、仲野瞬、斎藤毅
54	2012年 9月5～7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	Patterned Carbon Nanotubes Thin Films Fabricated by Polystyrene-Nanosphere Templating	桑原有紀、平井孝佳、斎藤毅

55	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	Optimizing dispersion structure of SWNT for high electrically-conductive rubber composites	尹好苑、山下基、阿多誠介、湯村守雄、畠賢治
56	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	Super-Growth SWNT/rubber composite with extruder for commercial applications	阿多誠介、水野貴瑛、尹好苑、湯村守雄、畠賢治
57	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	A CNT-Cu composite possessing 100-times higher electrical current-carrying-capacity than metals.	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
58	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43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	反応射出成型法を用いたポリマー/カーボンナノチューブ樹脂複合体の合成と電気特性評価	ホアンテバン、重田真宏、上島貢
59	2012年 9月6～8日	Organizing Committee, ICFPE2012 ICFPE2012: The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics	Pressure Sensing with Carbon Nanotube Thin-Film Transistors	二瓶史行
60	2012年 9月11～14日	公益社団法人応用物理学会 2012年（平成24年）秋季第73回応用物理学会学術講演会	カーボンナノチューブ薄膜トランジスタを用いた圧力センシング	二瓶史行、遠藤浩幸1、沼田秀昭、井原和紀、関谷剛2、染谷隆夫2（1NEC、2東京大学）
61	2012年	応用物理学会	単層カーボンナノチューブの大	浅野敏、久保田真理子、

	9月12日	第73回応用物理学会 学術講演会(愛媛、松山)	規模金属/半導体分離法の開発	牧野かおり、田中丈士、 片浦弘道
62	2012年 9月12日	応用物理学会 第73回応用物理学会 学術講演会(愛媛、松山)	SWCNT透明導電膜作製における 基板表面処理効果	西山聡子、田中丈士、片 浦弘道
63	2012年 9月14日	日本学術振興会 炭素材料第117委員会 第303回委員会	スピニコート法により調製した 炭素超薄膜のTEM観察	吉澤徳子、曾根田靖、児 玉昌也
64	2012年 9月18日	NAP Nanomaterials: application & properties '2012	Characterization of nanomaterials in liquid phase for nanotoxicological assessment	加藤晴久
65	2012年 9月19日	高分子学会 第61回高分子討論会	スーパーグロスCNT向け分散 剤としてのポリスチレン	重田真宏、近藤友惟、萬 羽忠興、ホアンテバン、 上島貢、中嶋直敏
66	2012年 9月20日	高分子学会 第61回高分子討論会	反応射出成型法を用いた環状オ レフィンポリマー/カーボンナ ノチューブ樹脂複合体の合成と 電気特性評価	ホアンテバン、長宗勉、 重田真宏、上島貢
67	2012年 9月20日	分子科学会 第6回分子科学討論 会2012東京	単層CNTにおける遠赤外吸収機 構の解明	森本崇宏、鄭淳吉、岡崎 俊也
68	2012年 9月20日	The Indian Scientists Association in Japan (ISAJ) “Frontiers in Science & Technology: Successes and Emerging Challenges”, Indian Embassy Auditorium, 2-2-11, Kudan Minami, Chiyoda-ku, Tokyo.	Light-weight, CNT-Cu conductor with 100 times higher current carrying capacity than metals	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
69	2012年 9月24日	京都大学、Harvard大 学	Risk Assessment as a requirement for nanomaterial innovation:	Atsuo Kishimoto

		Applications and Environmental Health and Safety Implications of Engineered Nanomaterials and Nanotechnology (Kyoto, Japan)	Regulatory status and voluntary approaches	
70	2012年 9月25日	IUMRS-ICEM 2012	Low Temperature Graphene Synthesis by Microwave Plasma CVD and Its Roll-to-Roll Production	長谷川雅考
71	2012年 9月26日	表面技術協会 第126回講演大会	プラズマCVDで合成したグラフェン透明導電膜の酸処理による導電性向上	石原正統、山田貴壽、嶋田那由太、長谷川雅考
72	2012年 9月27日	表面技術協会 第126回講演大会	プラズマCVDで合成したグラフェン透明導電膜によるタッチパネル試作	嶋田那由太、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
73	2012年 10月4日	Recent Progress in Graphene Research 2012 (RPGR2012)	Low Temperature Graphene Synthesis by Microwave Plasma CVD and Its Roll-to-Roll Production	長谷川雅考
74	2012年 10月9日	日本電気化学会、アメリカ電気化学会 PRiME 2012 Joint International Meeting	Far-Infrared Absorption of Single-Walled Carbon Nanotube Films	森本崇宏、境恵二郎、岡崎俊也
75	2012年 10月15,16日	社団法人日本レオロジー学会 高分子加工技術研究会 第24回高分子加工技術討論会	単層カーボンナノチューブ合成と複合材料への応用	上島貢
76	2012年 10月23日	日本機械学会 マイクロナノ工学シンポジウム	マイクロ流体デバイスを用いたVGCFの配向制御	大野木茂、佐々木克彦、黒田明慈、張旭、片桐一彰、高橋教雄、永井明夫、伊藤洋平、垣辻篤
77	2012年 10月26日	産総研 2012 オープンラボ	チタン並の熱伝導率をもつ長尺単層CNT/炭素繊維/ゴム複合材料	阿多誠介
78	2012年 10月28~31日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project	Evaluating usefulness and responses of portable aerosol measuring instruments when measuring carbon	橋本奈緒美、小倉勇、岸本充生

		SENN2012	nanotubes	
79	2012年 10月28～31日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project SENN2012	Development and evaluation of thermodenuder for separation of background volatile aerosol particles from airborne nanomaterials	小倉勇、齊藤敬三、岸本 充生
80	2012年 10月29日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project SENN2012	Characterization of CNT Suspension using Flow Field-Flow Fractionatio and Dynamic Light Scattering methods for Toxicity Assessment	加藤晴久、中村文子、藤 田克英、遠藤茂寿、衣笠 晋一
81	2012年 10月29日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project SENN2012	Development of Preparation method of Dispersion of Carbon Nanotubes in Culture Medium for in vitro toxicity assessment	中村文子、加藤晴久
82	2012年 10月30日	粉体工学会 第50回粉体に関する 討論会	容器開封作業に伴うナノ粒子の 発塵挙動	後藤邦彰、松田智子、藤 原恭子、吉田幹生、押谷 潤(岡山大学)、小倉勇
83	2012年 11月2日	高分子学会 2012 ポリマー材料フ ォーラム	高アスペクト比の単層カーボン ナノチューブを用いた導電性と 機械特性に優れた導電性ゴム	阿多誠介、水野貴瑛、尹 好苑、湯村守雄、畠賢治
84	2012年 11月7～9日	高分子ミクロスフェ ア討論会運営委員会 第17回高分子ミク ロスフェア討論会	ラテックスを利用したカーボン ナノチューブ/ゴム複合材料	ホアンテバン、重田真 宏、上島貢
85	2012年 11月8～9日	太陽エネルギー学会	高熱伝導性複合材料による集熱/ 放熱促進効果の検証	片桐一彰、伊藤洋平、山 田昇
86	2012年 11月13～15日	CEA, MINATEC など Nanosafe 2012-3rd International Conference on Safe production and use of nanomaterials (Grenoble, France)	RELEASE CHARACTERISTICS OF SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES DURING MANUFACTURING AND HANDLING	Isamu Ogura, Mari Kotake, Naomi Hashimoto, Kuniaki Gotoh, Atsuo Kishimoto
87	2012年 11月13～15日	CEA, MINATEC など Nanosafe 2012-3rd International Conference on Safe	POTENTIAL RELEASE OF CARBON NANOTUBES FROM CNT COMPOSITES DURING GRINDING PROCESS	Isamu Ogura, Mari Kotake, Masahiro Shigeta, Mitsugu Uejima, Keizo Saito, Naomi Hashimoto, Atsuo

		production and use of nanomaterials (Grenoble, France)		Kishimoto
88	2012年 11月14日	International Union for Surface Finishing (IUSF) Interfinish 2012	Improvement of electrical conductivity of graphene synthesized by surface-wave plasma chemical vapor deposition by doping with HNO ₃	石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
89	2012年 11月16日	GE ヘルスケアジャパン IN Cell User's Day 2012	IN Cell Analyzer 2000 による単層カーボンナノチューブの細胞影響評価の研究 ～ナノ材料の細胞影響を形態変化で評価する～	永野麗子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸 順子、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、衣笠晋一、橋本 尚、岸本充生、小原佐和枝、藤田克英
90	2012年 11月19日	長野県工業技術総合センター	スーパーグロース CNT の最近の話題・その応用と展望	山田健郎
91	2012年 11月19日	ニューダイヤモンドフォーラム 第26回ダイヤモンドシンポジウム	酸処理によるプラズマ CVD グラフェンの導電性向上	石原正統、山田貴壽、嶋田那由太、長谷川雅考
92	2012年 11月19日	ニューダイヤモンドフォーラム 第26回ダイヤモンドシンポジウム	スロットアンテナ型マイクロ波プラズマ CVD 法によるグラフェンのロール to ロール合成	山田貴壽、金載浩、石原正統、長谷川雅考
93	2012年 11月19日	ニューダイヤモンドフォーラム 第26回ダイヤモンドシンポジウム	プラズマ CVD グラフェンで試作したタッチパネルの性能評価	嶋田那由太、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
94	2012年 11月26日	2012 MRS Fall Meeting	A roll-to-roll graphene deposition with 594 mm width by using a slot antenna type microwave plasma CVD toward an industrial mass production	山田貴壽、金載浩、石原正統、長谷川雅考
95	2012年 11月29日	第39回炭素材料学会年会	BBL ポリマーから調製した炭素超薄膜における網面垂直/平行配向の TEM 観察	吉澤徳子、曾根田靖、児玉昌也
96	2012年 11月30日	第39回炭素材料学会年会	高分子薄膜からの優先配向を制御した炭素超薄膜の作製	曾根田靖、吉澤徳子、児玉昌也

97	2012年 11月30日	プラスチック成型加工学会 成型加工シンポジア'12(東海)	2軸押し出しによる長尺単層CNTを用いた高導電性ゴム材料開発	水野貴瑛、阿多誠介、尹好苑、湯村守雄、畠賢治
98	2012年 12月1日	プラスチック成形加工学会 第20回プラスチック成形加工学会 秋季大会(成型加工シンポジア'12)	長尺単層CNT分散技術による高導電性ゴム材料の開発	尹好苑、山下基、阿多誠介、湯村守雄、畠賢治
99	2012年 12月1日	プラスチック成型加工学会 成型加工シンポジア'12(東海)	2軸押し出しによる長尺単層CNTを用いた高導電性ゴム材料開発	水野貴瑛、阿多誠介、尹好苑、湯村守雄、畠賢治
100	2012年 12月7日	平成24年九州支部特別講演会および工場見学会	高分子化学の目で見えたナノカーボン-基礎と応用	中嶋直敏
101	2012年 12月10日	日本分析化学会 高分子分析研究懇談会	ナノ有害性評価における液中特性解析	加藤晴久
102	2012年 12月14日	WPI-MANA 独立行政法人物質・材料研究機構	Soluble Carbon Nanotubes—Fundamental and Advanced Materials Design-	Naotoshi Nakashima
103	2013年 1月7日	50th AIAA Aerospace Sciences Meeting (アメリカ航空宇宙学会 第50回航空宇宙科学会議)	IGBT Cooling System Using High Thermal Conductive Aluminum Based Composite Containing VGCF-CNT Network	Katsuhiko Sasaki, Akiyuki Kuroda, Kazuaki Katagiri, Norio Takahashi, Akio Nagai, Yohei Ito, Masateru Takahashi, Yasuhiro Tanaka, Atushi Kakitsuji
104	2013年 2月1日	高分子学会 高分子ナノテクノロジー研究会(協賛:産総研) 第11回高分子ナノテ	スーパージョイント法によるカーボンナノチューブの合成とその応用	上島貢

		クノロジー研究会講座		
105	2013年 2月5日	国際光工学会 (The International Society for Optical Engineering, SPIE) Photonic West/LASE	Laser patterning of graphene using pulsed UV laser irradiation	佐々木毅、山田貴壽、加藤隆一、嶋田那由太、植草和輝、石原正統、長谷川雅考
106	2013年 2月6日	産業技術総合研究所 平成24年度産業技術 連携推進会議、ナノテ クノロジー・材料部 会、製造プロセス部会 合同研究発表会	カーボンナノチューブ有害性評 価のための支援技術の開発	藤田克英
107	2013年 2月23日	第13回リング・チュ ーブ超分子研究会	カーボンナノチューブカラムに よるクロマトグラフィー	藤ヶ谷剛彦
108	2013年 3月1日	Organizing Committee, ITC2013 The 9th International Thin-Film Transistor Conference (ITC2013, March 1-2, 2013, The University of Tokyo, Japan)	Carbon-Nanotube Thin-Film Transistors for Printed Electronics	二瓶史行
109	2013年 3月1日	産業技術総合研究所 自己組織化ナノ材料 の過去、現在、未来を 考えるシンポジウム	グラフェン透明導電フィルムの レーザー加工技術の開発	佐々木毅、山田貴壽、加藤隆一、嶋田那由太、植草和輝、石原正統、長谷川雅考
110	2013年 3月7日	International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM2013)	High-throughput metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes; improvement in preparation of SWCNTs dispersion	田中丈士、浅野敏、片浦弘道

111	2013年 3月11日	Society of Toxicology (SOT) 52nd SOT Annual Meeting	Cellular responses induced by single-wall carbon nanotubes with varying physical properties in alveolar epithelial cells	藤田克英、福田真紀子、 遠藤茂寿、加藤晴久、篠 原直秀、永野麗子、堀江 祐範、橋本尚、岸本充生
112	2013年 3月11日～ 13日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44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	Electric-field-induced layer formation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes in D2O -H2O mixtures	佐々木扶紗子、井原和 紀、斎藤毅、二瓶史行
113	2013年 3月11日～ 13日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンプ ジウム	2P-31 鋳型法による超伝導金属 炭化物のカーボンナノチューブ 内部への内包	小林慶太、斎藤毅、清宮 維春、保田英洋
114	2013年 3月12日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンプ ジウム	Improvement of CNT properties through a post synthetic treatment	松本尚之、大島あずさ、 湯村守雄、二葉ドン、畠 賢治
115	2013年 3月12日	第44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	マイクロ波プラズマ CVD 法によ り堆積させたグラフェン膜の電 気伝導特性評価	沖川侑揮、津川和夫、山 田貴壽、石原正統、長谷 川雅考
116	2013年 3月12日	第44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	Fundamental and Advanced Materials Design of Soluble Carbon Nanotubes	中嶋直敏
117	2013年 3月13日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンプ ジウム	Modeling the catalyst formation process to achieve diameter and density control of single-wall carbon nanotube forests	Shunsuke Sakurai, Don N Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata

118	2013年 3月13日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第44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	Electromigration suppression in copper by carbon nanotubes : A mechanistic insight	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata, Motoo Yumura
119	2013年 3月13日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第44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	単層カーボンナノチューブバンドル界面における分子認識	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
120	2013年 3月18日	American Physics Society American Physics Society General Meeting (APS)	Developing Single-Wall Carbon Nanotubes into an Industrial Material through the Super-Growth CVD Method	FUTABA Don
121	2013年 3月20日	Physics Colloquium of Brigham Young University, Provo, Utah, USA	“Super-Growth” Carbon Nanotubes Forests: Science, Application, and Industrialization	FUTABA Don
122	2013年 3月22日	日本化学会第93春季年会	単層カーボンナノチューブバンドル界面における分子認識の解析	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
123	2013年 3月29日	応用物理学会 第60回応用物理学会春季学術講演会	MWPCVD法によるグラフェンのRoll-to-Roll合成の銅箔膜厚依存性	山田貴壽、加藤隆一、嶋田那由太、植草和輝、石原正統、長谷川雅考
124	2013年 3月29日	応用物理学会 第60回応用物理学会春季学術講演会	BBLポリマーから調整した網面垂直/水平配向炭素薄膜の異方性評価	小田原玄樹、曾根田靖、吉澤徳子、児玉昌也
125	2013年 3月29日	応用物理学会 第60回応用物理学会春季学術講演会	ヘリウムを用いたグラフェンプラズマCVD	津川和夫、加藤隆一、山田貴壽、長谷川雅考
126	2013年 3月30日	応用物理学会 第60回応用物理学会春季学術講演会	グラフェンCVD用銅基板のHe/H ₂ プラズマ処理	加藤隆一、津川和夫、山田貴壽、長谷川雅考

平成25年度：122件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2013年 4月12日	日本学術振興会 産学協力委員会 炭素 材料第117委員会 第3 05回	BBLポリマーから調製した網面 水平/垂直優先配向炭素薄膜の評 価	小田原玄樹、曾根田靖、 吉澤徳子、児玉昌也
2	2013年 4月13日	Richard E. Smalley Institute for Nanoscale Science & Technology Rice University Guadalupe Workshop	Reaction-mechanism analysis on the CNT Growth by eDIPS method using ¹³ C carbon source	平井孝佳、桑原有紀、清 宮維春、斎藤毅
3	2013年 4月13日	Richard E. Smalley Institute for Nanoscale Science & Technology Rice University Guadalupe Workshop	Effect of the additional carbon source on the growth of double-walled carbon nanotubes by eDIPS method and their characterization by Raman spectroscopy	桑原有紀、小林慶太、清 宮維春、平井孝佳、大森 滋和、ビカウ シュクラ (AIST)、斎藤毅
4	2013年 4月17.18日	IDTechEx Ltd. Graphene LIVE! Europe, 2013.	Extending the current-carrying-capacity of copper using carbon nanotubes	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Kobashi Kazufumi, Atsuko Sekiguchi, Don N. Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata
5	2013年 4月23日	Electronic Journal 第 1682回 Technical Seminar	グラフェン量産技術への展望	長谷川雅考
6	2013年 5月9日	日本真空学会 2013年 5月研究例会/日本表 面科学会 第77回表 面科学研究会	マイクロ波プラズマ CVD 法を用 いたグラフェンの Roll-to-Roll 合 成	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
7	2013年 5月13日	17th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17)	Anisotropy Evaluation of Carbon Films with Controlled Perpendicular/Parallel Orientation of Carbon Layers synthesized from BBL Polymer	小田原玄樹、曾根田靖、 吉澤徳子、児玉昌也
8	2013年	223rd ECS Meeting,	One-Pot Extraction of Right- and	Kojiro Akazaki,

	5月13日	Toronto, CN,	Left-Handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers	FumiYuki Toshimitsu, Hiroaki Ozawa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
9	2013年 5月13日	223rd ECS Meeting, Toronto, CN,	Remarkably Durable Polymer Electrolyte	Naotoshi Nakashima, M.R.Berber, Tsuyohiko Fujigaya
10	2013年 5月13日	223rd ECS Meeting, Toronto, CN	Thermodynamics on Soluble Carbon Nanotubes: How Do Molecules Replace Surfactants On Carbon Nanotubes	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
11	2013年 5月13日	223rd ECS Meeting, Toronto, CN	Polymer Electrolyte Fuel Cell Free from Acid Leaching Shows Remarkably High Durability under High Temperature Operation	Tsuyohiko Fujigaya, M.R.Berber, Naotoshi Nakashima
12	2013年 5月15日	日本産業衛生学会 第86回日本産業衛生学会	カーボンナノチューブの in vitro 細胞影響評価における分散剤の影響の検討	堀江祐範、加藤晴久、遠藤茂寿、藤田克英、森本泰夫
13	2013年 5月15日	アメリカ電気化学会 第223回アメリカ電気化学会年会	Optical response of single-walled carbon nanotubes in far-infrared region	森本崇宏、岡崎俊也
14	2013年 5月29日	社団法人高分子学会 第62回高分子学会年次大会	ミセル内部空間を利用したカーボンナノチューブ複合体の作製	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
15	2013年 5月30日	&Tech グラファイト系複合型 高熱伝導材料の開発・設計と電子機器発熱対策部材としての応用	CNT 複合放熱材料の熱特性と冷却効果	阿多誠介、上野光保
16	2013年 5月30日	社団法人高分子学会 第62回高分子学会年次大会	高分子分散剤による液中安定分散ナノ材料調製方法の検討	中村文子、加藤晴久
17	2013年 6月7日	日本エアロゾル学会 第9回エアロゾルシンポジウム「入門セミナー」身近なエアロゾ	工業ナノ材料の作業環境評価	小倉勇

		ルの計測と評価		
18	2013年 6月8日	ナノ学会 ナノ学会第11回大会	改良鋳型法によるカーボンナノチューブ内部空間への金属炭化物の導入	小林慶太1、穴田智史1、永瀬丈嗣1、斎藤毅、清宮維春、保田英洋1（1大阪大）
19	2013年 6月12日	サイエンス&テクノロジーセミナー	グラフェン技術の最先端	長谷川雅考
20	2013年 6月13日	一般社団法人日本粉体工業技術協会混合・成形分科会 平成25年度第1回混合・成形分科会	CNTの排出・暴露評価	小倉勇
21	2013年 6月19日	日本毒性学会 第40回日本毒性学会 学術年会	単層および多層カーボンナノチューブの生態毒性評価：水生生物に与える影響	橋本尚、吉田喜久雄、小原佐和枝、岸本充生
22	2013年 6月21日	KANEKA/SKKU Incubation Center International Symposium 2013	Low Temperature Graphene Synthesis by Plasma Chemical Vapor Deposition toward Roll-to-Roll Production	長谷川雅考、津川和夫、加藤隆一、沖川侑揮、山田貴壽、石原正統
23	2013年 6月24日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Modulating and Modeling of Catalyst Formation Process for Diameter and Density Control of Single-wall Carbon Nanotube Forests	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata
24	2013年 6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	The effect of adding N-containing compounds on the floating-catalyst chemical vapor deposition synthesis of single-wall carbon nanotubes.	Shigekazu Ohmori, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito
25	2013年	NT13: The Fourteenth	One-step synthesis of NbC nanowire	Keita Kobayashi1,

	6月25日	International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	within inner space of carbon nanotubes by template method	Satoshi Anada ¹ , Takeshi Nagase ¹ , Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Qing Wang ² , Ikuya Wakamori ² , Ryo Kitaura ² , Hisanori Shinohara ² , Hidehiro Yasuda ¹ (1 大阪大学, 2 名古屋大学)
26	2013年6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	High-throughput separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes; improvement in preparation of SWCNTs dispersion	田中丈士、浅野敏、久保田真理子、牧野かおり、藤井俊治郎、片浦弘道
27	2013年6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Porous Patterned Carbon Nanotubes Thin Films Fabricated by Polystyrene-Nanosphere Templating	栞原有紀、平井孝佳、斎藤毅
28	2013年6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Reaction-mechanism analysis on the CNT Growth by eDIPS method using ¹³ C carbon source	平井孝佳、大森滋和、栞原有紀、清宮維春、斎藤毅
29	2013年6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and	Thermodynamics on Soluble Carbon Nanotubes: How Do DNA Molecules Replace Surfactants on Carbon Nanotubes in water	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima

		Application of Nanotubes Aalto University School of Science		
30	2013年 6月26日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	A long SWCNT dispersion method for improving the electrical conductivity of rubber composites	尹好苑、山下基、阿多誠介、湯村守雄、畠賢治
31	2013年 6月26日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Based on Carbon Nanotubes Shows Remarkable Durability	Naotoshi Nakashima
32	2013年 6月29日	MSIN13: International Conference on the Science and Application of Nanotubes 7th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Low-cost and high-throughput metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes toward industrial production	田中丈士、浅野敏、久保田真理子、牧野かおり、平野篤、藤井俊治郎、片浦弘道
33	2013年 6月29日	MSIN13: International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Optical Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Far-Infrared Region	岡崎俊也

		7th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes		
34	2013年 7月1日	Environmental OMICS (EOMICS) Second International Conference on Environmental Omics (EOMICS) in conjunction with the International Congress of Toxicology (ICT)	Comparison of the global gene expression of human type II alveolar epithelial cell lines inhaled single-wall carbon nanotubes.	福田真紀子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、中村文子、永野麗子、内野加奈子、篠原直秀、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、藤田克英
35	2013年 7月1日	Environmental OMICS (EOMICS) Second International Conference on Environmental Omics (EOMICS) in conjunction with the International Congress of Toxicology (ICT)	Effects of single-wall carbon nanotubes on gene expressions in rat alveolar macrophages	藤田克英、福田真紀子、遠藤茂寿、加藤晴久、丸順子、中村文子、内野加奈子、篠原直秀、小原佐和枝、堀江祐範、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生
36	2013年 7月1日	FFF com FFF2013	Size and Size-Distribution Determination of Nanomaterials in Aqueous Medium Using Various Particle Sizing Methods	加藤晴久
37	2013年 7月3日	The 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies	Synthesis of Ultrathin Graphite Films with Controlled Preferential Orientation of Carbon Layers	曾根田靖、小田原玄樹、吉澤徳子、児玉昌也
38	2013年 7月6日	第50回化学関連支部合同九州大会	ミセル内部空間を重合場として利用した新規カーボンナノチューブ複合体の創製	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
39	2013年 7月26日	筑波大学 2013 Tsukuba	Effects of catalytic metals remaining in single-wall carbon nanotubes in	福田真紀子、鈴木博章(筑波大学大学院)、藤

		Nanotechnology Symposium (TNS' 13)	human type II alveolar epithelial cell lines	田克英
40	2013年 7月30日	Electronic Journal 第1808回 Technical Seminar	低抵抗グラフェン透明導電膜の開発動向	長谷川雅考
41	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45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	Diameter-Dependent Threshold Voltages of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors	二瓶史行、菊地悠太、佐々木扶紗子、井原和紀、沼田秀昭、栗原有紀、大森滋和、斎藤毅
42	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45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	Highly Conductive CNT/Polymer Composite on Arbitrary Rubber Matrices Based on Thermodynamics	阿多誠介、尹好苑、Subramaniam Chandramouli、水野貴瑛、山田健郎、梶賢治
43	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45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	Interplay of wall number and diameter on the electrical conductivity of carbon nanotube thin films	陳国海
44	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45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	Influence of dispersion state of long SWCNTs on the electrical conductivity of composites	尹好苑、阿多誠介、山田健郎、湯村守雄、梶賢治
45	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45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	Thermally conductive SG-CNT-Cu composite with low thermal expansion	保田ゆづり、Chandramouli Subramaniam、阿多誠介、湯村守雄、山田健郎、フタバドン、梶賢治
46	2013年	フラーレン・ナノチュ	The effect of adding N-containing	Shigekazu Ohmori,

	8月6日	ープ・グラフェン学会 第45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	compounds on the eDIPS-CVD synthesis of SWCNTs	Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito
47	2013年 8月10日	Pradeep Research Group and Department of Science and Technology (DST), India. Emerging Interfaces of Molecular Materials (EIMM)	Electromigration suppression by carbon nanotubes in copper for a 100 times higher current carrying capacity	Chandramouli Subramaniam、山田健 郎、フタバドン、畠賢治
48	2013年 8月19日	15th Asian Chemical Congress 2013	Temperature and Roll-to-Roll Synthesis of Graphene by Plasma CVD for Transparent Conductive Film Applications	長谷川雅考、津川和夫、 加藤隆一、沖川侑揮、山 田貴壽、石原正統
49	2013年 8月28日	日本エアロゾル学会 第30回エアロゾル科 学・技術研究討論会	作業現場における簡易計測装置 を用いたカーボンナノチューブ (CNTs)環境計測手法の提案	橋本奈緒美、小倉勇、小 竹真理、岸本充生、本田 一匡
50	2013年 8月29日	JST 先端的低炭素化 技術開発「現実的CNT アプリケーション技 術による 革新的超軽量強化複 合材料量産化技術の 開発」プロジェクト 招待講演 第1回カーボンナノ チューブコンポジッ トワークショップ	カーボンナノチューブと炭素織 維のネットワーク構造を用いた 複合材料とその応用	佐々木克彦(北海道大学 教授)
51	2013年 9月5日	ChinaNANO 2013 ChinaNANO 2013, Beijing, China. Sep.5-7, 2013	Synthesis and Characterization of Double-Walled Carbon Nanotubes by eDIPS Method	M Kiyomiya, K Kobayashi (Osaka Univ.), S Ohmori, B Shukla, T Hirai, Y Kuwahara, and T Saito
52	2013年 9月10日	The 5th International	Characterization of the Electrical Properties and Raman Mapping for	沖川侑揮、加藤隆一、谷 将広、山田貴壽、石原正

		Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	Graphene Films Synthesized by Microwave Plasma CVD	統、長谷川雅考
53	2013年 9月10日	The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	High quality and large area multilayer graphene from ultra-thin polymer film	村上睦明
54	2013年 9月11日	The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	High-quality Graphene Synthesis of Plasma CVD using Extremely Low-concentration of Carbon Source	加藤隆一、津川和夫、石原正統、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
55	2013年 9月12日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	乳化開環メタセシス重合を用いた環状オレフィンポリマーナノパーティクルの合成と用途開発	ホアンテバン 1、長宗勉 1、重田真宏、角替靖男 1、上島貢 (1日本ゼオン)
56	2013年 9月12日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	エポキシ基含有イオン液体とスーパーグロース CNT を用いた高導電エポキシ樹脂の研究	重田真宏、萬羽忠興、上島貢
57	2013年 9月13日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	長尺単層 CNT の分散制御による高導電性ゴム複合材料の開発	尹好苑、山下基、阿多誠介、山田健郎、畠賢治
58	2013年 9月13日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	熱力学的アプローチによる高導電性 CNT/ゴム複合材料の作成	阿多誠介、尹好苑、Subramaniam Chandramouli、西澤あゆみ、水野貴瑛、山田健郎、畠賢治
59	2013年 9月13日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	ミセル内部での重合反応を利用した新規カーボンナノチューブ複合体の作製	堤優介、中嶋直敏、藤ヶ谷剛彦
60	2013年 9月13日	The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	Transfer of graphene synthesized onto polyimide / Cu substrate	嶋田那由太、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
61	2013年 9月13日	Electrolyte Fuel Cell, Catalytic Concepts for Energy	Carbon Nanotube-based Remarkably Durable High Temperature Polymer	Naotoshi Nakashima
62	2013年 9月16日	応用物理学会	Evaluation of Dynamic Performance of CNT Random Network	沼田秀昭、佐々木扶紗子、斎藤毅、二瓶史行

		2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会	Transistors	
63	2013年 9月17日	応用物理学会 第74回応用物理学会 秋季学術講演会	カーボンナノチューブ長に共鳴した遠赤外・テラヘルツ吸収	森本崇宏
64	2013年 9月17日	応用物理学会 第74回応用物理学会 秋季学術講演会	マイクロ波プラズマCVD法で合成したグラフェン膜の電気伝導特性評価とラマンマッピング評価	沖川侑揮、津川和夫、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
65	2013年 9月17日	応用物理学会 第74回応用物理学会 秋季学術講演会	超低炭素源濃度プラズマCVD法による高品質グラフェン合成	加藤隆一、津川和夫、石原正統、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
66	2013年 9月18日	日本金属学会 日本金属学会第153 回講演大会	改良鋳型法によるカーボンナノチューブ内部への炭化ニオブナノワイヤーの形成	小林慶太1、永瀬丈嗣1、保田英洋1、穴田智史1、斎藤毅、清宮維春、北浦良2、王青2、若森育也2、篠原久典2(1大阪大学、2名古屋大学)
67	2013年 9月24日	SSDM 2013 Organizing Committ 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013)	Evaluation of Dynamic Performance of CNT Random Network Transistors	殿内規之1、遠藤浩幸1、二瓶史行、沼田秀昭、横田知之2、関谷毅2、染谷隆夫2(1NEC、2東京大学)
68	2013年 9月24日	Elsevier 8th NANOSMAT	Characterization of the Geometry of Nanomaterials by Multi-Angle Depolarized Dynamic Light Scattering	中村文子、加藤晴久
69	2013年 9月24日	第128回表面技術協会講演大会	銅箔を用いた表面波プラズマCVD処理による高品質グラフェンの合成	石原正統、津川和夫、加藤隆一、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
70	2013年 9月25日	Elsevier 8th NANOSMAT	Determination of Size Distribution of Nanomaterials in Liquid Phase: A comparison of Dynamic Light Scattering and Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering methods	加藤晴久、中村文子
71	2013年	情報機構セミナー	グラフェンの大量合成技術と透	長谷川雅考

	9月25日	AC13	明導電膜への応用展開	
72	2013年 9月26日	シーズとニーズ・2013 年度特別例会(1)第 18回 WORKSHOP 成 膜	数々のすぐれた機能を持つグラ フェンは、どう作られ(量産は?) そしてその用途は	長谷川雅考、津川和夫、 加藤隆一、沖川侑揮、山 田貴壽、石原正統、嶋田 那由太
73	2013年 10月1日	CEREBA CEREBA 技術交流セ ミナー	スーパーグロース単層カーボン ナノチューブを用いた応用展開	山田健郎
74	2013年 10月2日	Seminar at Shinohara Lab, Nagoya University, Nagoya, Japan	“Super-Growth” Carbon Nanotubes: An Introduction to Our Team	FUTABA Don
75	2013年 10月11日	India-Japan Symposium on Frontiers in Science & Technology	Remarkable current-carrying-capacity of carbon nanotube-copper composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
76	2013年 10月21日	第3回CSJ化学フェス タ	ミセル内部空間を重合場として 利用した新規カーボンナノチュ ーブ複合体の作製および評価	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中 嶋直敏
77	2013年 10月24日	第36回総合紹介講演 会「新しい製品と技術 の紹介」	スーパーグロースカーボンナノ チューブと複合材料の紹介	上島貢
78	2013年 10月25日	2013 燃料電池材料研 究会	超耐久性を示す新しい燃料電池 の開発	中嶋直敏
79	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	カーボンナノチューブの細胞影 響評価の妥当性	堀江祐範
80	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	Characteristics of released particles by opening of a container and a bag containing nanomaterials	Kuniaki Gotoh, Chiho Ohashi, Mikio Yoshida, Jun Oshitani, Isamu Ogura

81	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	Evaluating responses of portable aerosol measuring instruments for measuring airborne CNTs	Naomi Hashimoto, Isamu Ogura, Mari Kotake, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
82	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	Practical methods for measuring airborne CNTs in workplaces	Isamu Ogura, Naomi Hashimoto, Mari Kotake, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
83	2013年 11月5日	2013 International Graphene Conference	Temperature and Roll-to-Roll Synthesis of Graphene by Plasma CVD for Transparent Conductive Film Applications	長谷川雅考、山田貴壽、 石原正統、沖川侑揮、堀 部雅弘、津川和夫、加藤 隆一、嶋田那由太、村上 睦明、多々見篤、立花正 満、武誠司、宮園亨樹
84	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	熱力学的アプローチによる高導 電性 CNT/ゴム複合材料の作成	阿多誠介、水野貴瑛、山 田健郎、畠賢治
85	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	長尺単層 CNT/ポリカーボネート 複合材料の作成条件が物性に与 える影響	水野貴瑛、阿多誠介、尹 好苑、湯村守雄、畠賢治
86	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	熱力学的アプローチによる高導 電性 CNT/ゴム複合材料の作成	八幡直人、水野貴瑛、阿 多誠介、山田健郎、畠賢 治
87	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	長尺単層 CNT の分散評価手法の 確立による複合材料の高性能化	尹好苑、阿多誠介、山田 健郎、畠賢治
88	2013年 11月20日	(社)ニューダイヤモンド フォーラム 第27回ダイヤモンド	塩化金ドーピングによるグラフ ェンの導電性向上と耐候性試験	川田和則、石原正統、沖 川侑揮、長谷川雅考

		シンポジウム		
89	2013年 11月21日	(社)ニューダイヤモンドフォーラム 第27回ダイヤモンドシンポジウム	カーボンナノチューブの赤外プラズモン	岡崎俊也、森本崇宏
90	2013年 12月5日	第40回炭素材料学会年会	スーパーグロースCNTとその応用	山田健郎
91	2013年 12月15日	OAHOST, Open-Access Publication and Conference Management International Conference on Small Science (ICSS 2013)	Developing Single-Wall Carbon Nanotubes into an Industrial Material through the Super-Growth CVD Method	FUTABA Don
92	2013年 12月15日	International Conference on Small Science (ICSS 2013)組 織委員会 International Conference on Small Science (ICSS 2013)	Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	岡崎俊也
93	2014年 1月21日	物理学会大阪支部 物理学会大阪支部講演会	カーボンナノチューブにおける1次元プラズモン共鳴	岡崎俊也
94	2014年 1月31日	サイエンス&テクノロジーセミナー グラフェン量産技術動向と用途展開	グラフェンの特性と工業生産に向けた量産技術の確立	長谷川雅考
95	2014年 2月4日	ICRP-8/SPP-31	High-Quality Graphene Synthesis by Plasma Treatment of Copper Foil Using Extremely Low-Concentration of Carbon Source	長谷川雅考、津川和夫、加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽
96	2014年 2月12日	NanoPT2014	Synthesis of high-quality graphene films by plasma chemical vapor deposition and doping process	石原正統、川田和則、沖川侑揮、長谷川雅考

97	2014年 2月27日	(株)ジャパンマーケティングサーベイ 「次世代ヒートシンクの最新技術動向」講演会	カーボンナノチューブを用いたアルミニウム基高熱伝導複合材料	伊藤洋平
98	2014年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	eDIPSの大量半金分離とTFTへの応用 (Large-scale separation of eDIPS for application to TFTs)	藤井俊治郎、田中丈士、杉田知子、浅野敏、清宮維春、斎藤毅、片浦弘道
99	2014年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	Far-Infrared and THz Spectroscopy of Multi-Walled Carbon Nanotubes	岡崎俊也
100	2014年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	Evaluation of Dynamic Performance of CNT Random Network Transistors	殿内規之、遠藤浩幸、眞子隆志、二瓶史行、沼田秀昭、横田知之、関谷毅、染谷隆夫
101	2014年 3月4日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	Containment method for transmission electron microscopy of gas molecules within the inner space of carbon nanotubes under high vacuum	Keita Kobayashi 1, Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Hidehiro Yasuda1 (1 大阪大学)
102	2014年 3月4日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	金属性、半導体性単層カーボンナノチューブへの分子認識	黄文シン、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
103	2014年	NIMS	溶解度パラメーターに注目した	阿多誠介

	3月4日	つくばソフトマター研究会 2014	CNT/高分子複合材料設計	
104	2014年 3月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	Green, Scalable, Binderless Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube Nonwoven Fabric Based on an Ancient Japanese Paper Process	小橋和文
105	2014年 3月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	Chirality purification of DNA-wrapped single-walled carbon nanotubes toward thin film transistors	栞原有紀、二瓶史行、大森滋和、斎藤毅
106	2014年 3月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46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	単層カーボンナノチューブバンドルの溝を認識する分子	藤ヶ谷剛彦、ユジョンテ、中嶋直敏
107	2014年 3月5日	Department of Science and Technology, India International Conference on Nano Science and Technology	Electromigration suppression by carbon nanotubes in copper for a hundred-times increase in electrical current-carrying-capacity	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
108	2014年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第2回ナノカーボン 実用化推進研究会	CNT 含有高熱伝導アルミニウム 基複合材料	今西輝光
109	2014年 3月14日	表面技術協会第129 回講演大会	工業化を目指した透明電極用 グラフェン膜の製造技術の開発	佐々木毅、長谷川雅孝、 石原正統、山田貴壽、 沖川侑揮、宮本良之、 久保利隆、中西毅、 大村英樹、村上睦明、 矢沢健児、武誠司、 宮園亨樹、嶋田那由太、 立花正満、多々見

				篤
110	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	高品質半導体型SWCNTを用いた 高移動度薄膜トランジスタ	藤井俊治郎、浅野敏、田 中丈士、片浦弘道
111	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	高半導体純度の単層カーボンナ ノチューブ複合体を用いた高性 能塗布型TFT	清水浩二1、田中丈士、 片浦弘道、山本真衣子 1、村瀬清一郎1（東レ 1）
112	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	カイラルリティ分離によるされ たDNA修飾カーボンナノチュー ブの薄膜トランジスタ	桑原有紀、二瓶史行、大 森滋和、斎藤毅
113	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	カーボンナノチューブ薄膜トラ ンジスタにおける特性の長さ依 存性	桑原有紀、二瓶史行、大 森滋和、斎藤毅
114	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	ディスペンサー法による高性能 印刷CNT-TFTの作製	殿内規之、二瓶史行、沼 田秀昭、遠藤浩幸
115	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	スクリーン印刷膜厚均一化によ る全層印刷CNTトランジスタの 歩留り向上	中島嘉樹、殿内規之、二 瓶史行、遠藤浩幸
116	2014年 3月18日	2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	High Quality Graphene Synthesis by Plasma Technique and Applications for Transparent Conductive Films	長谷川雅考、加藤隆一、 沖川侑揮、石原正統、山 田貴壽
117	2014年 3月20日	2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	プラズマCVDグラフェンの成長 初期過程観察	加藤隆一、沖川侑揮、石 原正統、山田貴壽、長谷 川雅考
118	2014年 3月20日	2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	電気化学的手法で合成したグラ フェン単片と塗膜の導電性比較	武誠司、谷遼太郎、桐原 和大、長谷川雅考
119	2014年 3月24日	53rd SOT Annual Meeting	Development of determination method of single-walled carbon	篠原直秀、内野加奈子、 藤田克英、遠藤茂寿、丸

			nanotubes in the lung of intratracheal instilled rat	順子、加藤晴久
120	2014年 3月26日	53rd SOT Annual Meeting	Influence of single-walled carbon nanotubes with different physico-chemical properties on the cellular responses in alveolar epithelial cells and macrophages	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、篠原直秀、堀江祐範、福田真紀子
121	2014年 3月27日	TDUA and TDMDA Workshop of Graphene Technology and Its Applications	High-quality Graphene Synthesis for Transparent Conductive Film Applications by Plasma Technique	長谷川雅考、石原正統、山田貴壽、沖川侑揮、津川和夫、加藤隆一、嶋田那由太
122	2014年 3月27日	日本化学会第94春季年会	ミセル内での架橋高分子合成を利用した新規カーボンナノチューブ複合体の創製	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏

平成26年度：47件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2014年 4月18日	軽金属学会 日本鑄造工学会両北海道支部合同講演大会	炭素繊維配向制御アルミニウムの作製と熱伝導率測定	高橋晃一1、松浦清隆1、大野宗一1、佐々木克彦1、伊藤洋平（1北海道大学）
2	2014年 4月24日	2014 奈米技術応用論壇 IEK	Approaches for developing practical applications of CNT/polymer composites using super-growth single wall carbon nanotubes	阿多誠介
3	2014年 5月7日	graphene 2014	Graphene Synthesis By Plasma Technique for Transparent Conductive Film Applications（招待講演）	長谷川雅考、加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽
4	2014年 5月13日	公益財団法人日本顕微鏡学会 第70回記念学術講演会	さまざまな情報を含んだSEM像観察技術	カールツァイスマイクロスコピー株式会社 田中かをり
5	2014年 5月13日	公益財団法人日本顕微鏡学会 第70回記念学術講演会	カーボンナノチューブアンプルを利用した希ガスの透過電子顕微鏡分析	小林慶太1、斎藤毅、清宮維春、保田英洋1（1大阪大学）
6	2014年 6月1日	NT14 organizing committee	Structures of Carbon Nanotubes; their Controllability and	斎藤毅

		8th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN14) (NT14 satellite symposium)	Characterization	
7	2014年 6月2日	International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT14	Highly thermal conductive CNT/carbon fiber/polymer Composite for thermal interface material	阿多誠介
8	2014年 6月3日	International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT14	Milestones in Synthesis, Dispersion, and Applications that Realized Single-walled Carbon Nanotubes Industrialization	畠賢治
9	2014年 6月18日	産業技術総合研究所 第21回環境・エネルギー分野研究交流会	カーボンナノチューブ安全性評価のための支援技術の開発と普及	藤田克英、福田真紀子、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、堀江祐範、森本泰夫(産業医科大学)、本田一匡
10	2014年 6月20日	株式会社電子ジャーナル 電子ジャーナル第2279回技術セミナー	CNT 銅複合材料/ゴム複合材料と微細加工技術	山田健郎
11	2014年 6月23日	Graphene week 2014	Surface modification of graphene films and its application for transparent conductive films	石原正統、川田和則、沖川侑揮、長谷川雅考
12	2014年 7月17日	エレクトロニクス実装学会関西支部 関西ワークショップ 2014	高熱伝導複合材料の開発とその応用	伊藤洋平

13	2014年 7月18日	高分子学会 第59回高分子夏期大 学	スーパーグレース単層ナチューブの特長と 用途開発状況について	友納茂樹
14	2014年 8月11日	15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15)	High Thermal Conductive Graphite Films from Ultra-thin Polymer Films	多々見篤、立花正満、村 上睦明、八木貴志、阿子 島めぐみ
15	2014年 9月2日	GRAPCHINA 2014	Graphene Synthesis by Using Plasma Technique and Its Transparent Conductive Film Applications (招待講演)	長谷川雅考、加藤隆一、 沖川侑揮、石原正統、山 田貴壽
16	2014年 9月4日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第47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	Highly thermal conductive yet rubbery material with CNT/carbon fiber/rubber	阿多誠介、西澤あゆみ、 山田健郎、畠賢治
17	2014年 9月5日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第47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	One-Dimensional Plasmon Excitation in Far-Infrared Region	森本崇宏
18	2014年 9月8日	Polycondensation 2014	高分子焼成法による高熱伝導性 多層グラフェンの作製	多々見篤、立花正満、八 木貴志、阿子島めぐみ、 村上睦明
19	2014年 9月17日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	低温プラズマ CVD 法によるフレ キシブルウェブへのグラフェン の Roll-to-Roll 成膜	山田貴壽、嶋田那由太、 植草和輝、長谷川雅考
20	2014年 9月17日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	プラズマ CVD法による選択的 2層グラフェンの合成	加藤隆一、沖川侑揮、 石原正統、山田貴壽、長 谷川雅考
21	2014年 9月18日	化学工学会 化学工学会第46回秋 季大会	攪拌操作によるナノ粒子凝集体 への作用力の定量化	岡野萌、吉田幹生、押谷 潤、後藤邦彰、小倉勇
22	2014年 9月19日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	版を用いない印刷・塗布法で作製 した CNT 薄膜トランジスタアレ イ	沼田秀昭 1,3、佐々木扶 紗子 1、斎藤毅 1,2、二 瓶史行 3 (1TASC, 2AIST, 3NEC)

23	2014年9月19日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	高分子焼成法による高熱伝導性 多層グラフェンの作製	多々見篤、立花正満、八木貴志、阿子島めぐみ、村上睦明
24	2014年9月19日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	プラズマ処理で合成したグラフェンにおける伝導度とドメインサイズの関係	沖川侑揮、加藤隆一、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
25	2014年9月22日	表面技術協会 第130回講演大会	プラズマ処理を用いて合成したグラフェンの耐屈曲性評価	石原正統、徳丸朋子、川田和則、嶋田那由太、長谷川雅考
26	2014年9月22日	表面技術協会 第130回講演大会	UV オゾン処理を用いたグラフェンの積層とドーピングによる低抵抗化	川田和則、小笠原梢、石原正統、長谷川雅考
27	2014年9月23日	分子科学会 第8回分子科学討論会	THz領域におけるカーボンナノチューブのプラズモン共鳴	岡崎俊也、森本崇宏
28	2014年9月23日	RPGR2014	Graphene Synthesis By Plasma Technique Toward Transparent Conductive Film Applications (招待講演)	長谷川雅考、加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽
29	2014年10月7日	2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting	Graphene Synthesis By Plasma Technique Toward Transparent Conductive Film Applications (招待講演)	長谷川雅考、加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽
30	2014年10月13日	5th International Symposium on Transparent Conductive Materials	Graphene deposition on flexible web by roll-to-roll microwave plasma CVD at low temperature	山田貴壽、嶋田那由太、植草和輝、長谷川雅考
31	2014年10月16日	日本化学会 CSJ 化学フェスタ	CNTの安全性評価支援技術の開発と普及	藤田克英
32	2014年10月16日	日本化学会 CSJ 化学フェスタ	eDIPS法CNT製造技術とその応用開発の進展	斎藤毅
33	2014年10月20日	日本化学会 5th A3 Symposium on Emerging Materials	Structure-dependent performance of Carbon Nanotube devices	斎藤毅
34	2014年11月6日	高分子学会 ポリマー材料フォーラム	長尺単層カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性ゴム	阿多誠介、西沢あゆみ、友納茂樹、山田健郎、畠賢治
35	2014年	American Vacuum	Industrializing Single Wall Carbon	二葉ドン

	11月13日	Society AVS 61st International Symposium & Exhibition	Nanotubes by Water-Assisted Chemical Vapor Deposition	
36	2014年 11月14日	成型加工学会 成型加工シンポジア	長尺単層CNTを用いた新規複合 材料の開発	阿多誠介、西沢あゆみ、 友納茂樹、山田健郎、畠 賢治
37	2014年 11月19日	CEA, MINATEC The Fourth International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials (NANOSAFE2014)	PARTICLE RELEASE FROM WELL- AND BAD-DISPERSED CARBON NANOTUBE/POLYSTYRENE COMPOSITES DURING GRINDING PROCESS	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda
38	2014年 11月20日	日本化学会コロイド および界面化学部会 第2回コロイド実用 技術講座	分散・凝集技術のすべて	小橋和文
39	2014年 11月21日	ファイラー研究会 第22回ファイラーシ ンポジウム	スーパージョイント単層ナノチュ ープの特長と用途開発状況につ いて	友納茂樹
40	2014年 11月25日	粉体工学会 2014年度秋期研究発 表会	パルスエアジェット法に基づく ナノ粒子発塵性評価方法の検討	岡野萌、吉田幹生、押谷 潤、後藤邦彰、小倉勇
41	2014年 11月30日	2014 MRS Fall Meeting & Exhibit	Improvements of wrinkles in roll-to-roll microwave plasma CVD graphene	山田貴壽、嶋田那由太、 植草和輝、長谷川雅考
42	2014年 12月10日	Asian-Pacific Conference on Fracture and Strength 2014 (APCFS2014)	Temperature Effect on Strength of Aluminum Based High Thermal Conductive Composites Containing VGCF-CNT Filler	佐々木克彦（北海道大 学）
43	2015年 1月21日	茨城県科学技術振興 財団 つくばサイエン スアカデミー SATテクノロジー・シ ョーケース 2015	CNTに含まれる残留金属触媒の 細胞影響について	福田真紀子、加藤晴久、 遠藤茂寿、丸順子、中村 文子、篠原直秀、内野加 奈子、藤田克英
44	2015年	フラーレン・ナノチュ	The Quantitative Importance of	松本尚之, Guohai Chen,

	2月23日	ープ・グラフェン学会 第48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	Purity on the Properties of Single Wall Carbon Nanotubes	湯村守雄, Don N. Futaba, 畠賢治
45	2015年 3月5日	Messe München GmbH & Organic and Printed Electronics Association Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPEC 2015)	Pressure Sensor Sheet Utilizing Printed Carbon Nanotube TFTs by On-Demand Fabrication	沼田秀昭 1, 3、佐々木扶紗子 1、斎藤毅 1,2、二瓶史行 3、 1 TASC, 2 AIST, 3 NEC
46	2015年 3月23日	米国毒性学会 (SOT) 米国毒性学会 2015 年会	Long-term effects of single-wall carbon nanotubes following intratracheal instillation in rat lung tissue	藤田克英、福田真紀子、福井浩子、堀江祐範、遠藤茂寿、内田邦夫、七里元督、森本泰夫、大神明、岩橋均
47	2015年 3月28日	日本化学会 日本化学会第95春季年会	Printed Thin Film Transistors using semi-conductive single-wall carbon nanotube-polymer complex	Shimizu, Hiroji1; Tanaka, Takeshi2,3; Kataura, Hiromichi2,3; Isogai, Kazuki1; Murase, Seiichiro1 (Toray Industries, Inc.1, Nanosystem Research Institute, AIST2, TASC3)

平成27年度：9件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2015年 5月13日	日本レオロジー学会 2015年通常総会および第42年会	塗工・印刷が可能な単層カーボンナノチューブペースト	桜井俊介、鎌田文典、畠賢治
2	2015年 6月8日	センシング技術応用研究会 センシング技術応用セミナー (依頼講演)	版を用いない印刷・塗布法で作製したCNTトランジスタアレイと圧力センサシート応用	沼田秀昭
3	2015年 6月25日	The Asian Aerosol Research Assembly 9th Asian Aerosol	Characteristics and mechanism of particle release during opening of a vessel containing nanomaterials	Moyuru Okano, Mikio Yoshida, Jun Oshitani, Kuniaki Gotoh, Isamu Ogura

		Conference (AAC2015)		
4	2015年 6月29日	The International Conference on the Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT15 Satellite Symposia	Quantitative characterization of the effect of purity on the properties of single wall carbon nanotubes	松本尚之、大島あずさ、 Guohai Chen、桜井俊介、 湯村守雄、フタバドン、 畠賢治
5	2015年 6月29日	The International Conference on the Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	SWNT paste for micrometer-thick, uniform, and wide-area SWNT film fabrication by coating	桜井俊介、鎌田文典、フ タバドン、畠賢治
6	2015年 6月30日	The International Conference on the Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Mechanism and applications of Far-infrared optical response of carbon nanotubes	森本崇宏、岡崎俊也
7	2015年 7月2日	The International Conference on the	Demonstration of Pressure Sensor Sheet Using Printed Carbon	沼田秀昭 1, 2、佐々木扶 紗子 1、齋藤毅 1, 3、二

		Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Nanotube Transistor Array	瓶史行 2、片浦 弘道 1,3 (1 TASC, 2 NEC, 3 AIST)
8	2015 年 7 月 10、17 日	エポキシ樹脂技術協会 第 39 回公開技術講座	スーパーグロース単層ナノチューブの特長と用途開発状況について	友納茂樹
9	2015 年 12 月 20 日	Pachifichem 2015 Pachifichem 2015	A Sweet Spot in the Synthesis of Single Wall Carbon Nanotube Forests and its Relation to their Properties	フタバドン

1.2 特許出願

- ・国内出願：53 件
- ・国際出願：40 件
- ・設定登録：2 件

表 5-3

出願した特許の内、国内で公開になった特許：15 件

件数	国内公開日	国内公開番号	発明の名称	発明者（所属）
1	2013 年 1 月 31 日	特開 2013-018673	単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブが任意比率で混合してなるカーボンナノチューブ集合体並びにその製造方法	斎藤毅 (AIST)、小林慶太 (TASC)、清宮維春 (帝国)、平井孝佳 (東レ)
2	2013 年 5 月 9 日	特開 2013-082595	カーボンナノチューブ複合材料および導電材料	畠賢二 (AIST)、阿多誠介 (TASC)
3	2013 年 11 月 7 日	特開 2013-227396	反応性組成物及び反応射出成形体	長宗勉 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、重田真宏 (日本ゼオン)、ホワンテバン (日本ゼオン)
4	2013 年 11 月 28 日	特開 2013-237783	導電性フッ素ゴム組成物	長宗勉 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、重田真宏 (日本ゼオン)、

				ホワンテバン(日本ゼオン)
5	2014年 5月22日	特開 2014-094869	カーボンナノチューブの製造方法、カーボンナノチューブおよび識別マーカ	平井孝佳(東レ)、清宮維春(帝人)、斎藤毅(AIST)
6	2014年 7月24日	特開 2014-133669	層間熱接続部材および層間熱接続方法	村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)、立花正満(カネカ)
7	2014年 11月20日	特開 2014-220420	層間熱接続部材および層間熱接続方法	村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)、立花正満(カネカ)、曾根田靖(AIST)、児玉昌也(AIST)
8	2014年 11月20日	特開 2014-218393	カーボンナノチューブ分散液	重田 真宏(日本ゼオン)、ホワンテバン(日本ゼオン)、上島貢(日本ゼオン)
9	2014年 12月18日	特開 2014-238377	グラフェン膜の欠陥修復方法及びグラフェン膜の透過率測定装置	沖川侑揮(AIST)、石原正統(AIST)、大村英樹(AIST)、長谷川雅考(AIST)
10	2015年 1月5日	特開 2015-002199	層間熱接続部材、層間熱接続部材の製造方法、および、層間熱接続方法	立花正満(カネカ)、村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)
11	2015年 1月17日	特開 2015-006963	金属又は半導体カーボンナノチューブ富化生成物の製造方法	陳勁風(帝人)、清宮維春(帝人)、平井孝佳(東レ)、斎藤毅(AIST)
12	2015年 1月22日	特開 2015-013797	グラフェン透明導電膜の製造方法及び該方法により製造されたグラフェン透明導電膜	石原正統(AIST)、津川和夫(AIST)、山田貴壽(AIST)、沖川侑揮(AIST)、長谷川雅考(AIST)
13	2015年 3月16日	特開 2015-048269	グラフェン積層体の製造方法及び該グラフェン積層体を用いた透明電極の製造方法	石原正統(AIST)
14	2015年 3月16日	特開 2015-048263	単層カーボンナノチューブ及び二層カーボンナノチューブを含有しているカーボンナノチューブ集合体、並びにその合成方法	清宮維春(帝人)、斎藤毅(AIST)
15	2015年 4月16日	特開 2015-072767	転写フィルムおよびその製造方法、並びに透明導電性積層体の製造方法	嶋田那由太(尾池工業)

出願した特許の内、PCT 出願に伴い公開になった特許：13件

件数	PCT公開日	PCT公開番号	発明の名称	発明者（所属）
1	2012年 7月25日	WO2012/091139 A1	CNT 金属複合材料及びその製造方法	畠賢治 (AIST)、山田健郎 (AIST)、チャンドラモウリスブラマニアン (TASC)
2	2013年 1月10日	WO2013/005653	組成物	早野重孝 (日本ゼオン)、長宗勉 (日本ゼオン)
3	2013年 3月7日	WO2013/031958 A1	カーボンナノチューブ複合材料及び導電材料	畠賢治 (AIST)、小橋和文 (AIST)、阿多誠介 (TASC)
4	2013年 4月4日	WO2013/047796 A1	カーボンナノチューブ複合材料	畠賢治 (AIST)、山田健郎 (AIST)、阿多誠介 (TASC)
5	2013年 4月11日	WO2013/051707 A1	カーボンナノチューブ複合材料および熱伝導体	畠賢二 (AIST)、阿多誠介 (TASC)
6	2013年 6月6日	WO2013/080912	カーボンナノチューブ組成物の製造方法及びカーボンナノチューブ組成物	上島貢 (日本ゼオン)、長宗勉 (日本ゼオン)、重田真宏 (日本ゼオン)、ホワンテバン (日本ゼオン)
7	2013年 9月12日	WO2013/133226	脂環構造含有重合組成物	長宗勉 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、重田真宏 (日本ゼオン)、ホワンテバン (日本ゼオン)
8	2013年 11月21日	WO2013/172334	導電性組成物	長宗勉 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、重田真宏 (日本ゼオン)、ホワンテバン (日本ゼオン)
9	2014年 6月26日	WO2014/097626	ゴム組成物	重田真宏 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、ホワンテバン (日本ゼオン)
10	2015年 1月29日	WO2015/012275 A1	CNT 金属複合材料及びその製造方法	畠賢治 (AIST)、山田健郎 (AIST)、チャンドラモウリスブラマニアン (TASC)
11	2015年 2月5日	WO2015-015755	カーボンナノチューブ分散液の製造方法、複合材料用組成物の製造方法および複合材料の製造方法、並びに、複合材料および複合	重田真宏 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)

			材料成形体	
12	2015年 4月2日	WO2015/045641	グラファイトシート、その製造方法、配線用積層板、グラファイト配線材料、および配線板の製造方法	村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)、立花正満(カネカ)
13	2015年 4月30日	WO2015/059936	ラテックス組成物およびその製造方法、並びに、複合材料および導電性成形体	重田真宏(日本ゼオン)、上島貢(日本ゼオン)、ホワンテバン(日本ゼオン)

出願した特許の内、設定登録になった特許：2件

件数	登録年月日	登録番号	発明の名称	権利者名
1	2013年 5月10日	特許第5263463	カーボンナノチューブ組成物の製造方法及びカーボンナノチューブ組成物	日本ゼオン
2	2015年 3月13日	特許第5709189号	カーボンナノチューブ複合材料および熱伝導体	産業技術総合研究所

1. 3 受賞

表5-4

受賞：3件

平成22年度：1件

件数	受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
1	2011年 3月9日	第7回 飯島賞	広い温度範囲(-196℃ - 1000℃)で安定した粘弾性	徐鳴

平成24年度：2件

件数	受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
1	2012年 5月8日	第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8) ベストポスター	Efficient electrical power transport using carbon nanotube-copper composite with over 100 times higher current carrying capacity than metals	Chandramouli Subramaniam
2	2013年 3月12日	第9回 飯島奨励賞	A patternable CNT-Cu composite possessing hundred-times higher electrical current-carrying-capacity than metals	Chandramouli Subramaniam

1.4 プレス発表状況

表5-5

プレス発表：11件、報道：73件

平成22年度：報道6件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2010年12月3日	日本経済新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
2	2010年12月3日	毎日新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
3	2010年12月3日	化学工業日報	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
4	2010年12月3日	日刊工業新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
5	2010年12月3日	日経産業新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
6	2010年12月3日	NHK水戸放送局 おはよう日本	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ

平成23年度：プレスリリース3件

件数	発表年月日	報道内容
1	2011年9月7日	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
2	2011年10月6日	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ／炭素繊維／ゴム複合材料
3	2011年10月12日	極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂

平成23年度：報道10件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2011年9月8日	日刊工業新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
2	2011年9月8日	化学工業日報	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
3	2011年9月9日	日経産業新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
4	2011年9月19日	電波新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
5	2012年1月24日	日経産業新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
6	2011年10月7日	日刊工業新聞	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ／炭素繊維／ゴム複合材料
7	2011年10月7日	化学工業日報	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ／炭素繊維／ゴム複合材料

8	2011年10月24日	化学工業日報	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ／炭素繊維／ゴム複合材料
9	2011年10月13日	日刊工業新聞	極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂
10	2011年10月14日	化学工業日報	極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂

平成24年度：プレスリリース1件

件数	発表年月日	報道内容
1	2012年4月18日	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を開発

平成24年度：報道8件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2012年4月19日	化学工業日報	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を開発
2	2012年4月19日	日刊工業新聞	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を開発
3	2012年4月20日	日経産業新聞	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を開発
4	2012年4月19日	(WEB) 日刊工業新聞 http://www.nikkan.co.jp/news/photograph/nkx_p20120419.html	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を開発
5	2012年7月18日	日経産業新聞	アルミ材、放熱性4割向上
6	2013年1月6日	西日本新聞	燃料電池次世代化へタッグ
7	2013年2月26日	日経産業新聞	ナノチューブで寿命10倍
8	2013年3月15日	科学新聞	Cナノチューブ利用高性能燃料電池触媒

平成25年度：プレスリリース6件

件数	発表年月日	報道内容
1	2013年9月24日	印刷CNTトランジスタで世界最高の動作速度を実証
2	2013年10月29日	カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成
3	2013年12月19日	金属型・半導体型の単層カーボンナノチューブを効率的・高純度に分離
4	2014年1月15日	単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタで世界最高レベルの移動度を達成

5	2014年1月23日	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功-極めて信頼性が高い LSI の配線が可能に-
6	2014年3月4日	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発

平成25年度：報道46件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2013年4月25日	日刊工業新聞	工業用ナノ材料の有害性評価
2	2013年5月3日	日本経済新聞	九大燃料電池の寿命100倍に5年後の実用化を目指す
3	2013年5月4日	西日本新聞	燃料電池耐久性100倍九大開発 次世代型、低コストで
4	2013年5月6日	日刊工業新聞	固体高分子型燃料電池 加湿機能不要
5	2013年7月23日	(WEB) Nature Communications 4, Article number 2202	One hundred increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite
6	2013年7月24日	日刊工業新聞	CNT・銅の複合材
7	2013年7月24日	(WEB) マイナビニュース/Yahoo!JAPAN ニュース	銅の100倍まで電流が流せる単層CNTと銅の複合材料を開発
8	2013年7月30日	日経産業新聞	銅と単層カーボンナノチューブの複合材料
9	2013年7月30日	日本経済新聞	銅の100倍まで電流を流せる材料を開発
10	2013年8月2日	日経産業新聞	—先端技術— ナノチューブ複合材開発
11	2013年9月24日	日経産業新聞	印刷CNTトランジスタで世界最高の動作速度を実証
12	2013年10月24日	(WEB) http://www.nanoscienceworks.org	packing an electrical punch with carbon nanotube-copper composite
13	2013年10月29日	(WEB) Nanoinfo.jp	カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成
14	2013年10月30日	化学工業日報	CNTの安全管理レシピ公開
15	2013年10月30日	(WEB) EE Times Japan	カーボンナノチューブの取り扱いマニュアルが完成、NEDOなどがWebサイトで公開
16	2013年10月30日	(WEB) ゴムタイムス	NEDO CNTの安全管理手引きを公開
17	2013年10月30日	(WEB) Optronics	産総研、カーボンナノチューブ安全管理のレシピを公開
18	2013年10月30日	(WEB) ケムネット東京	NEDO、カーボンナノチューブ安全管理のレシピ公開
19	2013年10月31日	(WEB) J-Net21	カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成
20	2013年10月31日	(WEB) Chemical Watch	Japanese research institute publishes CNT safety tools

21	2013年11月4日	(WEB)メカニカル・テック	NEDO など、CNT の安全管理のレシピを公開
22	2013年11月18日	(WEB) Nanowerk News	Developing voluntary safety management techniques for carbon nanotubes: Protocol and guide
23	2013年11月22日	科学新聞	カーボンナノチューブ電子準位決定九大など経験式確率
24	2013年12月20日	化学工業日報	単層CNT を効率分離
25	2013年12月20日	(WEB)マイナビニュース http://news.mynavi.jp/news/2013/12/20/391/	TASC など、金属/半導体型の単層CNT を効率的・高純度に分離する技術を開発
26	2013年12月23日	日刊工業日報	CNT 高効率回収
27	2013年12月23日	(WEB) 朝日新聞 DIGITAL http://www.asahi.com/tech_science/nikkanko/Cnikkanko23004xml.html	NEDO、CNT を高効率で回収する技術を開発 ー電子デバイスに応用
28	2014年1月24日	日刊工業新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
29	2014年1月24日	日経産業新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
30	2014年1月24日	鉄鋼新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
31	2014年1月24日	化学工業日報	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
32	2014年1月24日	(WEB) ASC II .jp	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
33	2014年1月24日	(WEB)マイナビニュース	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
34	2014年1月24日	(WEB)日経バイオテク	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
35	2014年1月24日	(WEB) EE Times Japan	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
36	2014年1月24日	(WEB)日刊工業新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
37	2014年1月24日	(WEB) Tech-On!	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
38	2014年1月27日	(WEB) J-Net21	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
39	2014年2月7日	科学新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功

40	2014年3月4日	(WEB)日経プレスリリース	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
41	2014年3月5日	日経産業新聞	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
42	2014年3月5日	日刊工業新聞	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
43	2014年3月5日	(WEB)日経プレスリリース	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
44	2014年3月5日	(WEB)日経バイオテク	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
45	2014年3月5日	(WEB)日刊工業新聞	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
46	2014年3月6日	(WEB)マイナビニュース	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発

平成27年度：プレスリリース1件

件数	発表年月日	報道内容
1	2015年7月31日	ナノ炭素材料 多層グラフェンで初の商品化 —加速器用ビームセンサー材料としてカネカが販売へ—

平成27年度：報道3件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2015年8月3日	化学工業日報	TASC、カネカなど多層グラフェン製品化 ビームセンサー向け
2	2015年8月3日	日経産業新聞	ナノ炭素材料 製品化 多層グラフェン 粒子加速器向け カネカ
3	2015年8月3日	原子力産業新聞	カネカ、KEKにナノ炭素材料「高品質多層グラ フェン」を販売開始

1. 5 その他の成果普及について

表5-6

展示会出展：14件

平成23年度：4件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2011年5月25日	CNT-NMEMS-TIA 共同シンポジウム	ポスター展示
2	2011年10月13,14日	産総研オープンラボ	成果物展示
3	2011年11月25日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示

4	2012年2月15～17日	nano tech 2012	成果物展示
---	---------------	----------------	-------

平成24年度：3件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2012年7月19日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2	2012年10月25,26日	産総研オープンラボ	成果物展示
3	2013年 1月30日～2月1日	nano tech2013	成果物展示

平成25年度：3件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2013年12月16日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2	2013年 10月31日～11月1日	産総研オープンラボ	成果物展示
3	2014年 1月29日～1月31日	nano tech 2014	成果物展示

平成26年度：3件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2014年9月3日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2	2015年 1月28日～1月30日	nano tech 2015	成果物展示
3	2015年2月12,13日	NEDO FORUM	成果物展示

平成27年度：1件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2015年 6月29日～7月3日	The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	成果物展示

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

2. 1 特許論文等リスト

(1) 特許

番号	出願者	出願番号	国内外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	国立大学法人 名古屋工業大学	特願 2013-16268	国内	2013/01/31	出願	単結晶グラフェンの製造方法、および単結晶グラフェンを用いたタッチパネル	カリタ ゴラッ ブ他
2	学校法人 中部 大学	特願 2013-165068	国内	2013/08/08	出願	グラフェン膜の製造方法	梅野正 義他
3	国立大学法人 名古屋工業大学	特願 2014-021108	国内		出願	プラスチック廃棄物等を原料として用いる単結晶グラフェンの製造方法、および単結晶グラフェンを用いたタッチパネル	カリタ ゴラッ ブ他
4	国立大学法人 名古屋工業大学	特願 2015-010454	国内		出願	可撓性基板へのグラフェン転写方法	カリタ ゴラッ ブ他

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	G. Kalita	中部大	Photoinduced charge transfer composite of graphene oxide and ferrocene	Phys. Chem. Chem. Phys., DOI:10.1039/ C2CP43427J	有	2012/11/
2	M. Ahmed	名工大	Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor	J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 24, pp. 2151-2155	有	2013/01/
3	G. Kalita	中部大	Fabrication and characteristics of solution processed graphene oxide-silicon heterojunction	Phys. status Solidi-Rapid Res. Lett., Fin. Rev.	有	2013/02/
4	M. Matsushima	中部大	Formation of graphene nano-particle by means of pulsed discharge to	J. Appl. Phys. 111, pp.114304	有	2013/03/

			ethanol			
5	G. Kalita	名工大	Fabrication and characteristics of solution processed graphene oxide-silicon heterojunction	Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett. 7, pp. 340-343	有	2013/05/
6	G. Kalita	名工大	Low temperature synthesized graphene by surface wave plasma CVD as effective oxidation barrier	Corrosion Sci., vol. 78m pp. 183-187	有	2013/10/
7	S. Sharma	名工大	Synthesis of hexagonal graphene on polycrystalline Cu foil from solid camphor by atmospheric pressure chemical vapor deposition	J. Mater. Sci., vol. 48, pp. 7036-7041	有	2013/05/
8	G. Kalita	名工大	Low temperature synthesized graphene by surface wave plasma CVD as effective oxidation barrier	Corrosion Sci., vol. 78, pp. 183-187	有	2014/01/
9	J. Bao	名工大	Synthesis of nitrogen-doped graphene by the thermal chemical vapor deposition method from a single precursor	Mater. Lett., Vol. 117, pp. 199-203	有	2014/02/
10	M. S. Rosmi	名工大	Visualizing copper assisted graphene growth in nanoscale	Scientific Rep., vol. 4, pp. 7563	有	2014/12/
11	G. Kalita	名工大	Transformation of chemical vapor deposited individual graphene crystal with oxidation of copper substrate	Carbon, vol. 80, pp. 504-512	有	2014/12/
12	R. Papon	名工大	Controlling single and few-layer graphene crystals growth in a solid carbon source based chemical vapor deposition	Appl. Phys. Lett., vol. 105, pp. 133103	有	2014/09/
13	G. Kalita	名工大	Controlling direct growth of graphene on insulating substrate by solid phase reaction of polymer layer	RSC Adv., vol. 4, pp. 38450-38454	有	2014/08/
14	M. E. Ayhan	名工大	Photoresponsivity of silver nanoparticles decorated graphene-silicon Schottky junction	RSC Adv., vol. 4, pp. 26866-26871	有	2014/06/

15	M. E. Ayhan	名工大	Synthesis of transfer-free graphene by solid phase reaction process in presence of a carbon diffusion barrier	Mater. Lett., Vol.129, pp. 76-79	有	2014/08/
16	S. Sharma	名工大	Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition	Carbon, Vol. 72, pp. 66-73	有	2014/06/
17	S. Shinde	名工大	Synthesis of a three dimensional structure of vertically aligned carbon nanotubes and graphene from single solid carbon source	RSC Adv., vol.4, pp. 13355-13360	有	2014/01/
18	H. Liu	名工大	Synthesis of thiolated few-layered graphene by thermal chemical vapor deposition using solid precursor	Mater. Lett., vol.159, pp. 114-117	有	2015/11/
19	M. Ahmed	名工大	Large scale bi-layer graphene by suppression of nucleation from solid precursor	RSC Adv., vol.5, pp. 42645-42652	有	2015/05/
20	A. Thangaraja	名工大	Structure dependent hydrogen induced etching features of graphene crystals	Appl. Phys. Lett., Vol.106, pp. 253106	有	2015/
21	R. Papon	名工大	Formation of graphene nanoribbons and Y-junctions by hydrogen induced anisotropic etching	RSC Adv., vol.5, pp. 35297-35301	有	2015/02/
22	S. M. Shinde	名工大	Polymer-free graphene transfer on moldable cellulose acetate based paper by hot press technique	Surf. Coating Tech., Vol. 275, pp. 369-373	有	2015/08/
23	G. Kalita	名工大	Fabrication of Schottky junction diode with direct growth graphene on silicon by a solid phase reaction	J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.46, pp. 455103	有	2013/10/
24	M. E. Ayhan	名工大	Chemical vapor deposition of graphene on silver foil as a tarnish-resistant coating	Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett., Vol.7, pp. 1076-1079	有	2013/12/
25	M. P. Kumar	名工大	On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route	RSC Adv., Vol.4, pp. 38689-38697	有	2014/08/

26	R. Papon	名工大	Controlling single and few-layer graphene crystals growth in a solid carbon source based chemical vapor deposition	Appl. Phys. Lett., Vol.105, pp.133103	有	2014/09/
27	G. Kalita	名工大	Transformation of chemical vapor deposited individual graphene crystal with oxidation of copper substrate	Carbon, Vol.80, pp.504-512	有	2014/12/
28	M. S. Rosmi	名工大	Visualizing copper assisted graphene growth in nanoscale	Sci. Rep., Vol.4, pp.7563	有	2014/12/
29	T.V. Vineesh	名工大	Bi-functional electrocatalytic activities of boron doped graphene derived from boron carbide	Adv. Energy Mater., In press	有	2015/05/

(3) 外部発表

(3) - 1 学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	G. Kalita	中部大	Synthesis of large area graphene by surface wave plasma CVD for transparent electrode application	5 th ISPlasma	2013/01/
2	G. Kalita	中部大	Synthesis of continuous graphene on metal foil for flexible transparent electrode application	5 th IEEE INEC 2013, Singapore Invited Talks	2013/01/
3	Kalita Golap	名工大	電子デバイス応用に向けた酸化グラフェンと有機分子との複合化	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/28
4	Masayoshi Umeno	中部大	マイクロ波表面波プラズマCVDによる単結晶グラフェン成長	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/29
5	S. Sharma	名工大	Evolution of chemical vapor deposited graphene domains on Ni and Cu foils using camphor precursor	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/30
6	M. Ahmed	名工大	Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/
7	T. Yoshida	中部大	Platelet adhesion on graphene	ISPlasma2013, P1063C	2013/03/

			containing carbon film prepared by pulsed plasma CVD		
	M. Umeno	中部大	Carbon Based Solar Cell with Graphenes	NDNC 2013, Singapore	2013/03/13 -19
8	G. Kalita	名工大	Individual graphene crystals and continuous film growth by chemical vapor deposition using solid carbon source	5 th RPGR 2013, Tokyo, Japan	2013/09/
9	G. Kalita	名工大	Controlling graphene growth in a chemical vapor deposition process from camphor for device applications	JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan	2013/09/
10	Madhu Sudan Kayastha	中部大	Synthesis of Graphene by Microwave surface wave plasma chemical vapor deposition	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
11	内田三郎	中部大	ショウノウを用いたレーザー照射マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン成膜	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
12	Hare Ram Aryal	中部大	Synthesis of Few Layers Graphene Domains on Copper Substrates by Surface Wave Assisted Microwave Plasma CVD	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
13	アディカリ スディーブ	中部大	低温でガラス基板上に直接グラフェン膜の成長	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
14	市村進	中部大	マイクロ波表面波プラズマ CVD によるカーボン膜の光電流の分光感度特性	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
15	Dilip C. Ghimire	中部大	PIN-all carbon solar cell by microwave surface wave plasma CVD	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
16	S. Sharma	名工大	大気圧 CVD 法による固体炭素源を用いた多結晶 Cu 箔上へのグラフェン成長	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
17	岩田鷹明	名工大	アルコール熱化学気相成長法で合成したグラフェンのラマン分光評価	平成 25 年度電気関係学会東海支部連合大会	2013/09/
18	Dilip Chandra Ghimire	名工大	マイクロ波表面波プラズマ CVD 法によるオールカーボン太陽電池	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
19	M. S.	中部大	Low defect graphene films on nickel	第 61 回応用物理学会春季学術	2014/03/

	Kayastha		and copper substrate at low temperature using camphor by MW-SWP-CVD	講演会	
20	市村進	中部大	マイクロ波表面波プラズマCVDによるグラフェン成長と余剰カーボン膜の除去方法	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
21	内田三郎	中部大	ショウノウを用いたマイクロ波表面波プラズマCVDによるグラフェン成膜	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
22	スティーブ アディカリ	中部大	プラズマCVD法によるショウノウを用いた高品質グラフェン成長	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
23	Hare Ram Aryal	中部大	Comparing Characteristics of Graphene Films Grown by Surface Wave Assisted Microwave Plasma CVD using Camphor and Methane Precursors.	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
24	G. Kalita	名工大	固体前駆体を用いた CVD 法による単層および少数層グラフェン結晶の成長機構	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
25	G. Kalita	名工大	Synthesis of graphene by solid phase ration for device application	IUMRS-ICEM 2014. Taipei World Trade Center Nangang, Taipei, Taiwan	2014/06/
26	G. Kalita	名工大	Controlling graphene growth in a solid carbon source based chemical vapor deposition method	The world Conference of Carbon 2014, Jeju, South Korea	2014/07/
27	G. Kalita	名工大	Fabrication of graphene-silicon Schottky junction based photodetector	The 6 th IEEE International Nano-electronics Conference, Hokkaido University, Sapporo, Japan	2014/07/
28	R. Papon	名工大	<i>Synthesis of large graphene domains on copper foil using solid waste plastic as a carbon source</i>	The 6 th IEEE International Nano-electronics Conference	2014/07/
29	N. Kishi	名工大	Synthesis of graphene materials by a simple chemical vapor deposition using liquid precursor	International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014)	2014/08/
30	梅野正義	中部大	【「炭素材料とその応用技術」グラフェン、CNTの応用技術、加工技術】グラフェン透明導電膜とカーボン薄膜太陽電池	(社)エレクトロニクス実装学会 環境調和型実装技術研究会、環境と実装技術研究会	2014/08/21

				公開研究会招待講演	
31	岩田鷹明	名工大	アルコール CVD による Ni 上グラフェン合成におけるアニール時間依存性	第 75 回応用物理学会秋季学術講演会	2014/09/
32	岸直希	名工大	液体原料を用いた熱 CVD によるグラフェンの合成	電子情報通信学会 電子部品・材料研究会	2015/05/

(3) - 2 新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	神港精機(株)	マイクロ波プラズマ CVD 装置を実用化 次世代太陽電池開発向け	日刊工業新聞, p. 10	2013/07/22
2	神港精機(株)	基盤技術で勝ち抜く(54) 神港精機—低温でカーボン薄膜	日刊工業新聞, p. 28	2013/07/26
3	神港精機(株)	新産業・新市場の創出を図る表面改質 プラズマ CVD による 太陽電池用カーボン薄膜の作製	MECHANICAL SURFACE TECH, p. 28-30	2013/12/01

(3) - 3 その他

番号	発表者	タイトル	イベント名	発表年月
1	中部大学	グラフェン・ナノカーボンの応用	なごや・サイエンス・ひろば	2013/08/03
2	中部大学	グラフェン・ナノカーボンの応用	なごや・サイエンス・ひろば	2014/08/02
3	中部大学	グラフェン・ナノカーボンの応用	なごや・サイエンス・ひろば	2015/08/01

3. 研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発

3. 1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発

●特許論文等リスト

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	住友精密工業 (株)	特願 2013-055993	国内	2013/3/19	公開	高熱伝導板材	今西輝光他
2	住友精密工業 (株)	特願 2013-185537	国内	2013/9/6	公開	高熱伝導板	今西輝光他

(※Patent Cooperation Treaty: 特許協力条約)

【外部発表】

(a) 学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	高熱伝導性複合材料の開発とその応用	エレクトロニクス実装学会関西支部ワークショップ	2014/7/19
2	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	高熱伝導複合材料の IGBT モジュールへの適用検討	第 52 回飛行機シンポジウム	2014/10/8
3	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	高熱伝導性複合材料の開発とその応用	第 3 回ナノカーボン先端技術交流会	2014/10/23
4	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	Introduction of High Thermal Conductivity Composite	FRANCE-JAPAN 2nd Working Group & Workshop on CIVIL AVIATION INDUSTRY COOPERATION	2014/12/2

3. 2 導電性高分子複合材料の開発

●特許論文等リスト

【特許】

(住友理工株式会社)

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	九州大学、住友理工	特願 2013-178110	国内	2013/8/29	取下	柔軟導電材料およびトランスデューサ	高垣有作 他
2	九州大学、住友理工	WO2015/029656A1	国内	2013/8/29	公開	柔軟導電材料およびトランスデューサ	高垣有作 他
3	九州大学、住友理工	特願 2013-064821	国内	2013/3/26 日	取下	導電材料およびトランスデューサ	高垣有作他
4	九州大学、住友理工	PCT/JP2014/069559	PCT	2014/7/24	公開	導電材料およびトランスデューサ	高垣有作他

(※Patent Cooperation Treaty: 特許協力条約)

(アルプス電気株式会社)

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	アルプス電気(株)	2015-023260	国内	2015/02/09	公開	高分子アクチュエータ素子	高橋功、阿部唯、他
2	アルプス電気(株)	2015-061640	国内	2015/03/24	公開	炭素含有フィルムおよび炭素含有フィルムの製造方法ならびに高分子アクチュエータ素子および高分子アクチュエータ素子の製造方法	高塚智正、高橋功、他
3	アルプス電気(株)	2013-090831	国内	2013/04/24	公開	高分子アクチュエータデバイスシステム及びその製造方法	三森健一

4	アルプス電気(株)	PCT/JP2014/054182	PCT	2014/02/21	公開	高分子アクチュエータ及びその製造方法	高橋功
---	-----------	-------------------	-----	------------	----	--------------------	-----

(※Patent Cooperation Treaty: 特許協力条約)

※公開前の出願（8件）及び出願準備中のものは含まず。

【論文】

(住友理工株式会社)

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	Liu Hong ^a , Yusaku Takagaki ^b , Hitoshi Yoshikawa ^b , and Naotoshi Nakashima ^a	a: 九州 大学 b: 住友 理工	Efficient Dispersion of “Super-Growth” Single-walled Carbon Nanotubes Using a Copolymer of Naphthalene Diimide and Polydimethylsiloxane	投稿中	有	YYYY/MM/DD

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	杉野卓司	産業技術総合研究所	ナノカーボン高分子アクチュエータ	応用物理第 83 巻、第 9 号、752-756	有	2014/09/10
2	杉野卓司	産業技術総合研究所	ナノカーボン高分子アクチュエータの研究と応用へのチャレンジ	計測と制御、第 54 巻、第 1 号、66-68	有	2015/01/10

【外部発表】

(a) 学会発表・講演

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	阿部 宗光	アルプス電気(株)	CNT電極による高分子アクチュエータ開発	第1回EAP研究シンポジウム	2013/03/19
2	高橋功、高塚智正、三森健一、徳地直之、安積欣志、杉野卓司	アルプス電気(株) 産業技術総合研究所	“Research and development of nano-carbon-based electroactive polymer actuators with high durability and response for practical applications”	BAMN2013(The 7th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio)	2013/08/23
3	高橋 功	アルプス電気(株)	“ナノカーボン高分子アクチュエータ実用化の取り組み”	Nano tech 2014 NEDO 特設会場	2014/01/30
4	安積 欣志 高橋 功	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	・高分子アクチュエータの基礎・材料・駆動原理・測定法と応用展開 ・新材料を用いた高分子アクチュエータの課題と実用化の取り組み	Tech-zone 研究開発支援セミナー S40263 「高分子アクチュエータ」	2014/02/27
5	徳地 直之	アルプス電気(株)	SG-CNTを用いた高分子アクチュエータの実用化開発	第2回ナノカーボン実用化推進研究会	2014/03/06
6	杉野 卓司 高橋 功	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	・高分子アクチュエータの開発とその応用 ・高分子アクチュエータの開発と応用事例	電子ジャーナル第2056回テクニカルセミナー	2014/04/21
7	杉野卓司、柴田義之、安積欣志、三森健一、高塚智正、高橋 功	産業御術総合研究所、アルプス電気(株)	The effect of charge-transfer complexes on the actuation of nanocarbon polymer actuators	IUMRS-ICA(日本MRS) 2014	2014/08/26
8	杉野卓司、安積欣志	産業技術総合研究所	Nanocarbon polymer actuators: Fundamentals and Applications	Stuttgart NanoDays Workshop 2014	2014/09/18
9	高橋 功	アルプス電気(株)	CNTアクチュエータの実用化開発	第42回イノベーションデザインラボ	2014/09/29
10	高橋 功	アルプス電気(株)	ナノカーボンを用いた高分子アクチュエータ実用化の取組	埼玉県主催 第3回ナノカーボン先端技術	2014/10/23

			み	交流会	
1 1	杉野卓司	産業技術総合研究所	ナノカーボン高分子アクチュエータ★徹底解説~その基礎から最新動向・各種応用・将来展望までを詳解~	電子ジャーナル第2703回テクニカルセミナー	2015/01/29

(b)新聞・雑誌等への掲載

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	軽量で消費電力の少ないナノカーボン高分子アクチュエータを開発	産総研 HP	2013/08/23
2	アルプス電気(株)	VII. Applications Chapter28 Application of Nano-carbon Actuator to Braille Display	Soft Actuators: Materials, Modeling, Applications, And Future Perspectives	2014/11/28

(c)その他

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	タイトル等	発表場所等	発表年月
1	アルプス電気(株)	ナノカーボン高分子アクチュエータ	Nanotech 2014 in NEDO ブース	2014/01/29 ~2014/01/31
2	産業技術総合研究所	軽量で消費電力の少ないナノカーボン高分子アクチュエータを開発	Nanotech 2014 in 産総研ブース	2014/01/29 ~2014/01/31
3	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	カーボンナノチューブ高分子アクチュエータを使った超薄型点字ディスプレイ	先端技術館@TEPIA	2014/04/22 ~2015/02/28
4	アルプス電気(株)	ナノカーボン高分子アクチュエータ	トヨタ技術会主催 「技術者の一日」社外技術展示会	2015/07/23 ~2014/07/24

3. 3 単層CNT透明導電膜の開発

●特許論文等リスト

【特許】

特許出願なし

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	松田貴文, 須永基男, 小野寺浩, 金子克美他	富士化学(株), 信州大学	Aqueous Nanosilica Dispersants for Carbon Nanotube	Langmuir 31 (2015), 3194-3202	有	2015/2/23

富士化学

【外部発表】

(a) 学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	南大規, 松田貴文, 須永基男, 金子克美, 他	信州大学, 富士化学(株)	シリカ分散剤を用いた単層カーボンナノチューブの水への安定分散	第39回炭素材料学会年会	2012/11/28
2	松田貴文	富士化学(株)	無機系分散剤を用いたCNT分散技術と用途開発	第2回ナノカーボン先端技術交流会	2014/7/18
3	松田貴文	富士化学(株)	無機系分散剤を用いたカーボンナノチューブ分散剤の開発	nano tech 2015	2015/1/29

(b) 新聞・雑誌等への掲載

なし

(c) その他

なし

2. 分科会における説明資料

次ページより、プロジェクト推進部署・実施者が、分科会においてプロジェクトを説明する際に使用した資料を示す。

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」

研究開発項目①-1～①-3、②-1-1、②-3-1～②-3-3
(事後評価)

(2010年度～2014年度 5年間)
プロジェクトの概要

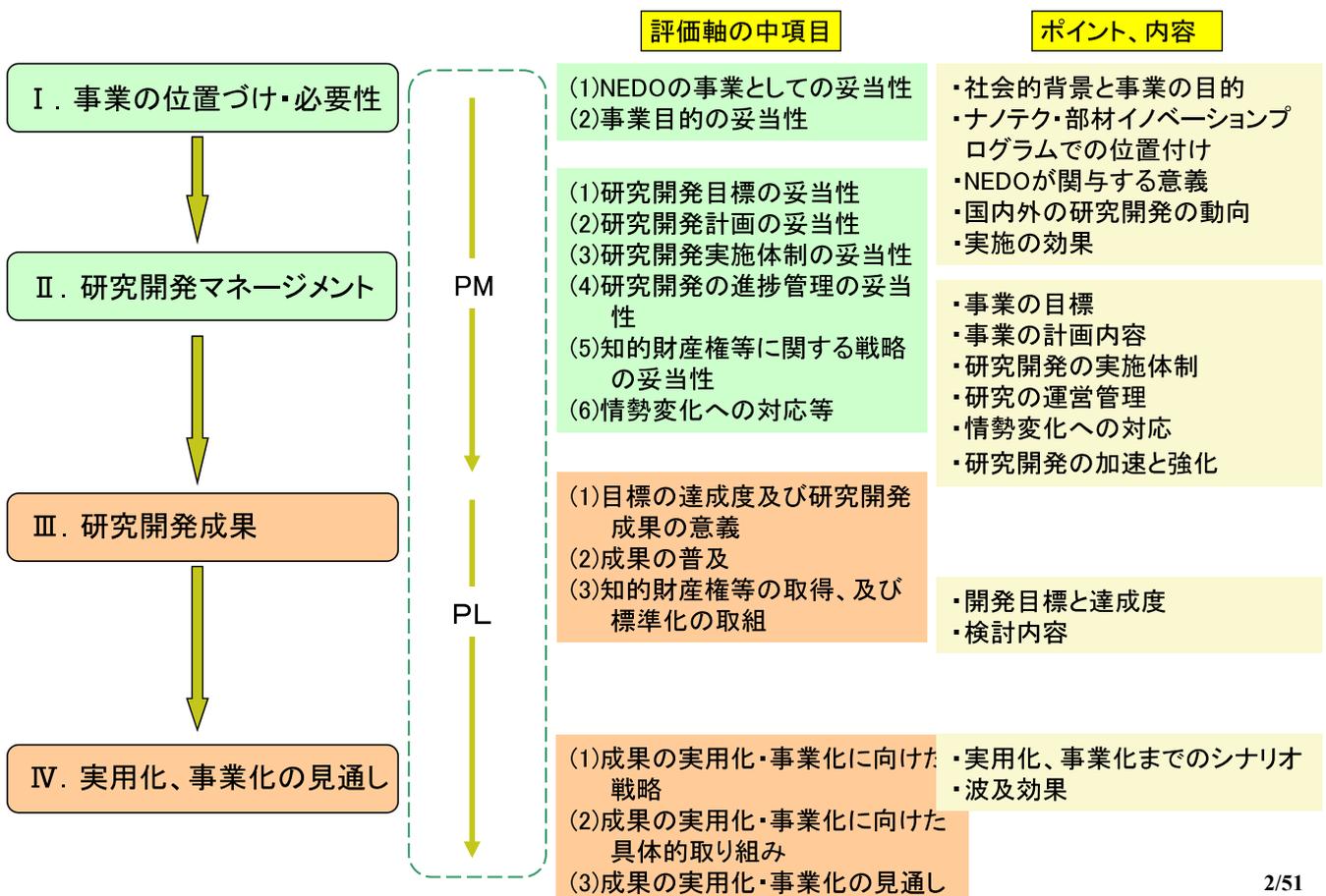
NEDO

電子・材料・ナノテクノロジー部

2015年 9月11日

1/51

発表内容



2/51

I. 事業の位置付け・必要性

1. 事業の位置付け・必要性について (1)NEDOの事業としての妥当性

背景

社会的背景と事業の目的

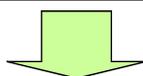
- 日本で発見された単層カーボンナノチューブ(単層CNT)は、数多くのすぐれた特性を持つ。

高強度

高熱伝導度

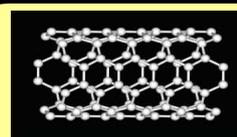
高電気伝導率

この単層CNTを既存の材料に複合化することにより、革新的な特性を持つ新材料の創出が期待されている。我が国は単層CNTの合成や材料応用に向けた研究では**世界的にトップランナー**の地位にある。



事業の目的

単層CNTと既存材料との複合化によって、既存部材の特性を大きく向上させる**超軽量・高強度・高機能材料の実用化を促進し、新産業立ち上げの実現**を図ることにより、**我が国の産業競争力を強化し、低炭素社会の実現に資する。**



カーボンナノチューブ(CNT)

日本で発見

軽くて、丈夫で、しなやか

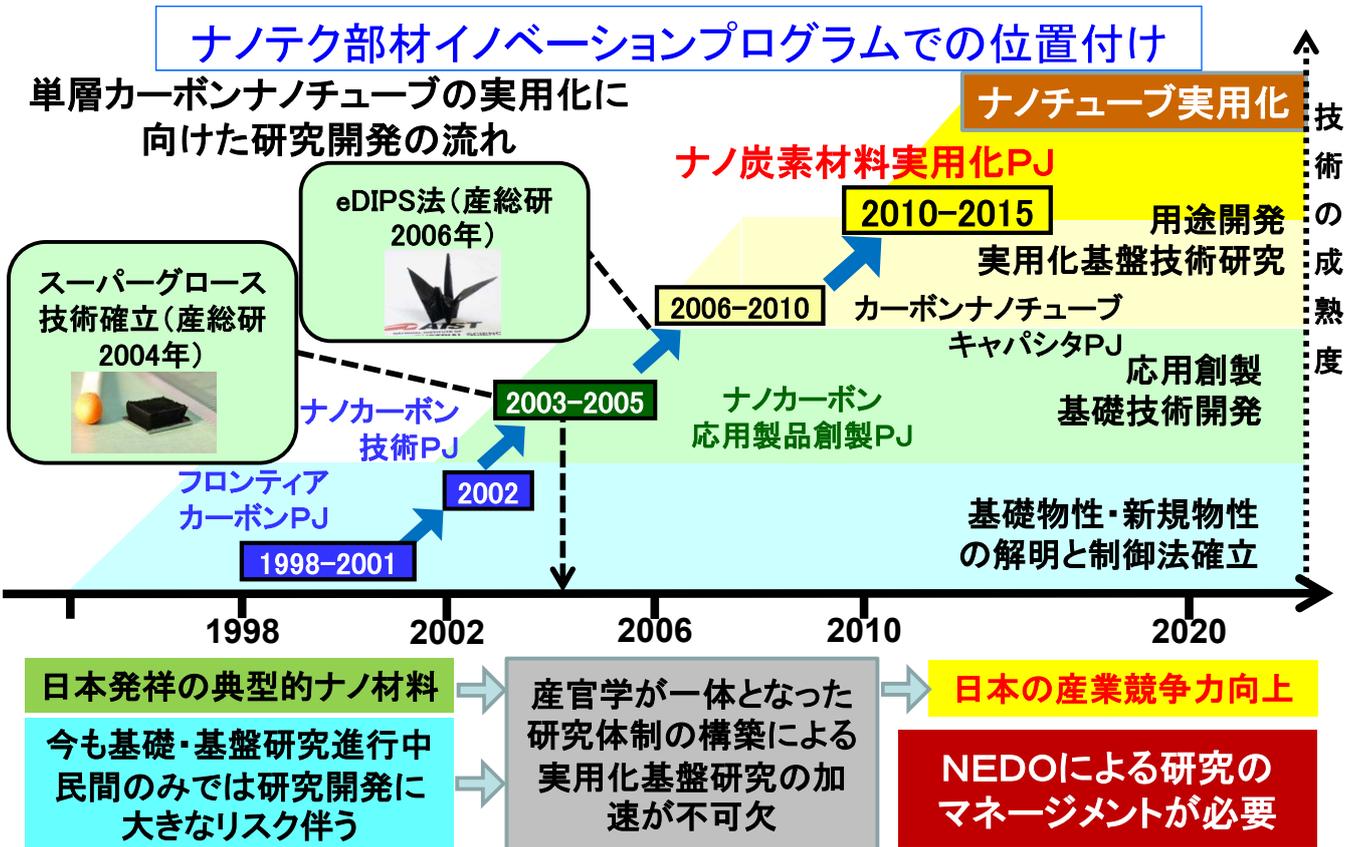
鋼の20倍の強度

鋼の100倍の導電率

半導体になる

資源枯渇の心配のない
炭素原子からなる

日本の優位性はCNTの
合成技術



単層CNTの産業応用に対する我が国での取り組み状況 (本プロジェクト開始時)

- OSG法、eDIPS法による単層CNTの量産化、高品質化が可能になった
- CNTキャパシタの実用化(NEDOプロジェクト 2006~2010)
- △単層CNTと既存材料との複合化研究開発が活発化
- △CNT最大無毒量の公表(2011)など、ナノ安全基準の整備が進みつつある

我が国産業の競争力に資するために、現在見えている大きな市場(複合材料)への産業応用に特化し、単層CNTを活用する



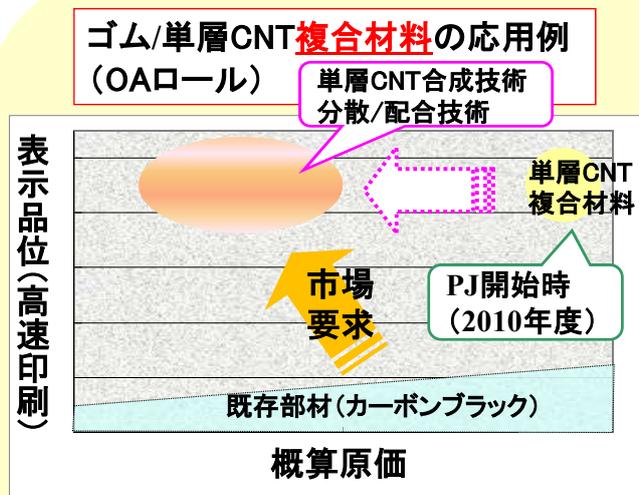
実用化・事業化を阻害する要因になっている安全性
単層CNTを既存材料と複合化し、新機能の付与あるいは高機能化した複合材料を開発し、安全性を確保しつつ実用化・事業化へと展開する

**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**

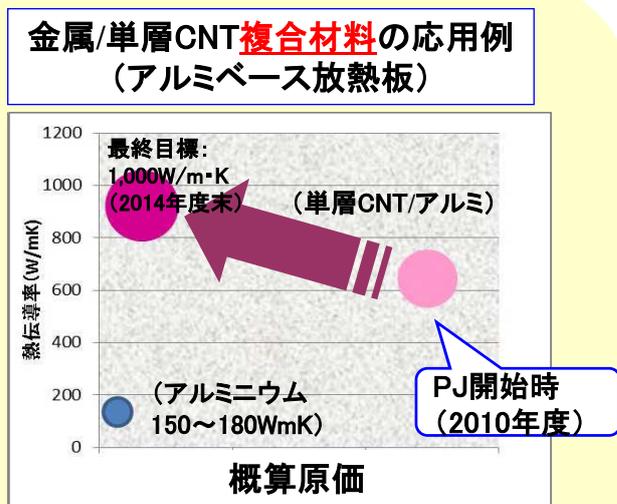
国内外の研究開発動向の一例

単層CNTはより高品位製品への適用が期待される。

単層CNTについては実用化・事業化例は現時点まで無い



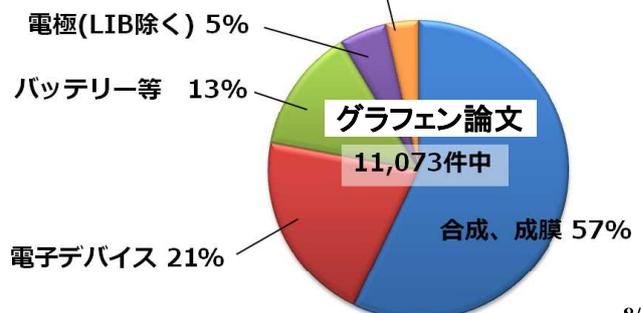
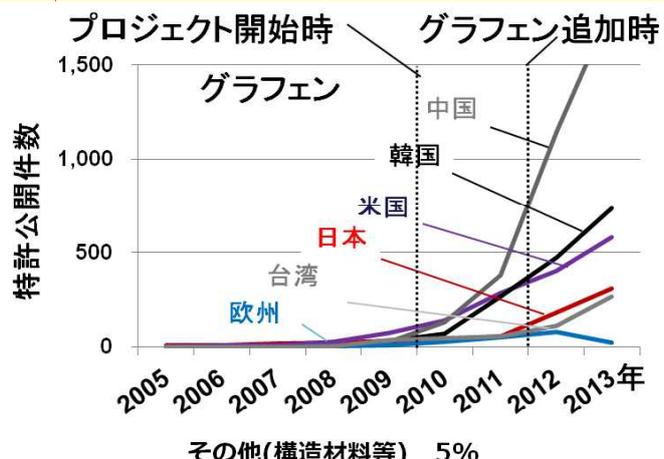
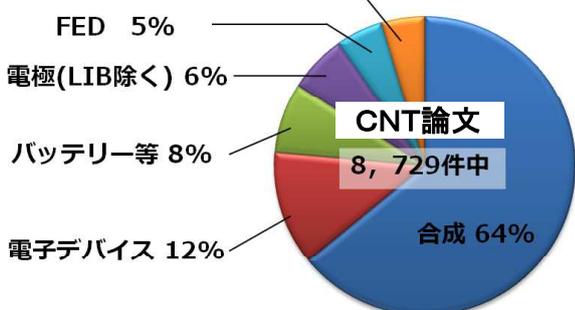
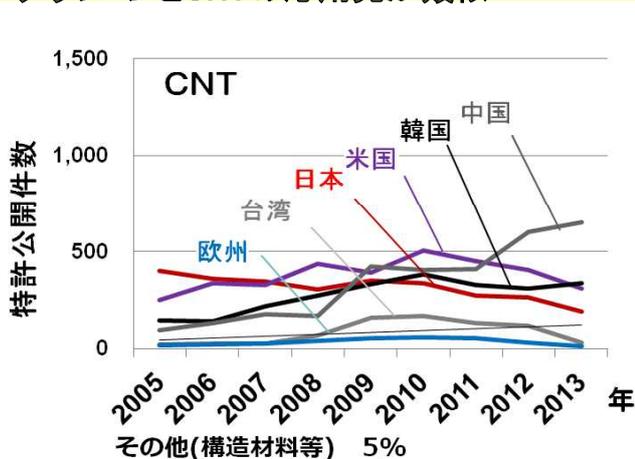
導電性OAロールの市場規模(予測)
 2015年(H.26) 200億円
 2016年(H.27) 220億円...
 2019年(H.31) 240億円



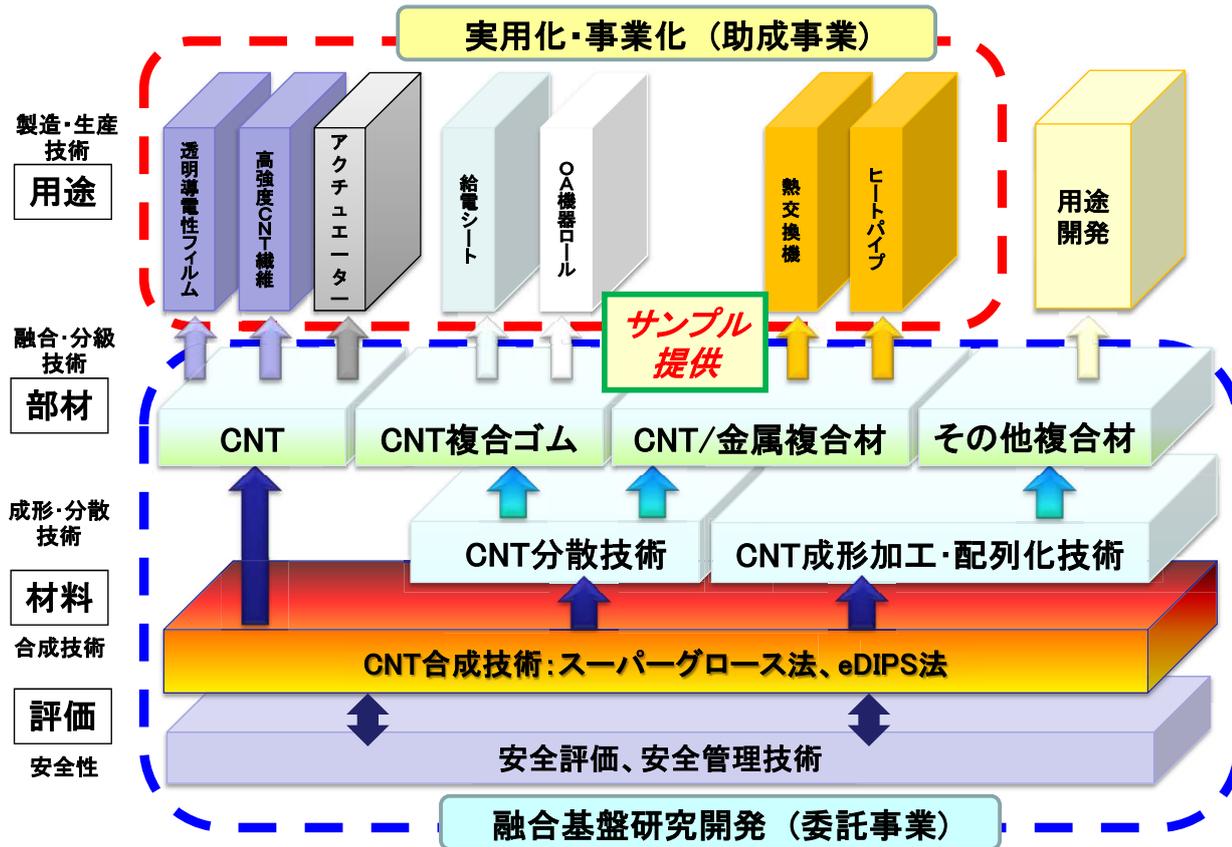
アルミベース放熱板市場規模(予測)
 2018年(H.30) 100億円
 2019年(H.31) 110億円
 2020年(H.32) 120億円...
 2022年(H.34) 150億円

・新たに発見されたグラフェン開発はプロジェクト開始後から活発化
 ・グラフェンとCNTの応用先が類似

用途明確化のため2012年から「グラフェン基盤研究開発」の開始



本プロジェクト終了までにあるべき姿



9/51

研究開発の目標

委託事業

高比表面積のスーパーグロース法と高結晶性のeDIPS法のCNT

最適なCNT形状制御技術と最適な分散技術、複合化技術

委託事業は、CNT複合材料の実用化に取り組む助成事業者、その他の実施者へ、製品仕様にすりあわせたスペックを有するCNT、およびCNT複合材料サンプルを提供する。また、事業化を見据えたCNT安全管理基準を確立する。

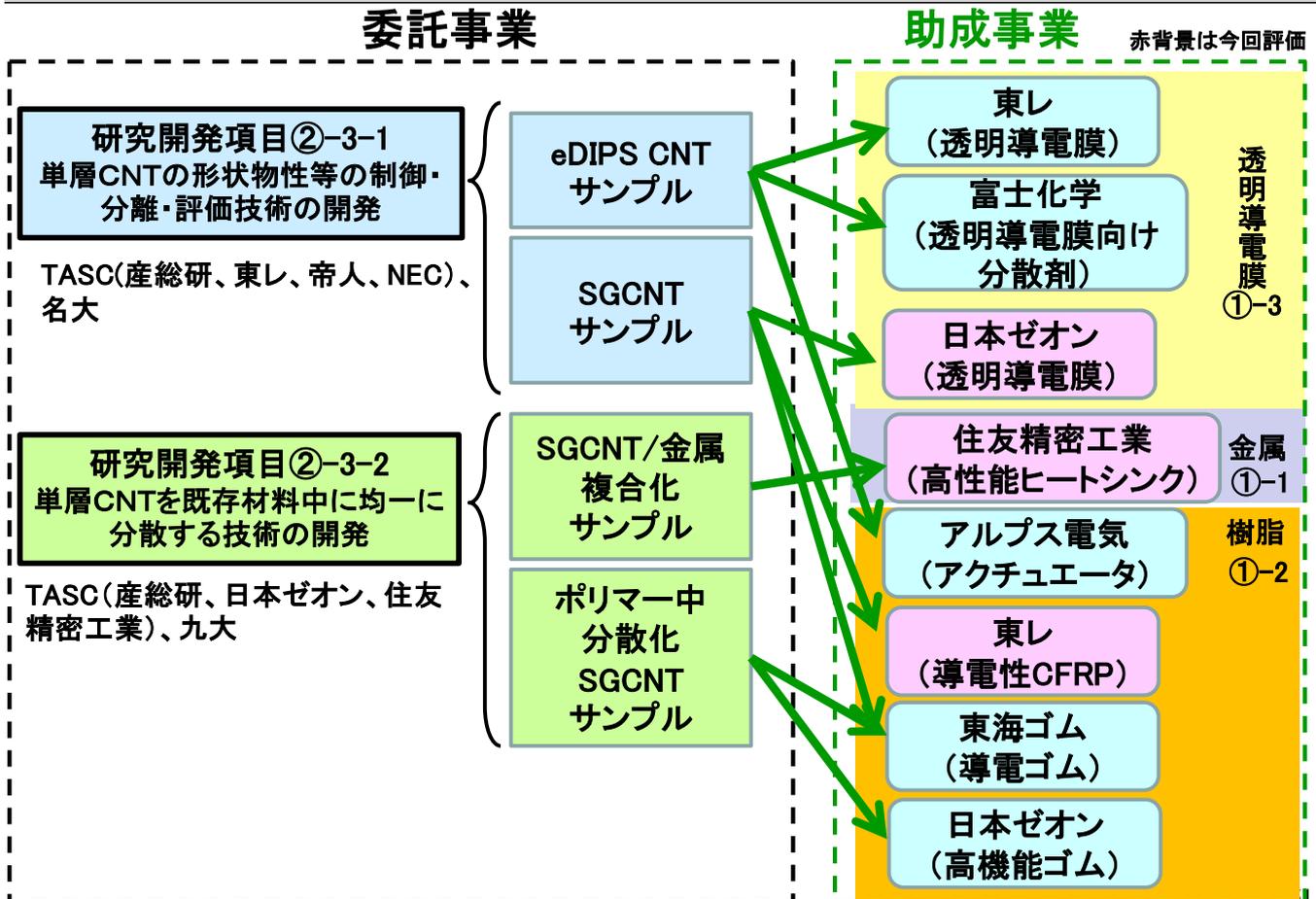
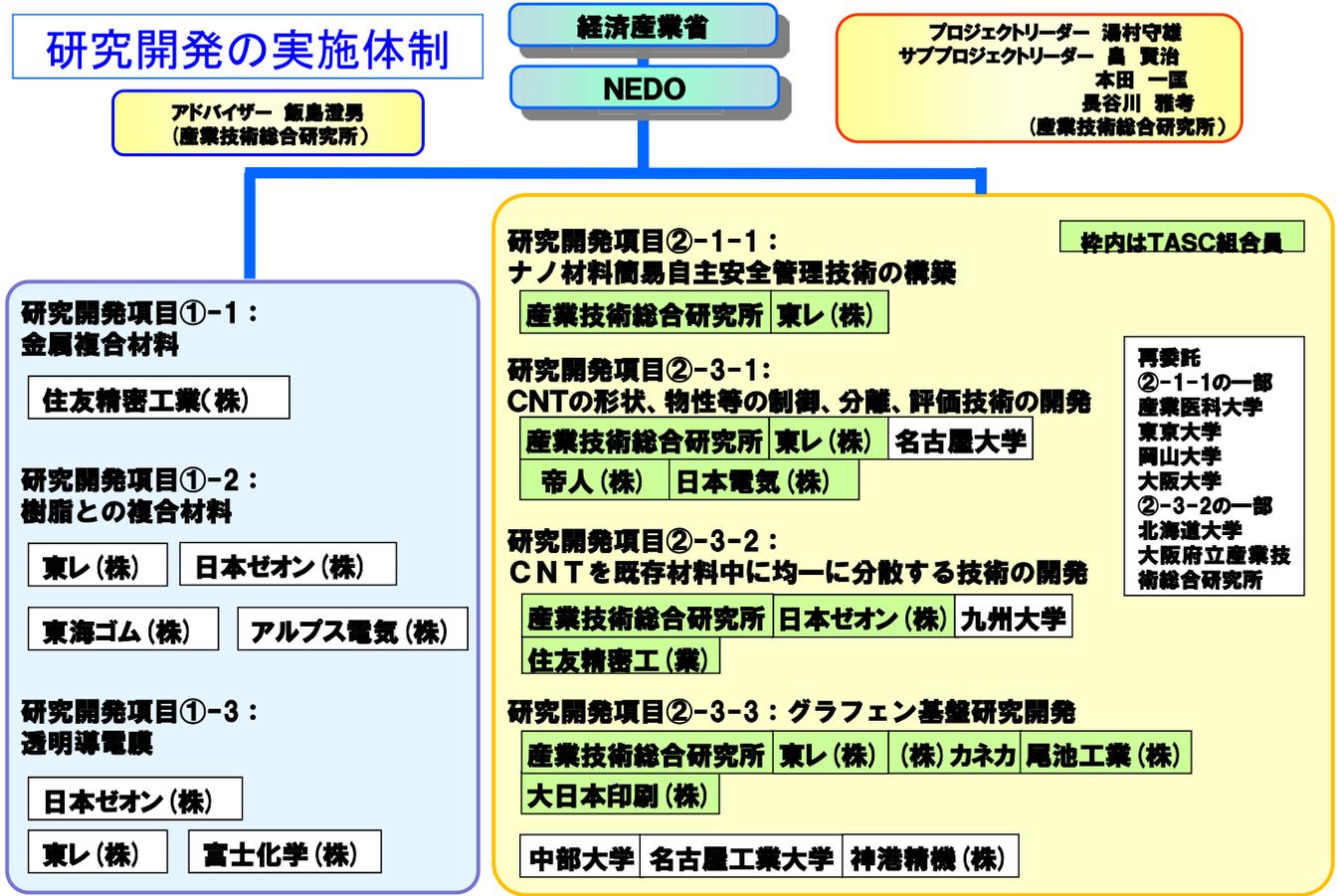
助成事業は、提供されたCNT試料を用いて実用化・事業化へと展開する。

Ⅱ. 研究開発マネジメントについて

2. 研究開発マネジメントについて (2) 研究開発計画の妥当性

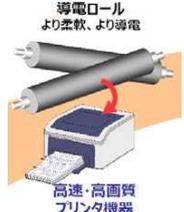
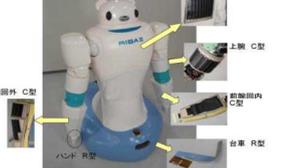
実施年度		目標	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28
① ナノ炭素の実用化技術 助成事業	単層CNTを用いた応用製品の開発	<ul style="list-style-type: none"> 高熱伝導性金属複合材料の開発(①-1) 樹脂との複合材料(①-2) 透明導電膜の開発(①-3) 				8件			
	ナノ炭素材料の実用化	<ul style="list-style-type: none"> 高耐熱複合部材の開発 高強度複合材料の開発 高電子移動度半導体デバイスの開発 軽量導線の開発 フレキシブル薄膜の開発 電磁波吸収部材の開発 大量生産技術の開発等 					16件	21件	
② ナノ炭素材料の応用 基盤技術開発	安全性に係る技術の開発	評価技術と国際標準化	②-1-1 合成作業者の自主管理技術 METI					②-1-2 応用製品からの排出・暴露	
	分散体評価技術の開発	評価技術と機能発現メカニズムの解明						②-2 分散体評価技術の開発	
	応用材料技術開発	革新的応用材料と革新的成膜技術の開発とサンプル提供による用途開拓	②-3-1, ②-3-2 単層CNT合成・複合材料 METI					②-3-4 革新的応用材料開発	

単層CNT実用化推進のため追加
成果達成のため、研究開発項目の前倒し終了
実用化のステージが近づき、実用化へ重点を置いたプロジェクトへ移行(他のナノ炭素材料も対象)
委託研究から助成研究へ進展(3件)
サンプル提供先が助成事業へ参加(3件)
中間評価★
用途明確化のため追加
②-3-3 グラフキン基盤
②-3-5 ナノ炭素薄膜技術(大面積化による応用展開)



助成事業の実施体制

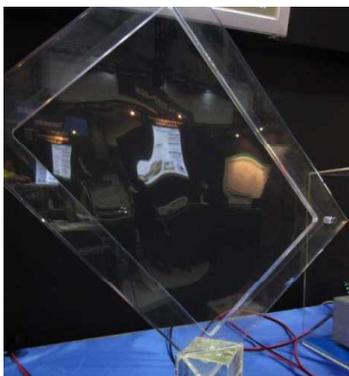
赤背景は今回評価

<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>	<p>住友精密工業(株)「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」</p>			
<p>研究開発項目①-2: 導電性高分子複合材料の開発</p>	<p>日本ゼオン(株)「SG法単層CNTを用いた機能性有機複合材料の開発」</p>	<p>アルプス電気(株)「伸縮性単層CNT電極による高効率高分子アクチュエータの製品実用化開発」</p>	<p>東海ゴム工業(株)「単層CNTを活用した柔軟な電極とその製法開発」</p>	
<p>東レ(株)「高導電性を有する炭素繊維複合材料製造技術の開発」</p>		<p>入力アシスト</p> 		
<p>研究開発項目①-3: 単層CNT透明導電膜の開発</p>	<p>東レ(株)「単層CNT透明導電膜の開発」</p>	<p>日本ゼオン(株)「SG法単層CNTを用いた透明導電膜の開発及びその応用」</p>		<p>富士化学(株)「無機系分散剤を利用した耐熱性・耐候性・機械特性に優れた単層CNT透明導電膜の開発」</p>
				<p>シリカコロイド シリカコロイド</p> 

グラフェン基盤研究開発の実施体制

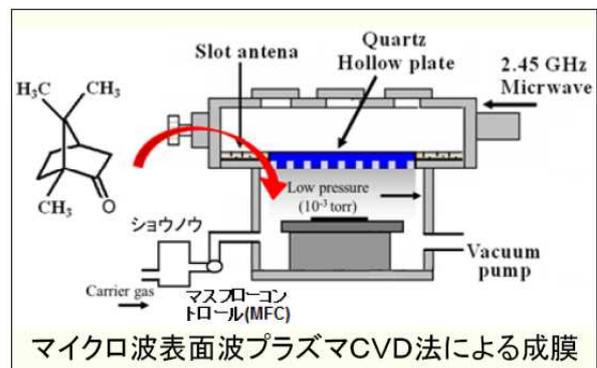
「フレキシブル透明導電フィルム」等への利用を念頭としたグラフェンの高品質合成技術と層数制御技術を確認し、それらの応用に必要な特性(電気抵抗、熱伝導性等)を実証。一部、原料としてショウノウの優位性を評価(中部大学グループ)

単層CNT融合新材料研究開発機構 (TASC)
(産総研、(株)カネカ、東レ(株)、尾池工業(株)、大日本印刷(株))



フレキシブルグラフェン透明導電フィルム、高熱伝導性多層グラフェン放熱材、グラフェン高品質化のための評価技術を開発。

中部大学、名古屋工業大学、神港精機(株)



ショウノウ由来グラフェン: 平成25年12月17日にステージゲートを実施。目標未達のため、平成26年度は延長せず、装置を譲渡することで、独自開発を促す。

研究開発スケジュール

単位(百万円)

研究開発項目	22年度	23年度	24年度	25年度	26年度	合計
①高機能ゴムの開発、他 (助成/国費 50%) 本予算/補正			CNT複合材料の用途開発推進。TASCからは各企業、各用途ごとにサンプル提供実施 助成事業開始			577/380
②-1-1ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築開発(委託) 本予算/補正	362/0	144/250	150/140	160/0	6月	906/390
②-3-1CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発(委託) 本予算/補正	736/0	302/638	325/305	290/0		1653/943
②-3-2CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発(委託) 本予算/補正	402/0	154/952	175/155	310/0		1041/1107
②-3-3グラフェン基盤研究開発 本予算/補正			8月		6月	565/0 (TASC) 127/0 (中部大)
合計(本予算/補正) (合計)	1500/0 (1500)	600/1840 (2440)	950/980 (1930)	1390/0 (1390)	429/0 (429)	4869/2820 (7689)

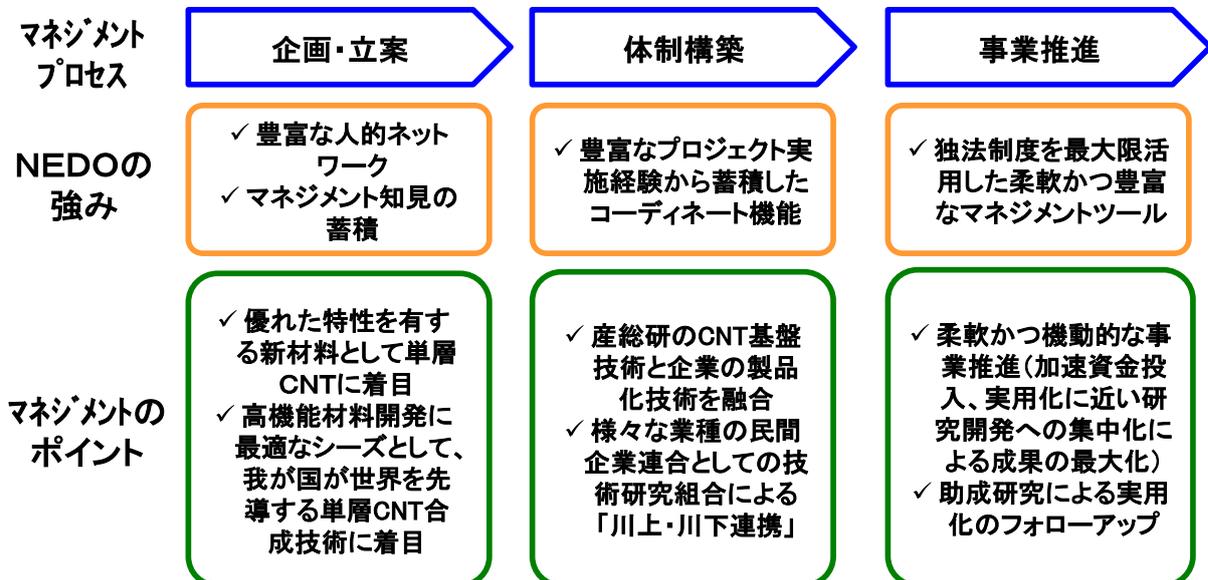
17/51

NEDOが関与することの意義

I. 公的機関関与の意義

「政策的な位置付け」、「激しい国際競争における早期目標達成」、「技術開発の開発リスク」の観点から、公的関与が必要な研究開発プロジェクトである。

II. NEDOが関与する意義



◆ 研究開発の進捗管理

(ナノ安全、及びCNT)

技術委員会の開催 (毎月)

- ・研究運営・管理を実施
- ・月ごとの進捗状況管理

研究開発報告会の開催 (3か月毎)

- ・四半期毎に開発目標と達成度をチェックし、翌四半期計画を見直す。

(グラフェン)

- ・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
- ・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

◆ 動向・情勢の把握と対応

企業ヒアリング、サンプル提供等により、動向と情勢を把握

情勢	対応
(ナノ安全) 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	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。
(CNT) 委託研究の想定より早い進捗 多層CNT、単層CNTの用途明確化や複合化の要望	基本計画を修正し、委託研究1年の前倒し終了とプロジェクトをより実用化へシフトし、多層CNT、グラフェン等の材料を追加
(グラフェン) ・18社の企業ヒアリングに基づくプロジェクト提案 ・委託事業実施中の企業ヒアリング、展示会で要望を調査	<ul style="list-style-type: none"> ・提案における実施内容と目標の設定 ・目標達成の加速 ・新たな実施内容の追加(5mm角→A4サイズ透明導電フィルム) ・多層グラフェンの加速器用ビームセンサー用途検討(→実用化、事業化へ結びついた)

◆ 開発促進財源投入実績

件名	年度	金額 (百万円)	目的	成果
A4サイズグラフェン薄膜作製技術の開発	平成25年度～平成26年度	30	実用化に即し、外部の評価に耐えるサイズへ目標を拡大	当初の予定(5mm角)より上回る成果(A4サイズ)が出た。
半導体・金属分離CNTの動物実験	平成25年度～平成26年度	90	サンプル提供が活発した材料の安全性を確認、試料提供時の安全性サポートの拡大	半導体CNTと金属CNTで有意な差意を確認

これまでにNEDOが実施したマネジメント

問題意識→アクション

単層CNTの優位性の明確化
サンプル供給ルールの明確化
 技術推進委員会の開催
 ー審議ポイントー
 1. 単層CNTの多層CNTに対する優位性
 2. 市場化への道筋の明確化
 3. サンプル提供ルールの整備

CNT実用化の促進
 CNT助成事業の追加
 ・CNTサンプル供給体制の構築

グラフェン基盤研究開発委託事業の追加

結果及び対応策

・単層CNTの多層CNTを含めた競合素材との比較をすべき
 ・市場化を目指したコストの考え方
 ・サンプル供給ルールに対する議論
 1). 単独実施権を認める
 2). 高い共通基盤を持つ知財の取扱い

委託事業におけるサンプル供給の考え方の徹底
 助成事業者へのヒアリングを実施、CNTサンプル供給量の調整
 112件のサンプル提供実施と新規助成事業等へのリーディング

用途明確化のため、グラフェン基盤技術開発を強化
 全体の研究開発体制(PL、SPL等)の整備

◆中間評価結果への対応

「概ね現行通り実施して良い。」との評価。下記は、主な指摘事項に対する対応。

指摘		対応
1	ナノ材料簡易自主安全管理技術は、単層CNT分散法の確立と同暴露評価手法の開発に顕著な成果が認められる。一方で、単層CNTのヒトへの暴露を最低限に管理するための評価手法の完成のために、 <u>研究開発項目や方法論の検討が必要</u> である。	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。in vitro試験を評価方法として確立するための <u>バリデーション試験の位置づけで、動物実験を行う。</u> → 平成25年度の実施計画書へ反映
2	出口の方向性は見えてきたが、時間軸を入れた明確なターゲット設定をして注力する時期にある。	出口ユーザーの要望と開発目標を適合すべく、平成24年度より応用研究開発として助成事業を加えた。これにより、用途に応じ、開発目標、期間等を明確化しているが、今後、より精査していく。 → 計画等への反映なし。
3	単層カーボンナノチューブ(CNT)は、革新的先端材料として、実用化・製品化が望まれている新材料である。単層CNT合成技術の高度化と、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あり、国のプロジェクトとして意義あるものである。	→ 計画等への反映なし。

23/51

◆知的財産権等に関する戦略

● 成果の実用化・事業化につなげる知的財産権に関する戦略

- ①競争域であるが、共通基盤技術(日本の企業が皆で利用する技術)を開発し、公開。(オープンイノベーション)
- ②独占されては困る共通基盤技術については出願。
- ③応用開発を広く促進するために、競争相手の特許出願に対応(水路を確保)するための、特許を出願。

● 上記戦略に基づく特許取得

④基本特許を取得

→水路を確保し、障害となる特許の出願を抑え、日本企業の応用開発を推進。

(例:CNT塗工技術、評価技術)

⑤応用開発の特許は、各社(助成事業等)で取得。

24/51

◆ 知的財産管理

➤ 知的財産管理指針の策定

- ・特許を受ける権利の帰属
- ・大学等と企業の共有特許
- ・プロジェクト内での実施許諾

等について規定

➤ 発明委員会の運用

- ・メンバーは、TASCで構成
- ・特許出願について審議・認定
- ・PJ期間中、計59回(CNT48回、グラフェン11回)開催

25/51

プロジェクトの実用化、事業化に関する成果

CNT材料技術開発

- ・SGCNT 日本ゼオン
量産化検討(助成事業へ発展)



- ・eDIPSCNT 富士化学、名城ナノ
カーボン
ライセンス受け自社で製造の検討



- ・NEC→半導体金属分離技術を事業化検討(助成事業へ発展)
- ・日本ゼオン→伝熱性ゴムの事業化検討(助成事業へ発展)



- ・サンプル提供から新規助成事業へ発展(3社)
- ・サンプル提供から新規助成事業の有望なユーザに発展(7社)

CNT安全性管理技術開発

- ・ケーススタディ報告書の引用数
計300件以上



グラフェン

- ・多層グラフェン:(株)カネカよりH27年8月から販売開始



事業者の工場立地に係る自治体の環境審議会に参考資料として提出され、認可に貢献

26/51

Ⅲ.研究開発成果について

3. 研究開発成果 (1)目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目②-1-1 グループリーダー：産総研 本田一匡 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

テーマ(担当)	最終目標	成果	達成度
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」	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。	a. 培養細胞に影響を与えない分散調整方法を用いた迅速簡易な有害性評価手法を開発し、試験駆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。試験手順を取りまとめた安全性試験手順書を作成し公開した。(2.1.1.1)	○
	b. CNT等ナノ材料の実環境【製造から廃棄まで】におけるばく露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立する。	b. 簡便な飛散CNTの計測手法を開発し、現場調査でその有用性を実証するとともに、簡便なCNT飛散性評価手法を開発した。計測手法と評価事例を取りまとめた作業環境計測の手引きを公開した。(2.1.1.2)	○
	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り組みを行う。	a.及びb.で示すように、有害性評価手法とばく露評価手法の確立によって最終目標の前半は達成した。 最終目標の後半については、ISO/TC229の新規プロジェクトの提案や、OECDの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。(2.1.1.3)	○
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」	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。	スーパーグロース単層CNT及びeDIPS単層CNTをモデル化合物として、安全データシート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。スーパーグロース単層CNT版は、事業者の工場立地に係る自治体の環境審議会に参考資料として提出され、認可に貢献した。(2.1.2)	◎

◎:大幅達成、○:達成、△:達成見込み、×:未達

研究開発項目②-3-1 グループリーダー：産総研 島 賢治
「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

テーマ(担当)	最終目標	成果	達成度
②-3-1実用化にむけてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術開発	・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。	CNTの形状を制御するeDIPS法により透明導電膜としての性能向上を実証した。	○
	・eDIPS法によるCNTから形成した糸の紡糸技術を確認し、100m以上のCNT糸の連続紡糸技術を達成する。	一時間で180mの連続的なCNT糸の巻き取り回収に成功した。	○
	・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。	反応管内径が従来比約2倍の大型eDIPS法CNT合成装置を開発し、単層CNT収率 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。	○
②-3-1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	・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。	平面基材の10倍の収量を達成	○
	・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。	単層CNTを単層のまま高結晶化させ、各特性を5倍向上させる後工程処理技術を開発	○
②-3-1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	・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、市場評価に耐える応用例を少なくとも1件開発する。	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。 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。 東レ(株)にて透明導電性材料の測定を実施した。	○

◎:大幅達成、○:達成、△:達成見込み、×:未達

研究開発項目②-3-1 グループリーダー：産総研 島 賢治
「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

◆研究開発項目毎の目標と達成状況

テーマ(担当)	最終目標	成果	達成度
②-3-1金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術	・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認する。	ゲルカラム分離により、金属型97%、半導体型95%、収率80%以上、10g/日の技術を開発	○
	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。	オンラインモニター及び迅速評価法を開発。プラスチックフィルム上印刷デバイス構造・工程を確立しアレイ動作および高速動作を確認。	○

◎:大幅達成、○:達成、△:達成見込み、×:未達

研究開発項目②-3-2 グループリーダー：日本ゼオン 上島 貢 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

テーマ(担当)	最終目標	成果	達成度
②-3-2 (1)樹脂・ゴムに分散する技術の開発	導電率100S/cm以上のゴム	最大導電率: 145S/cm	○
	均一分散技術	均一分散技術確立	○
	熱伝導率母材の10倍以上	面ない熱伝導率: 24W/mK	○
	導電率母材の 10^{10} 以上	各種複合材料で達成	○
	・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。	垂直方向熱伝導率 22W/mKを達成	○
	・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。	CNT添加量0.05wt%で 10^{-3}S/cm を達成	○
	・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。	CNT添加により、雷対策に必要な電気伝導率0.01S/cmを達成	○
・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。	スーパーグロース法単層CNT分散液(37件)、不織布(4件)、樹脂ゴム複合体(16件)、高伝熱ゴム(5件)を提供し、助成事業(12件)に展開した。	○	

◎:大幅達成、○:達成、△:達成見込み、×:未達

31/51

研究開発項目②-3-2 グループリーダー：日本ゼオン 上島 貢 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

テーマ(担当)	最終目標	成果	達成度
②-3-2(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15ppm/Kの高伝熱単層CNT・アルミニウム複合材料を開発する。	複合材の熱膨張率は5~15ppmで達成	○
②-3-2(2)金属中に分散する技術の開発	・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 10^7A/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。	体積(電気)抵抗率は $2.2 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ 、許容電流は $6 \times 10^8\text{A/cm}^2$ で達成	○
②-3-2(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。	PAN系高分子材料溶液中に単層CNTを分散・乾湿式紡糸して単層CNTとPANとの複合糸作製に成功、補強効果を確認。	○

◎:大幅達成、○:達成、△:達成見込み、×:未達

32/51

研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発

テーマ	最終目標	成果	達成度
フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発	<ul style="list-style-type: none"> ・グラフェンのみの透過率93%以上シート抵抗150Ω/sq以下 ・5mm角のグラフェン透明導電フィルム、透過率88%以上シート抵抗150Ω/sq以下 ・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(円筒型マンドレル法φ12mm) ・A4サイズの作製と評価 	<ul style="list-style-type: none"> ・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 ・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 ・大面積(A4)グラフェンフィルムの作製と評価、有望な用途の検討 ・溶液プロセスによる酸化工程を経ない新規機械的手法による高導電性剥離グラフェン形成技術開発 	◎ (A4サイズ、新規機械的剥離法)
高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発	<ul style="list-style-type: none"> ・厚さ100nm~3μmの範囲、面積2×2cm²、面方向の熱伝導度2000W/mK以上、厚さ方向の熱伝導度5W/mKの多層グラフェン ・TIMとして必要な性能を確認・評価、機能の検証 	<ul style="list-style-type: none"> ・面方向の熱伝導性2000W/mK以上、厚さ方向5~7W/mK ・2×2cm²以上 ・TIMとしての特性(熱抵抗特性)評価と機能の検証、有望な用途の検討 ・加速器のビームセンサーで実用化→事業化を達成(2015年8月販売開始) 	◎ (ビームセンサー実用化→事業化)
グラフェン高品質化のための評価技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> ・5mm角以上の面積で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の開発 	<ul style="list-style-type: none"> ・ラマン分光、エリプソメトリーによる、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 ・グラフェン透明導電フィルムの非接触シート抵抗測定法を確立 ・多層グラフェンの熱物性測定法を確立 	○

◎:大幅達成、○:達成、△:達成見込み、×:未達

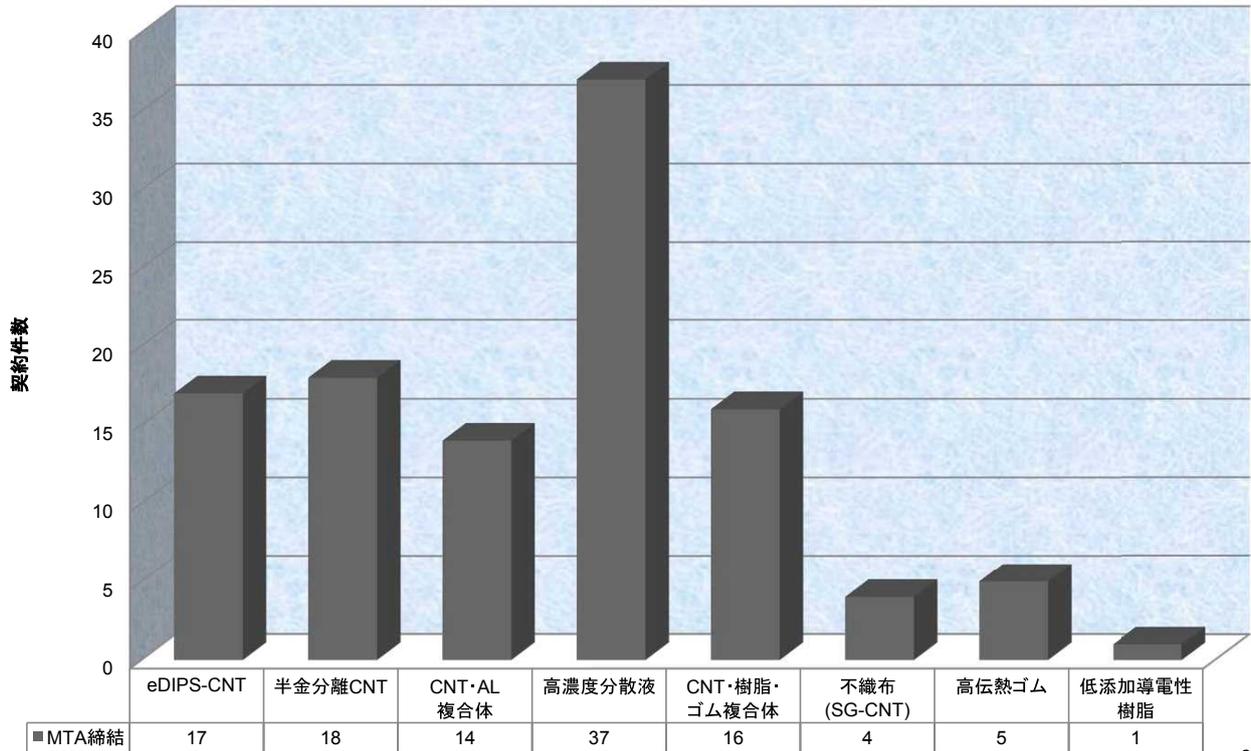
33/51

TASCから提供したCNT関連試料リスト

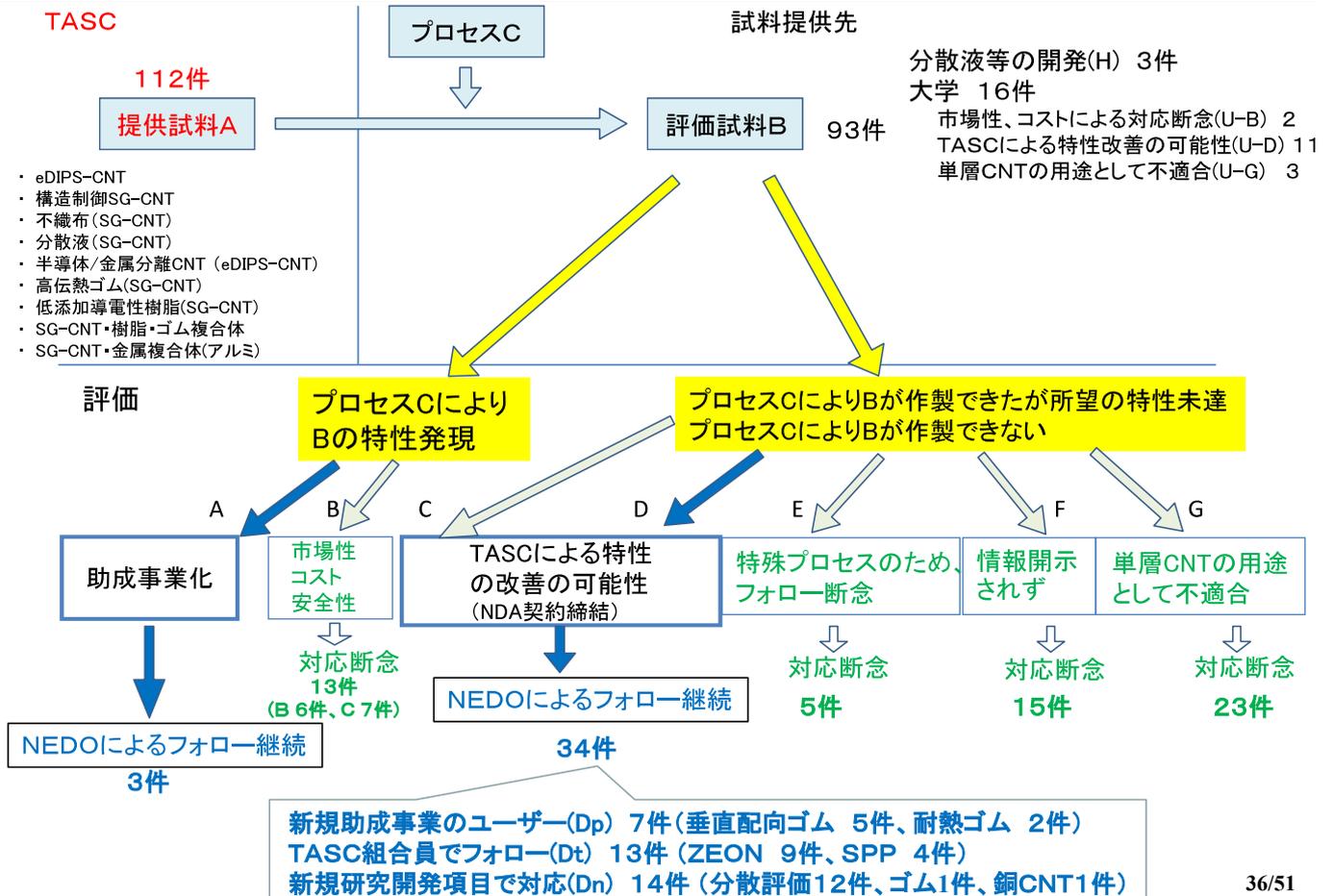
	・eDIPS-CNT	・高結晶性・高品質	10g/月
	・構造制御SG-CNT(粘弾性体)	・構造制御SG-CNT(粘弾性体)	1センチ角(MING) 10枚/月
	・不織布(SG-CNT)	・高比表面積なCNT薄膜	最大A4サイズ 4枚/月
	・高濃度分散液(SG-CNT)	・1重量%	0.1-0.3重量%の分散液 10L/月
	・半導体/金属分離CNT	・95%の選択性	0.1g/月
	・高伝熱ゴム	・金属並みの熱伝導性	A4サイズ 4枚/月
	・低添加導電性樹脂	・樹脂の特性を導電性樹脂	最大A4サイズ 4枚/月
	・CNT・樹脂・ゴム複合体	・工業的量产性に	名称: CNT複合材料 最大生産量: 100g/月
	・CNT・金属複合体	・CNT・金属複合体	A4サイズ5枚/月

試料提供契約締結(CNT関連試料) 112件

TASC CNT関連試料別MTA締結件数



3. 研究開発成果 (2) 成果の普及 試料提供契約締結(CNT関連試料) 112件 内訳



CNT関連試料提供の成果

	A	B	C	Dp	Dt	Dn	E	F	G	H	U-B	U-D	U-G	計
EDIPS	2	2	2	0	2	1	1	2	2	1	0	1	1	17
半金分離	1	0	0	0	0	3	1	3	2	0	0	6	2	18
金属	0	1	0	0	4	0	0	2	5	0	2	0	0	14
分散液	0	2	4	0	5	4	1	6	10	2	0	3	0	37
樹脂ゴム複合体	0	1	1	2	2	6	2	0	2	0	0	0	0	16
高伝熱ゴム	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
不織布	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	1	0	4
低添加導電性樹脂	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
計	3	6	7	7	13	14	5	15	23	3	2	11	3	112

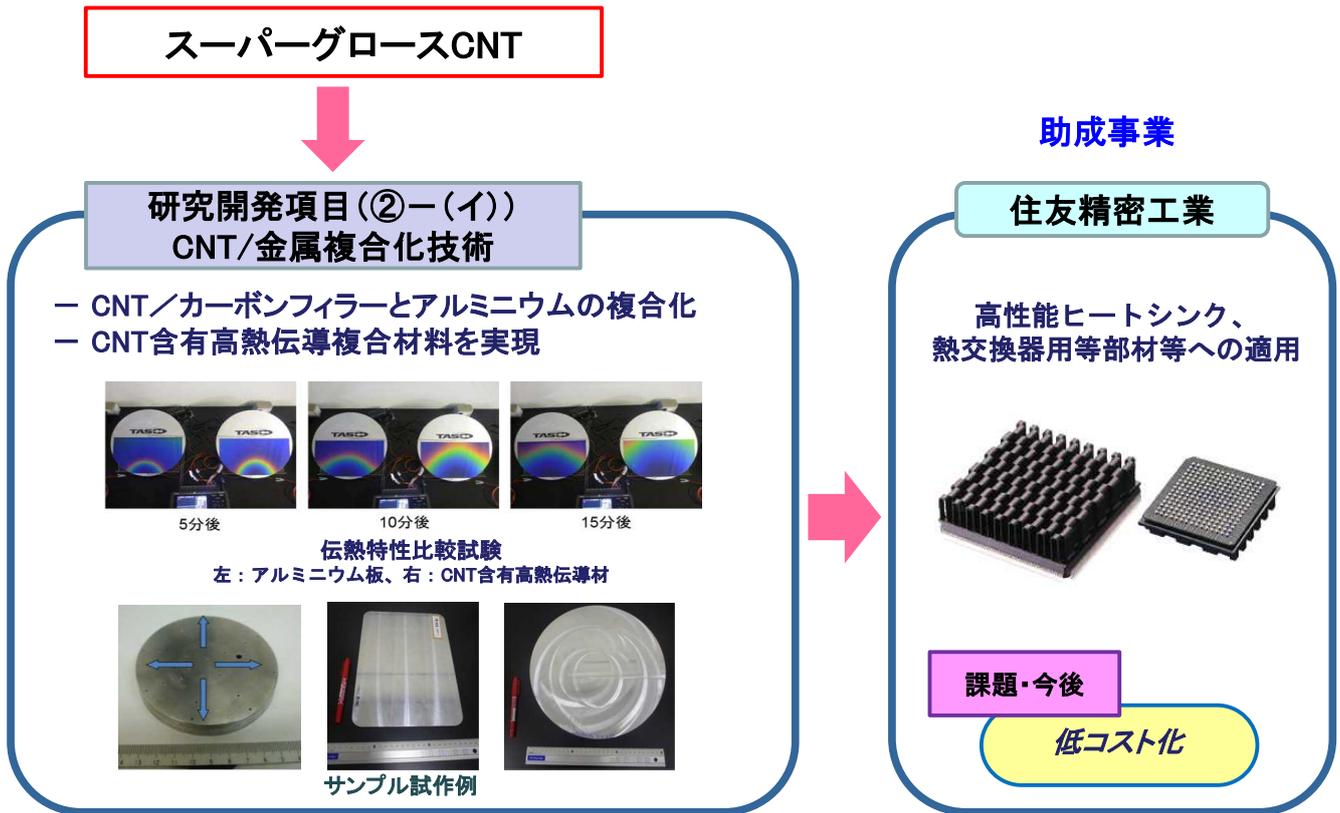
▲ 新規助成事業の開拓
▲ 助成事業や組合員のユーザ開拓等
▲ 分散液はプロセス、用途の選択肢が多いため

→ 今後の事業に発展
→ 事業展開が見込めない領域の明確化

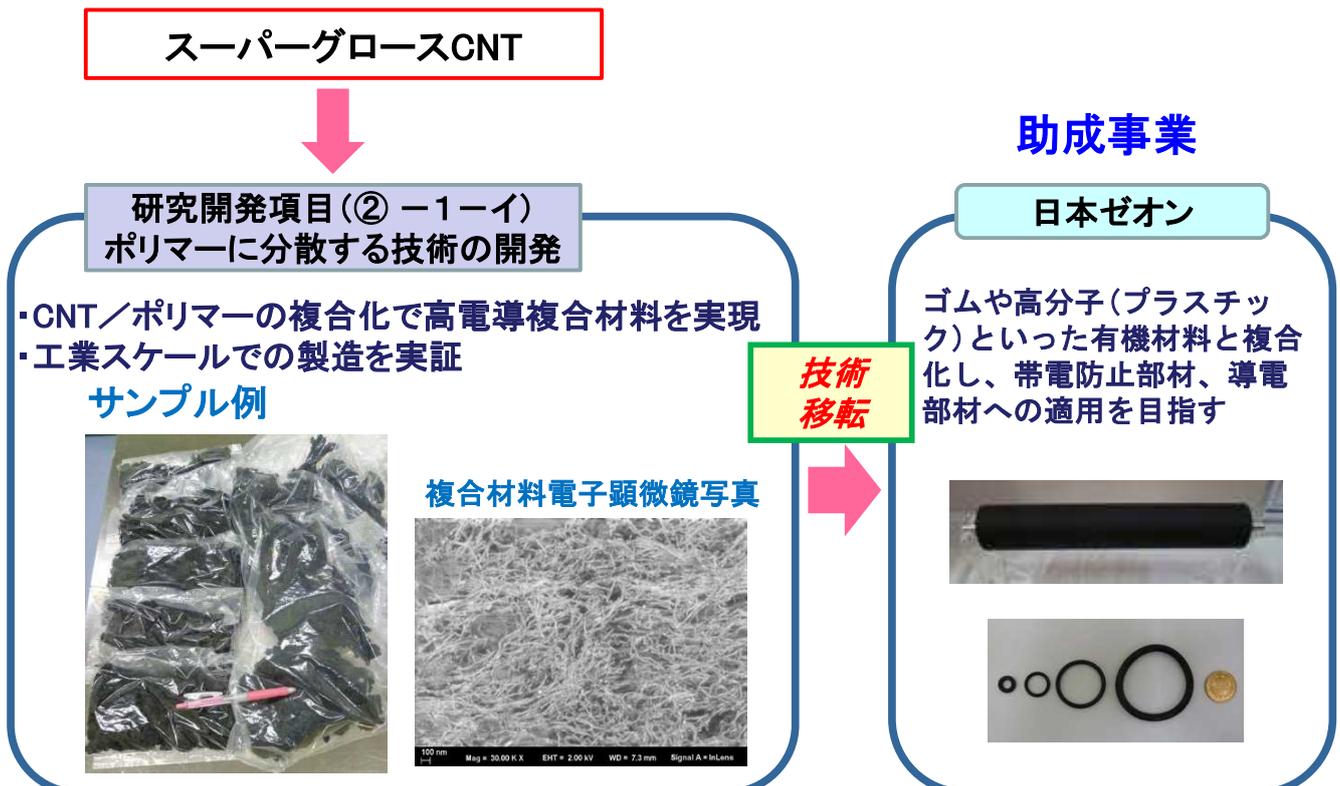
委託事業から展開した助成事業

助成事業実施企業	開始年度	委託研究項目	展開された助成事業 研究開発項目	助成事業の内容
住友精密工業株式会社	H24~	②-3-2	①-1 「高熱伝導率単層CNT複合材料の応用研究開発」	高熱伝導率単層CNT複合金属材料を製品適用するための応用技術開発
日本ゼオン株式会社	H24~	②-3-2	①-2 「導電性高分子複合材料の開発」	導電ロール向け導電ゴムの開発
東海ゴム工業株式会社	H24~	②-3-1 ②-3-2	①-2 「導電性高分子複合材料の開発」	柔軟な電極の開発
東レ株式会社	H24~	②-3-1 ②-3-2	①-2 「導電性高分子複合材料の開発」	航空機向けCFRP構造材の開発
アルプス電気株式会社	H24~	②-3-1 ②-3-2	①-2 「導電性高分子複合材料の開発」	高分子アクチュエーターの開発
日本ゼオン株式会社	H24~	②-3-2	①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」	色素増感太陽電池電極材料の透明電極の開発
富士化学株式会社	H24~	②-3-1	①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」	シリカ分散剤を用いて単層CNTを液中に均一に分散させる技術
東レ株式会社	H24~	②-3-1	①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」	透明導電膜の開発のために、eDIPS法並びに炭酸ガスレーザー蒸発法により製造された単層CNTの分散および膜形成技術
日信工業株式会社	H26~	②-3-1	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」	界面化学制御技術を導入した高温、高耐圧性複合材料の開発
日本ゼオン株式会社	H26~	②-3-2	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」	高熱伝導高分子複合材料の開発
日本電気株式会社	H26~	②-3-1	①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」	半導体型CNTの分離技術において、純度向上の阻害要因として支配的な金属触媒の除去技術開発
東レ株式会社	H26~	②-3-1	①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」	半導体型CNTの分離技術において、利用できる半導体型CNTを増やす技術を開発
帝人株式会社	H26~	②-3-1	①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」	eDIPS法CNTを用いたナノ炭素材料軽量導線の開発
株式会社名城ナノカーボン	H27~	②-3-1	①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」	排気リサイクルシステムを組み込んだeDIPS法CNT連続合成技術の開発
日本ゼオン株式会社	H27~	②-3-1	①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」	SGCNT合成の高効率化技術の開発

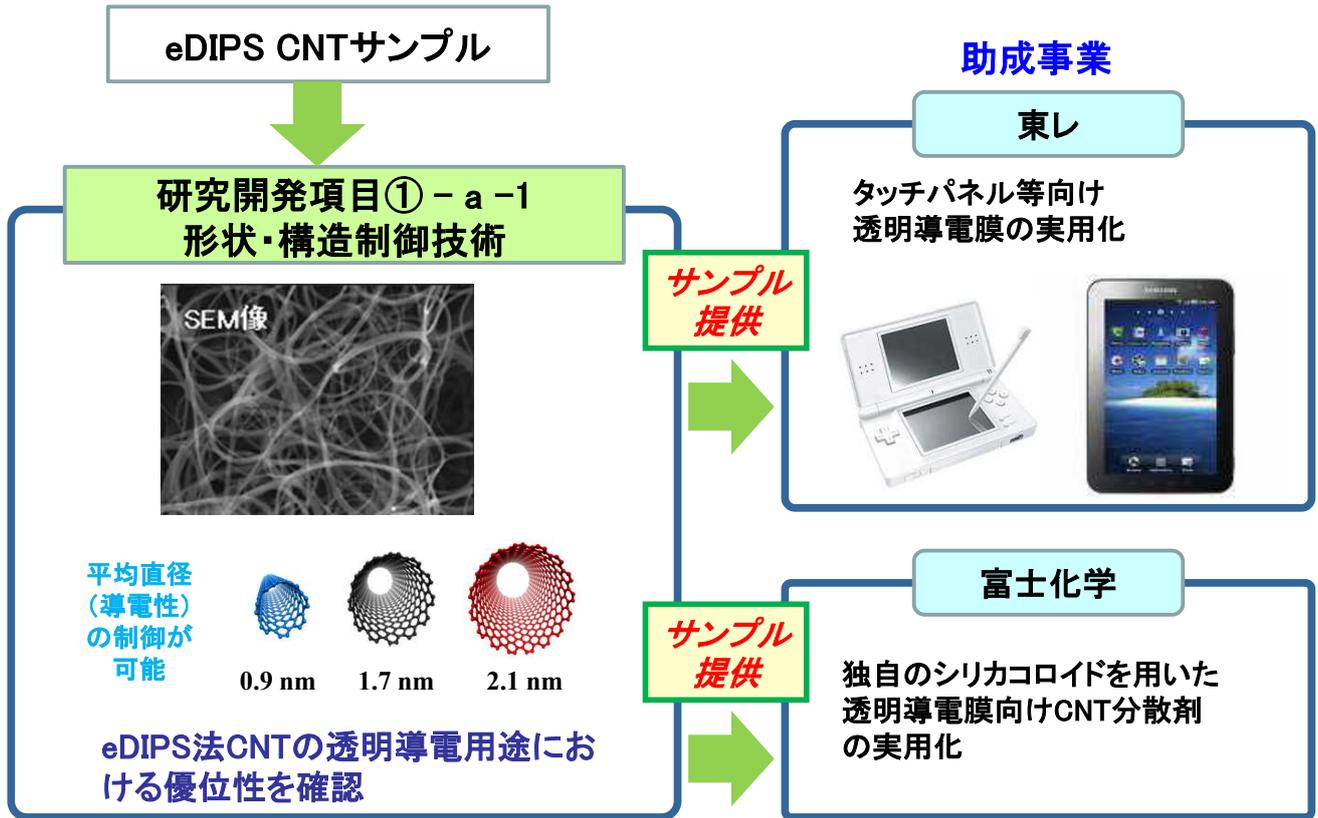
委託の成果から助成事業へ展開事例(1)



委託の成果から助成事業へ展開事例(2)

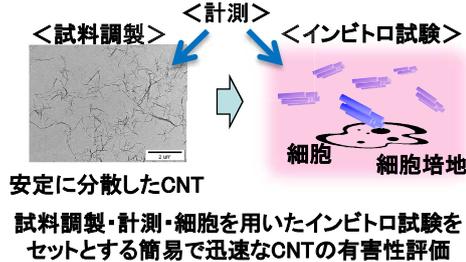


委託の成果から助成事業へ展開事例(3)



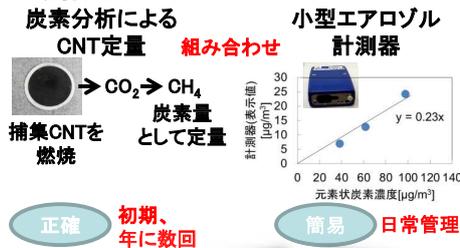
ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

簡易で迅速な有害性評価手法の開発



安全性試験手順書

安価で簡便な暴露評価手法の開発



作業環境計測手引き

安全性情報の提供



ケーススタディ報告書(「安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介」)



<<http://www.nanosafety.jp/>>

実用化に向けてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術開発



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



微粒子基材を用いた、低コスト大量合成技術を開発

金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術

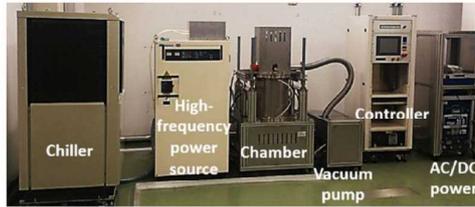
金属・半導体大量分離技術の開発 eDIPS (TASC) SWCNT



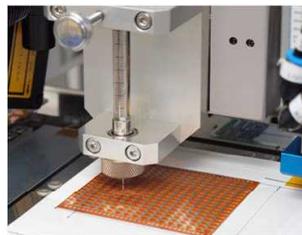
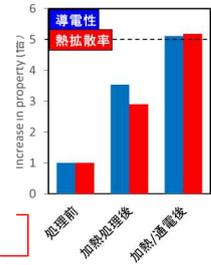
大量分離したeDIPS-SWCNT溶液

分離溶媒 8.5Lカラム

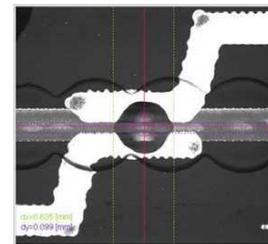
10g/日の半導体SWCNTの分離を達成



単層CNT後工程処理技術開発



プラスチックフィルム上印刷形成技術

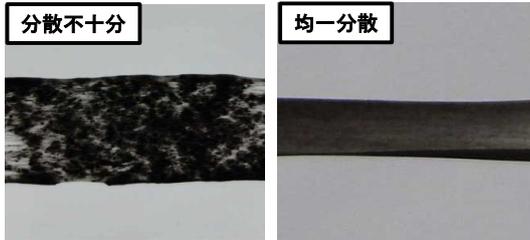


印刷CNTトランジスタ

スーパーグロース単層CNT樹脂・ゴム複合材料技術の開発

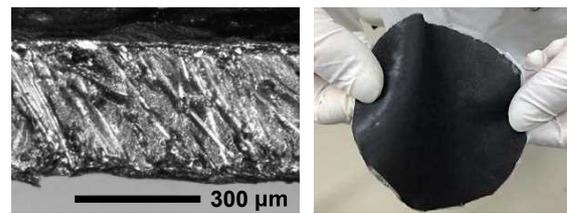
スーパーグロース単層CNT樹脂・ゴム複合材料技術の開発

複合化中のCNT凝集を抑え、均一分散を達成



A4サイズでの材料作成に成功

熱界面材料(TIM)の開発



材料の断面 Shahil, K. M. F. *Nano Lett.* 2012, 12, 861-867

- 高熱伝導性(目標値 20 W/mK)
- フィラー含有量を減らすことで、柔らかく強度を持つ。



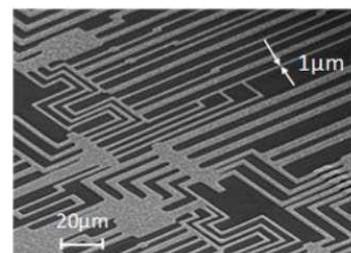
高導電性&超高電流容量CNT材料

銅と同等の電気抵抗で100倍の電流容量



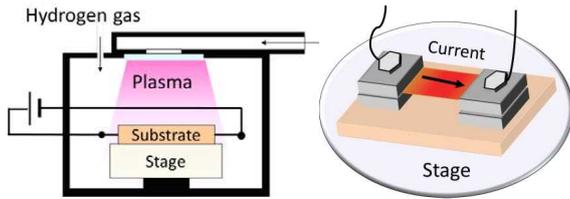
注:マイクロスケール材料での計測値

CNT銅の微細配線加工技術の開発

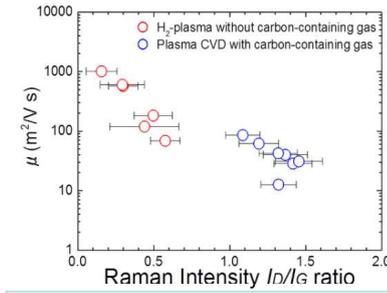


微細加工した単層CNT銅複合材料

フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発:



銅箔の通電加熱+極低炭素源濃度プラズマCVDで結晶品質の課題をブレイクスルーし、高速スループット合成を確立



PJ開始時(青丸)移動度は最大100cm²/Vs.
PJ実施(赤丸)により1000cm²/Vs以上を達成



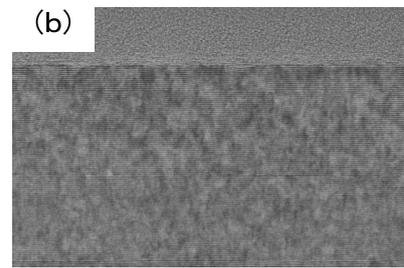
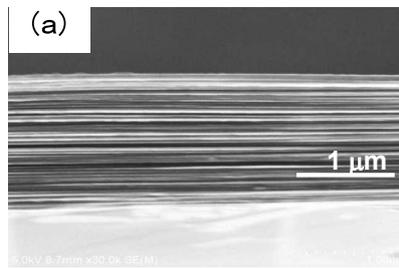
A4サイズのグラフェン透明導電フィルム(PET基材)
透過率92%シート抵抗500Ω以下

高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発

3種類の厚さ(2.1 μm, 1.4 μm, 0.9 μm)の多層グラフェンを作製し、高品質化の取り組みによって、電気伝導度: 25000S/cm、熱伝導度: 膜面方向2000W/mK、膜厚方向5~7W/mK、サイズ 2 × 2 cm²以上を達成



多層グラフェンフィルム
(厚さ: 1 μm)



多層グラフェンフィルムの (a)断面SEM, (b)断面TEM

知的財産権等の取得

出願特許: 93件 (うち国際出願: 40件)

成果の普及

誌上発表: 133件 (うち査読審査有: 103件)

学会発表: 409件

プレス発表: 10件

受賞: 3件

【代表的誌上発表】 Science, Nature Nanotechnology, Nano Letter, Advanced Material

【プレス発表】

平成23年9月7日 日経産業新聞、他計5誌

「単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発」

平成23年10月6日 日刊工業新聞他、計3誌

「チタン並の熱伝導性をもつ単層カーボンナノチューブ/炭素繊維/ゴム複合材料」

平成25年9月24日 日経産業新聞

「印刷CNTトランジスタで世界最高の動作速度を実証」

平成25年10月29日 Nanoinfo.jp、平成25年10月30日 化学工業日報、他8報

「カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成」

平成26年1月23日 日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報、鉄鋼新聞

「CNT銅の微細配線加工技術の開発とシリコン並みの低熱膨張係数」

平成26年3月4日 日経プレスリリース、平成26年3月5日 日経産業新聞、他5報

「塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発」

平成27年8月3日 日経産業新聞、化学工業日報、原子力産業新聞

「多層グラフェン製品化、ビームセンサー向け」

IV. 実用化、事業化 の見通しについて

47/51

4. 実用化、事業化の見通し (1) 成果の実用化に向けた戦略、(2) 事業化に向けた具体的取り組み、
(3) 成果の実用化見通し

プロジェクト終了後の実用化・事業化の取組み

CNT商業生産体制確立

助成事業者を初め、実用化に取り組む企業において、自社内でのCNT部材の製品化研究

- ・日本ゼオン→SGCNTの量産化検討
- ・東レ→eDIPS合成法について助成事業を通して検討
- ・CNT複合材料製造技術を実施者へ移管する
- ・サンプル供給会社から必要なスペック・量のCNT及びその複合化部材が調達出来る
- ・自社で適切にCNTの安全管理が出来る



CNT材料技術開発

- ・日本ゼオン→SGCNTの量産化検討(助成事業へ発展)
- ・富士化学、名城ナノカーボン→eDIPS合成のライセンス受け自社で製造の検討
- ・NEC→半導体金属分離技術を事業化検討(助成事業へ発展)
- ・日本ゼオン→伝熱性ゴムの事業化検討(助成事業へ発展)
- ・サンプル提供から新規助成事業へ発展(3社)
- ・サンプル提供から新規助成事業の有望なユーザに発展(7社)

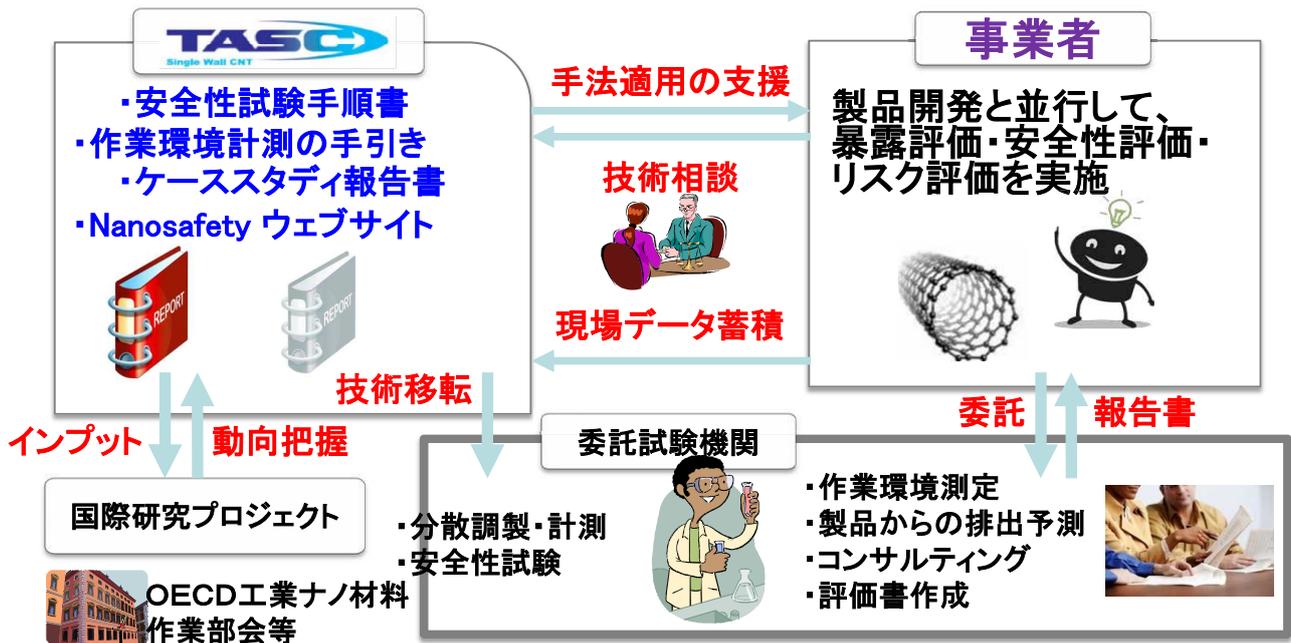
CNT安全性管理技術開発

グラフェン

- ・ケーススタディ報告書の引用数 50社
- ・多層グラフェンで(株)カネカより販売開始

48/51

プロジェクト終了後の実用化の取り組み



世界初の単層ナノチューブ商業生産2015年開始



日本ゼオン、カーボンナノチューブ製造プラントの建設を決定

印刷用ページ

2014年5月15日

日本ゼオン株式会社(社長:田中 公章)はこの度、当社徳山工場内にスーパーグロース法で得られる高品位なカーボンナノチューブ製造プラントを建設することを決定しました。

当社は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下、NEDO)プロジェクト※)を通じ、2004年に独立行政法人産業技術総合研究所(以下、産総研) 昌博士らにより見出された革新的な単層カーボンナノチューブの合成法である「スーパーグロース法」を基盤としたカーボンナノチューブの量産技術開発を進め、2011年には量産実証プラントの建設(2009年経済産業省補正予算事業)・運転・サンプル提供による技術普及を産総研と共同で進めてきました。

スーパーグロース法で得られるカーボンナノチューブは、他のカーボンナノチューブと比較して、高いアスペクト比、高純度、高比表面積といった特長を有するため、従来にはない機能や特徴を持つ新機能性材料、次世代デバイス等への応用が期待される材料です。NEDOプロジェクトを通じ、高性能キャパシタ、高機能ゴム材料、高熱伝導材料等の革新的材料、デバイスの可能性が示唆され、その需要も大きく拡大すると予想されます。

これら市場での需要に応えるべく、当社は産総研の量産実証プラントで得られた技術を活用し、スーパーグロース法で得られる高品位な単層カーボンナノチューブの工場を建設することを決定しました。投資場所は山口県周南市の既存工場(徳山工場)内で、2015年下期の量産開始を目指します。

※)「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~平成22年度)、「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」(平成22年度~平成25年度)

- ・2014年5月15日 日本ゼオンがスーパーグロース単層CNTの商業工場の建設を決定(投資規模38億。徳山工場)
- ・2015年11月竣工。下期に量産開始

プロジェクト終了後の実用化・事業化の取組み

◆ グラフェン透明導電フィルムの開発

成果①: グラフェン透明導電フィルム作製技術

実用化・事業化への開発要素

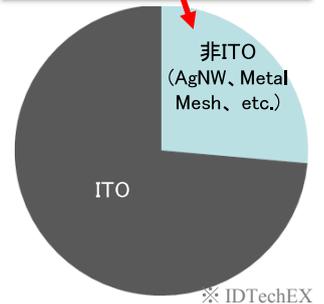
- ・量産技術開発(ロールツーロール合成など)
- ・タッチパネル用途以外でグラフェンの特徴を生かした新規市場開拓
- ・顧客へのサンプル提供開始
- ・コストの検討→事業化

成果②: グラフェン液相剥離形成技術

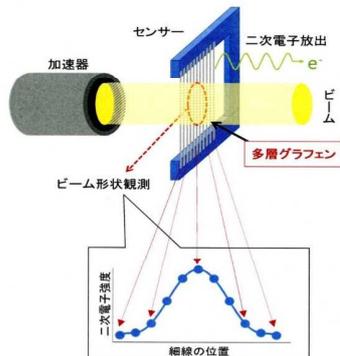
実用化・事業化への開発要素

- ・グラフェン分散液の長期安定性、製造安定性
- ・分散液塗布膜の導電性
- ・剥離グラフェンの特性を活かした用途探索
- 既存品より安価で耐薬品性に優れた導電インキ
- 既存品より導電性等に優れたカーボンインキなど

グラフェンの特徴を生かした新規市場の開拓が重要



◆ 多層グラフェンによる加速器ビームセンサー((株)カネカが2015年8月に販売開始)



多層グラフェンのビームセンサーへの応用イメージ



試作したビームセンサー(直角リボンターゲット、写真提供KEK)

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」

発表者:SPL 本田一匡
(TASC[産業技術総合研究所、東レ株式会社]、
産業医科大学、岡山大学、大阪大学)

1/35

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

成果目標とサブテーマの構成

目標

CNT等のナノ材料の製品開発と**並行して**安全性や
暴露量を把握できる簡便迅速な評価技術の開発と
自主安全管理の支援

2.1.1.1 簡易で迅速な有害
性評価手法の開発
安全性試験手順書

TASC(産総研)
産業医科大学

2.1.1.2 安価で簡便な暴露評
価手法の開発
作業環境計測の手引き

TASC(産総研)
大阪大学
岡山大学

2.1.1.3 国際動向の把握と
国際標準化への取り組み

TASC(産総研)

2.1.2 自主安全管理のための
安全性情報の提供と技術普及活動
ケーススタディ報告書

TASC(産総研、東レ)

2/35

研究開発項目

	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
評価技術	2.1.1.1 : 簡易で迅速な有害性評価手法の開発(a) 2.1.1.2 : 安価で簡便な暴露評価手法の開発(b)
動向調査 国際展開	2.1.1.3 : 国際動向の把握と自主安全評価技術の適用(c)
技術普及	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(d)

(a)～(d)は、基本計画中の最終目標②-1-1(1)及び(2)における項目立て

最終目標に対する達成度

テーマ	最終目標	進捗状況	達成度
2.1.1.1	a. 動物実験に依存しない有害性評価手法(簡易手法)を開発した上で、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	<ul style="list-style-type: none"> 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 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 	○
2.1.1.2	b. CNT等ナノ材料の実環境(製造から廃棄まで)におけるばく露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立する	<ul style="list-style-type: none"> 簡便な飛散CNTの計測法を開発し、現場調査でその有用性を実証した 簡便なCNT飛散性評価手法を開発し、評価を実施した 計測法と評価事例をとりまとめた作業環境計測の手引きを公開した 	○
2.1.1.3	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	<ul style="list-style-type: none"> a. 及びb. で示すように、有害性評価手法とばく露評価手法を確立した ISO/TC229の新規プロジェクトの提案や、OECDの各種ガイドラインや文書に研究成果をインプットした 	○

最終目標に対する達成度

テーマ	最終目標	進捗状況	達成度
2.1.2	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性管理に関する事例(ケーススタディ)報告書を作成する	<ul style="list-style-type: none"> ・スーパーグロス単層CNT及びeDIPS単層CNTをモデル化合物として、安全データシート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 ・スーパーグロス単層CNT版は、事業者の工場立地に係る自治体の環境審議会に参考資料として提出され、認可に貢献した 	◎

事業者のCNT実用化を支援：一部最終目標を大幅達成

◎：大幅達成、○：達成、△：達成見込み、×：未達

5/35

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

CNT等ナノ材料の持つ特徴

- 多様性： 分子式が同じでも異なる特性を持つ
- 新規性： 技術革新が早く、法規制を待つと国際競争に敗れる
- 社会の変化：「分からないものはとりあえず危険とみなす」という時代
- 風評被害：「ナノ(CNT)だから危険」という風評が起きる
- 差別化： 安全性を示すことで製品の差別化を狙う事業者の出現

→ ①法規制ができるまでのつなぎとして

②法規制が補足し切れない細かな特性変化へ対応するため

事業者自らが安全性を確保していることをエビデンス付きで関係者に示す必要がある

= 自主安全管理技術の必要性

備えるべき要件：簡易、迅速、安価

研究開発のターゲット

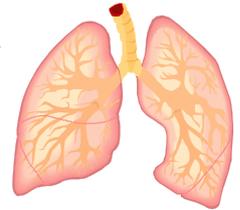
対象: 製造加工現場の作業者

CNT等ナノ材料のライフサイクルにおいて、最も高暴露の状況が想定されること



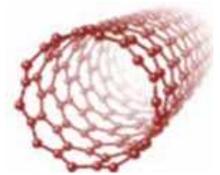
経路: 吸入(肺への影響)

吸入に伴う呼吸器への影響は今までに様々な粒子や繊維で見られており、特に懸念されていること



材料: 単層CNT(CNT全般)

多様な用途への応用が期待される材料であり、日本がリードする材料であること



7/35

簡易で迅速な有害性評価手法の開発

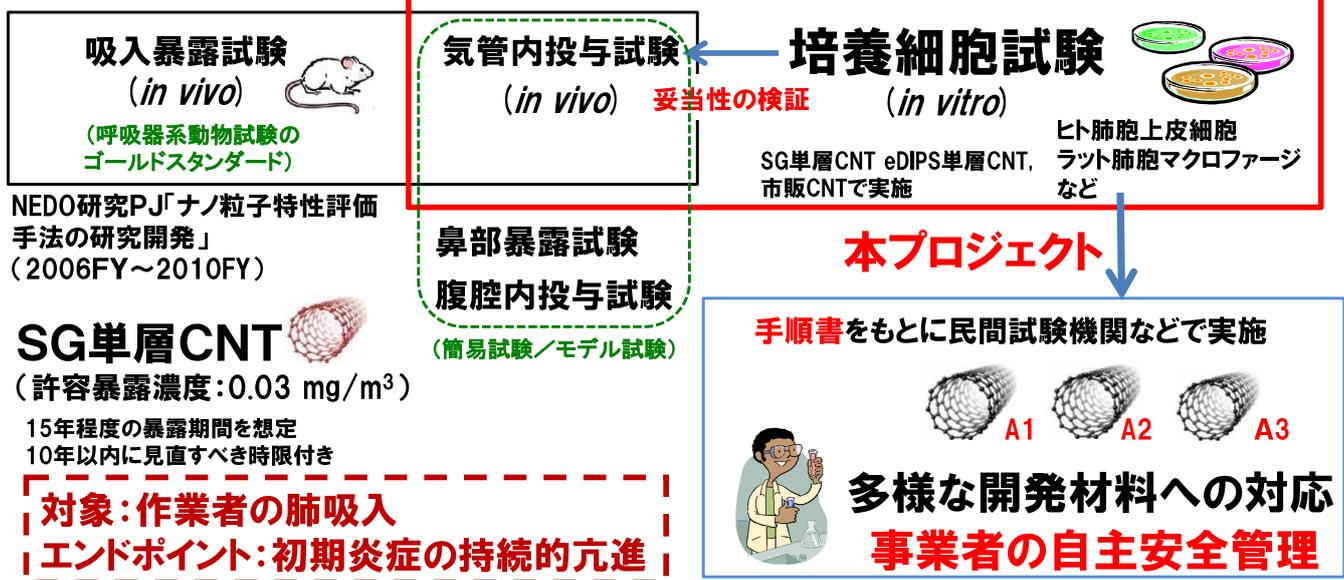
(産業医科大学、産業技術総合研究所)

簡易で迅速な有害性評価手法の開発

■有害性評価における細胞(*in vitro*)試験の位置付け

詳細・長期・高額

簡易・迅速



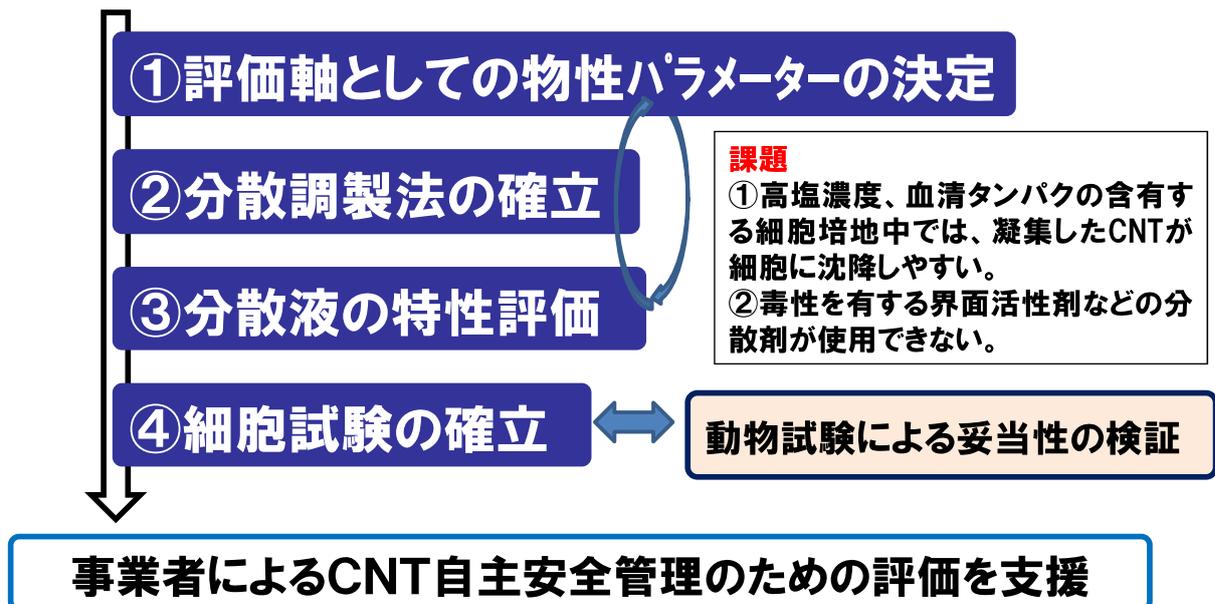
何故、培養細胞試験を利用するか？

- ・動物試験より迅速に結果が得られる→開発材料のスクリーニング
- ・動物愛護の潮流 (EUでは化粧品の安全性試験に動物利用を完全禁止)
- ・OECD工業ナノ材料部会でも培養細胞試験の可能性を検討中

9/35

簡易で迅速な有害性評価手法の開発

研究内容

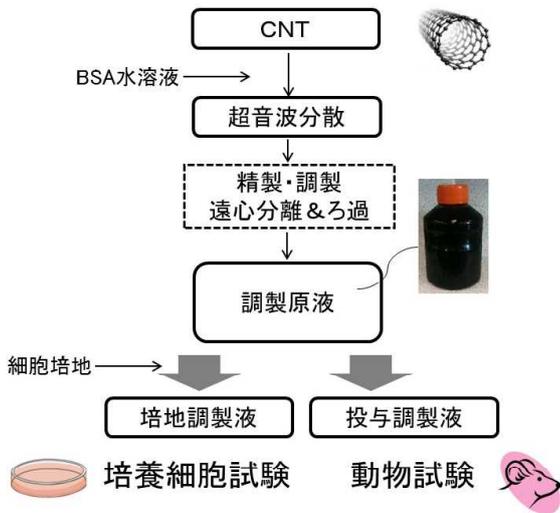


目標: 迅速簡便なCNT分散調製技術を開発し、最低限必要な試験項目や試験系を設定した簡易な培養細胞試験を確立

10/35

研究成果 分散調製法の確立

■分散調製手法の開発



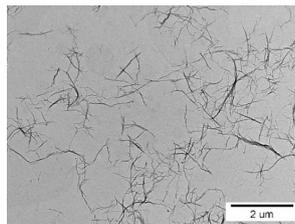
■特性の異なるCNTを調製

超音波照射時間と遠心分離の条件を変えることで、調製原液中での単層CNTの長さや凝集サイズが変化する。条件を精緻に制御することで物理化学特性の再現性が高い調製ができる。

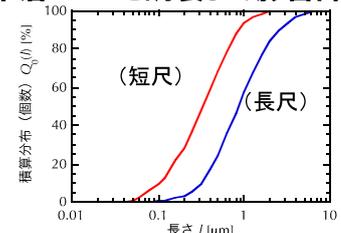
(遠藤ら, 粉体工学会誌, 2012)

【実施例】

特性の異なる2種類のSG単層CNTを調製して影響評価



安定に分散した単層CNT



長さの異なるSG単層CNT懸濁液の調製

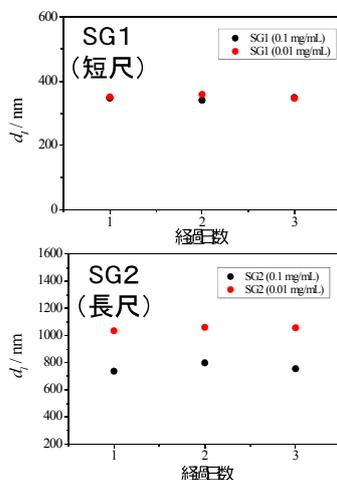
高い再現性を持つ簡易で迅速なCNT分散調製方法を開発
(最終目標達成)

研究成果 分散液の特性評価

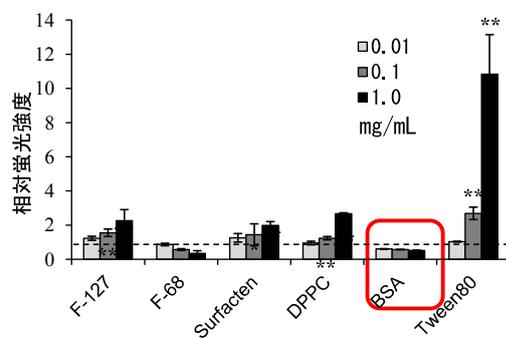
細胞試験のための分散液が満たすべき条件を3つに設定:

- ①培地中での分散安定性、②分散剤の細胞無影響、③培地中栄養成分の非枯渇

■動的光散乱(DLS)等により、形状が異なるSG単層CNTの分散安定性を確認



■開発した分散調製方法で用いたBSAが、細胞への影響(酸化ストレスの誘導)が少ないことを確認



DCFH-DA法による肺胞上皮細胞(A549)の相対的なROS生成(24時間、無処理区を1とする)* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

(Horie, et al., Toxicol Mech Methods. 2013)

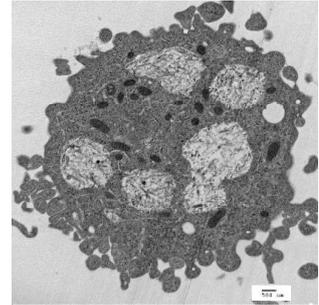
分散液の特性評価として、具体的な試験項目や評価方法を決定

研究成果 細胞試験の確立

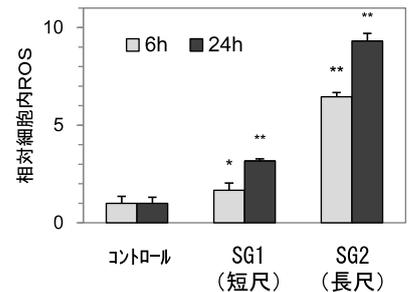


開発した分散調製方法を使い、各種CNTの細胞試験を実施
 使用細胞：ヒト肺胞上皮細胞(A549)、ラット肺胞マクロファージ(NR8383)、ヒト単球由来細胞(THP-1)など

- (1)各種CNT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
- (2)各種CNTは、強い生存影響を及ぼさない
- (3)酸化ストレス応答やサイトカイン産生などの細胞影響は、分散安定性や長さなどの物理的性状に依存
- (4)動物試験による検証により、肺胞マクロファージを用いた細胞試験は、動物試験での投与後初期の肺影響評価に有用



NR8383に取り込まれたSG単層CNT



SG単層CNTによるNR8383細胞の酸化ストレス応答(無処理コントロール群の値を1とする)

(Fujita et al., Inhal Toxicol. 2015)

最低限必要な試験項目や試験系を設定した簡易で迅速な細胞試験を確立(最終目標達成)

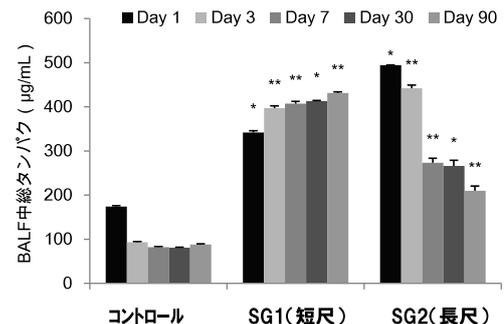
研究成果 動物試験による有害性影響評価



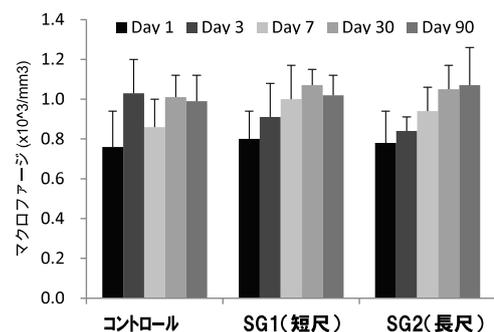
二次物性の異なるSG単層CNT等を被験材料として、気管内投与試験(投与後90日目まで)を実施。

- (1)長尺SG単層CNTは、短尺に比べ投与後初期の影響が大きい。
- (2)炎症に関するいくつかの遺伝子発現は、肺胞マクロファージ(細胞試験)の結果と傾向が一致。両試験をつなぐバイオマーカーとして有用。
- (3)気管内投与を活用し、胸腔洗浄液の生化学分析等により、胸腔での影響を解析。SG単層CNTでは、影響は小さい。

動物試験での肺組織での有害性影響は、細胞試験での生体反応の一部と対応。細胞試験の妥当性を検証できた。



SG単層CNTラット気管内投与後のBALF中の総タンパク (Fujita et al., Inhal Toxicol. 2015)



SG単層CNTラット気管内投与後の胸腔洗浄液中のマクロファージ

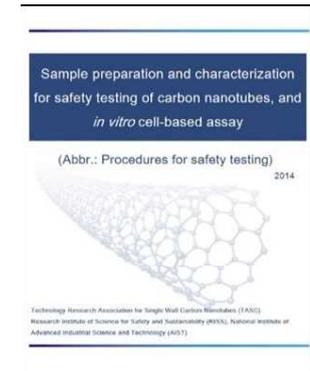
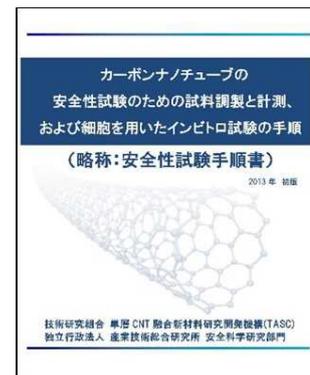
研究成果 事業者の自主安全管理の支援

■事業者が、取り扱うCNTの安全性や作業環境の評価・管理を自主的に行う際に参照できる「**安全性試験手順書**」を無償で公開(2013.10)

- __事業者が利用しやすいように、TASC開発品の単層CNTをケーススタディーとして具体的な実施例を付属
- __英語版により、国際機関への技術情報提供に活用
- __HPで公開(配布数+ダウンロード数>1,500)
- __プレスリリース(2013.10)、報道(化学工業日報等)
- __経産省HPで紹介
- __関係団体への説明会、学会や展示会で発表、技術相談

■国際機関との連携:OECDの国際試験所間比較PJにSG単層CNT分散液を提供

「**安全性試験手順書**」を公開し、事業者の自主安全管理を支援(最終目標達成)



研究成果 動物試験による有害性影響評価

(平成26年度分)



■開発した調製方法により分散した**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。投与後7日目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。

半導体型単層CNT試料 金属型単層CNT試料



- (1) 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、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る。
- (3) 半導体型および金属型単層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さない。



本研究の手法や結果を参考に、投与後、中長期における影響評価が必要と考える。

CNT応用材料をケーススタディとした動物試験を実施

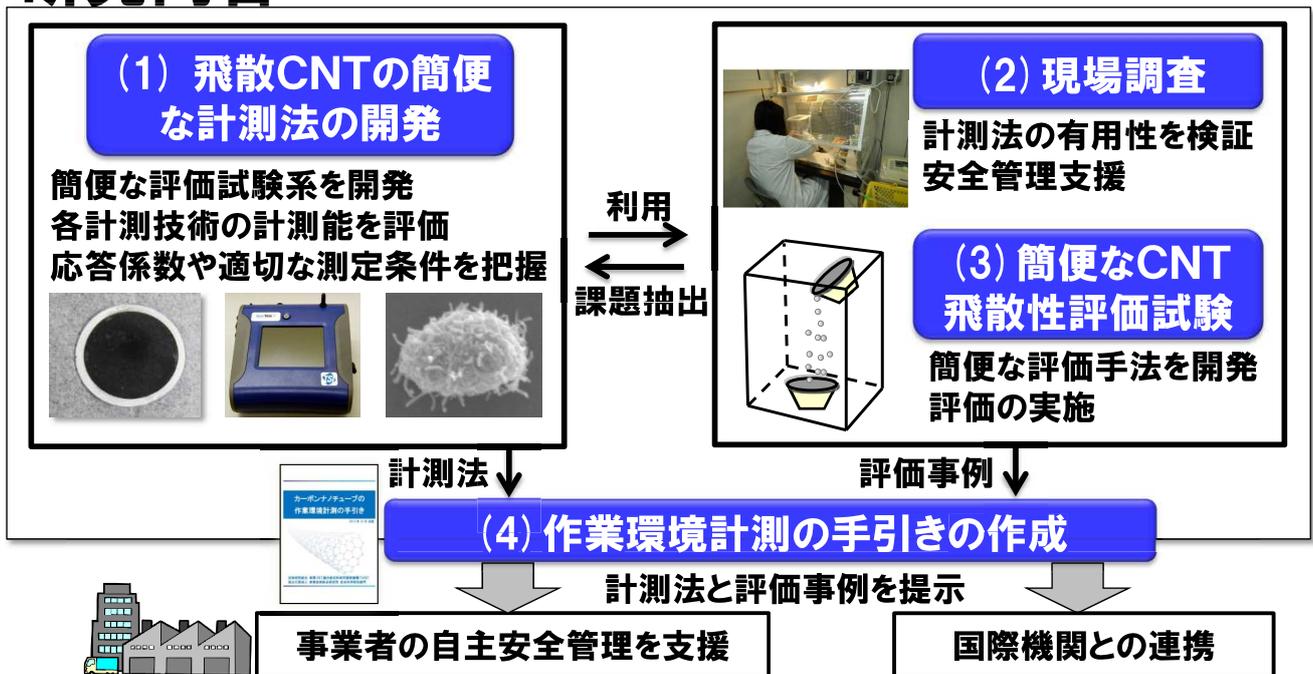
安価で簡便な暴露評価手法の開発

(産業技術総合研究所、岡山大、大阪大)

17/35

安価で簡便な暴露評価手法の開発

研究内容

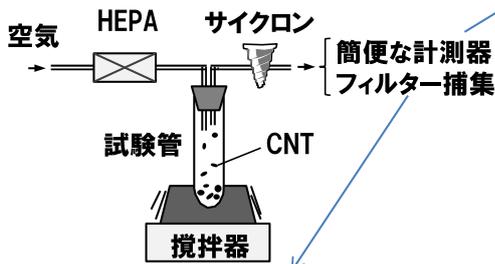


目標: CNT等ナノ材料の実環境(製造から廃棄まで)における暴露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立。CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全性評価手法を確立。

18/35

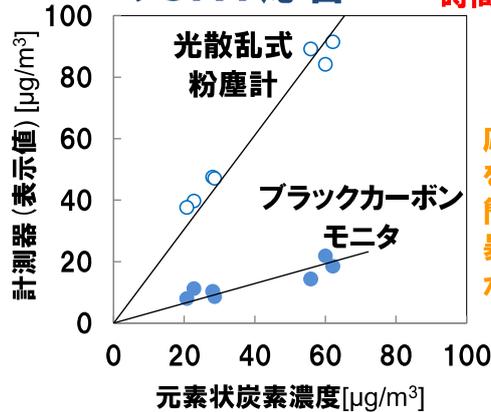
研究成果 (1) 飛散CNTの簡便な計測法の開発

① 計測法の簡便な評価試験系を開発



③ 小型・簡便な装置のCNT応答

CNTの種類による違い
凝集状態による違い
時間変化

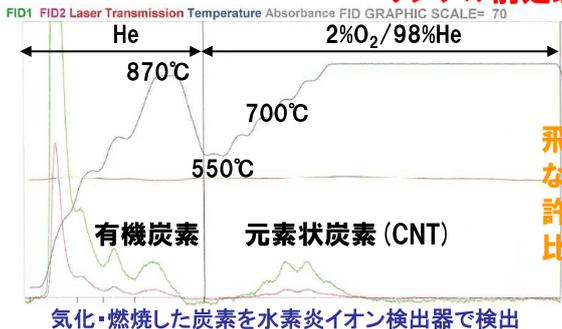


簡易

応答係数(図の傾き)を得ることで簡便な計測器での暴露の日常管理が可能に!

② 炭素分析によるCNT定量

最適な測定条件
粒子捕集条件
サンプル前処理



正確

飛散CNTの正確な定量により許容濃度との比較が可能に!

- ・簡便な評価試験系を開発
- ・各計測技術の計測能を評価
- ・各CNTに対する応答係数や適切な測定条件を把握

その他に、④電子顕微鏡観察のための粒子捕集技術
⑤バックグラウンド粒子の除去技術

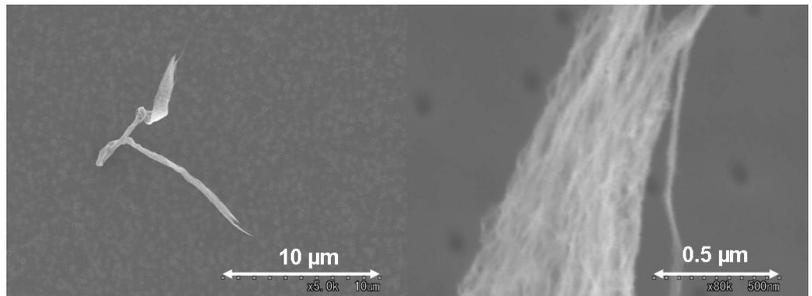
(Hashimoto et al., J Nanopart Res. 2013; Ogura et al., Aerosol Sci Tech. 2014) 19/35

研究成果 (2) 現場調査

- ・ SG単層CNT量産実証プラント 基板回収、剥離、袋詰め
 - ・ SG単層CNT取扱施設 小分け、秤量、分散液のホモジナイズ
 - ・ 金属CNT半導体CNT取扱施設 バッキーペーパーの切断、秤量、分散液のホモジナイズ
 - ・ 多層CNT製造施設 基板回収、剥離、分散液のホモジナイズ
- すべてのプロセスにおいてCNTは許容濃度 (30 μg/m³) 未滿



計測器によるモニタリング及びフィルターへの粒子捕集の様子



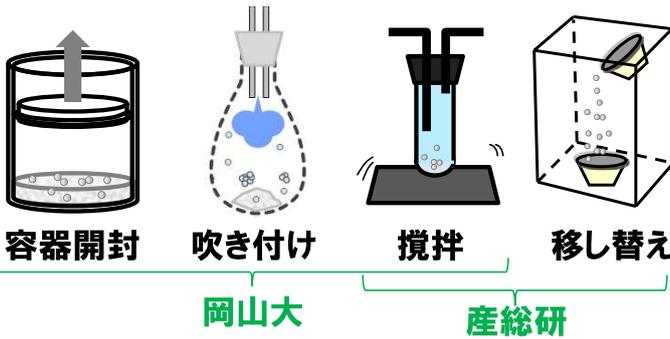
飛散CNTのSEM観察写真 (CNTの剥離・袋詰めプロセス、囲いの内側)

CNTを取り扱う作業現場で作業環境計測を実施し、計測事例を得ると共に、計測法の有用性を実証。現場の安全管理を支援。

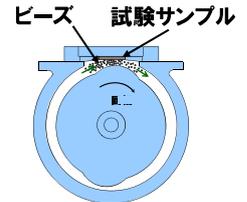
研究成果 (3) 簡便なCNT飛散性評価試験

CNT等粉体の飛散性評価

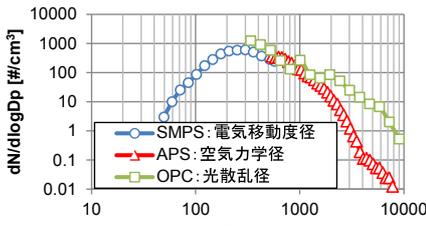
CNT複合材料の加工や使用時の飛散粒子の評価



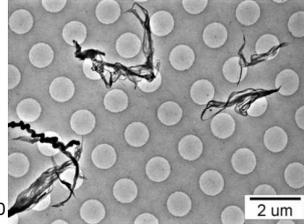
切削
産総研



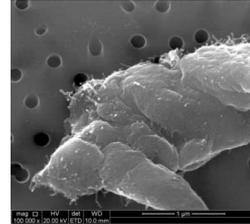
摩耗
大阪大



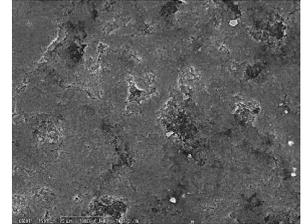
飛散CNTの個数濃度粒径分布



飛散CNTの形態



切削での飛散粒子



磨耗面

CNT粉体および複合材料からの簡便なCNT飛散性評価手法を開発。飛散CNTの濃度、サイズ、形態などのデータを取得。

(Hashimoto et al., J Nanopart Res. 2013; Ogura et al., J Phys: Conf Ser. 2013b; Jiang et al., J Occup Environ Hyg. 2014; Ogura et al., J Phys: Conf Ser 2015)

21/35

研究成果 (4) CNTの作業環境計測の手引き

■CNTを取り扱う事業者等が作業環境計測を行う際に参照できる「作業環境計測の手引き」を無償で公開(2013.10)。

__事業者が利用しやすいように、計測技術の解説に加えて、評価事例を提示。

__英語版により、国際機関への技術情報提供に活用。

__HPで公開(配布数+ダウンロード数>1,400)

__プレスリリース(2013.10)、報道(化学工業日報等)

__経産省HPで紹介

__関係団体への説明会

__学会や展示会で発表

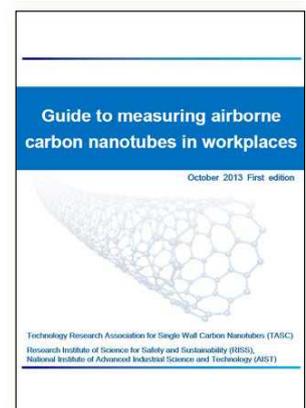
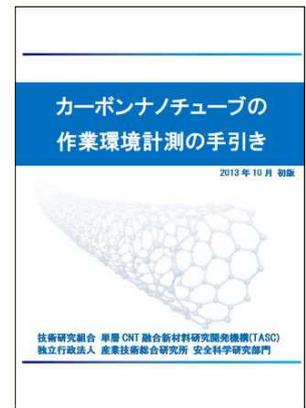
__技術相談(14件)

__国内活用実績(現場計測16件、計測器11件)(ヒヤリングより)

■国際機関との連携

__OECD SG8関係者への配布

__国際計測ハーモナイゼーション戦略ミーティングで紹介



「CNTの作業環境計測の手引き」を公開し、事業者の自主安全管理を支援(最終目標達成)。

国際動向の把握と 自主安全評価技術の適用 (産業技術総合研究所)

国際動向の把握と自主安全評価技術の適用

- 取組成果**
- ・Nanosafetyウェブサイトを開設し、CNT等ナノ材料に関する、欧米の法規制動向や国際機関での規格策定動向を提供
 - ・諸外国や国際機関における信頼できる情報を、正確な和訳も含めて、ウェブサイトへ蓄積していくことで、事業者や行政の意思決定を支援

URL → <http://www.nanosafety.jp>

新着情報 → 2015年6月 国内カーボンナノチューブの法規制措置についての展望

記事内容 → 6月23日に厚生労働省で開催された、「平成27年度化学物質のリスク評価検討会（有害性評価小検討会）」において、高アスペクト比の針状（アスベスト様）複層カーボンナノチューブ（MWNT-7）を対象に日本バイオアッセイ研究センターが実施したラットによる2年間吸入暴露試験及び遺伝毒性試験の結果等が検討され、発がん性及び遺伝毒性ありと結論付けられたことを速報した。労働安全衛生法第28条第3項では「がんその他の重度の健康障害を労働者に生ずるおそれのあるもの」については、厚生労働大臣が「当該化学物質による労働者の健康障害を防止するための指針」を公表することが定められている。この指針は発がん性物質の場合、「がん原性指針」と呼ばれている。また、今後「平成27年度化学物質のリスク評価検討会」によるリスク評価の対象とすべきとも結論された。

国や機関別 → 発がん性のリスク評価においては通常、2種類の基準値が設定される。

- 一次評価値：リスクが十分に低いか否かについて（発がん性評価に適用）
- 二次評価値：健康障害防止措置の規制等が必要か否かの指標

リスク評価の手法（H26年改訂版）によると、発がん性を考慮して評価を行うことが必要な物質の場合、一次評価は（ア）閾値がないとみなされる場合と（イ）閾値があるとみなされる場合に分けて実施される。これは通常、遺伝毒性試験の結果で判断される。一般的には、遺伝毒性ありの場合に（ア）となり、遺伝毒性なしの場合に（イ）となる。しかし、遺伝毒性については近年、直接的な遺伝毒性と間接的な遺伝毒性を区別し、後者については（イ）とみなされる場合がある。例えば、MWNT-7と同じく、IARC（国際がん研究機関）の分類で2Bに属する酸化チタン（ナノ粒子）の場合、「但し、TiO₂のように難溶解性の粒子における遺伝毒性は、核に対する直接作用よりは、フリーラジカルが引き起す間接的（2次）遺伝毒性が関与する。」と判断され、（イ）閾値ありでの評価が行われた。同じく難溶解性であるカーボンナノチューブも同様の判断となる可能性は十分にある。

速報はTwitterで発信 → Nanosafety 2 DAYS AGO
第3章は、VSSA（種群比表面積）の計測法、ナノマテリアルでないことの証明法、義の中に明示的に含むべき個別マテリアルの名称、など。

国際動向の把握と自主安全評価技術の適用

取組成果

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

■日本が提案・主導したISO技術仕様書ISO/TS 19337の制定

"Characteristics of working suspensions of nano-objects for in vitro assays to evaluate inherent nano-object toxicity"

ナノ材料固有の毒性を評価するインビトロ試験(細胞試験)のための分散液に関する**世界初の国際標準化文書**

→ ナノ材料の有害性評価の適正化に寄与するものと期待

評価項目として、エンドキシン、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

本PJの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提案

・ISO/TC229/WG3に新規作業項目として提案し、2013年10月14日付けで承認され、WG3/PG20として作業。2015年8月24日を期限とする投票で発行が了承された。

研究成果に基づくISO技術仕様書の制定(最終目標を大幅達成)

25/35

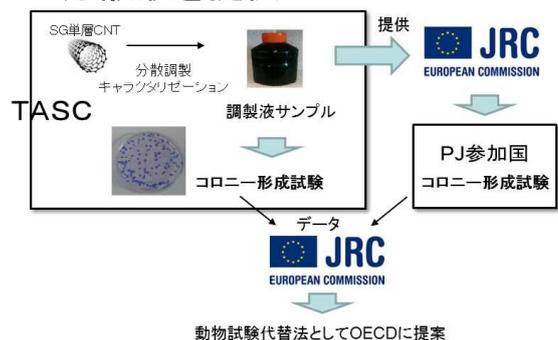
国際動向の把握と自主安全評価技術の適用

取組成果

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

■OECDの国際試験所間比較PJにSG単層CNT分散液を提供

OECD工業ナノ材料作業部会のPJとして、欧州委員会JRC(PJ幹事)・仏・伊・日・韓・ポーランド・南ア・スイスの計12試験所が参加して、ナノ材料の金・銀・シリカ・酸化亜鉛・**単層CNT**を対象に、細胞毒性試験の一種であるコロニー形成能(CFE)試験の国際試験所間比較を実施



本PJの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の成果を適用し、2か月間の分散安定性を保証したSG単層CNT分散液を共通供試サンプルとしてJRCを通じて提供

PJ報告書は、2015年2月のWPMN会合に提出され、
2015年3月にJRCのウェブサイトから一般公開された

<https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/interlaboratory-comparison-study-colony-forming-efficiency-assay-assessing-cytotoxicity>

開発した分散調製方法の**国際優位性**をOECDプロジェクトで示すことができた(最終目標達成)

26/35

■ OECD国際試験所間比較PJ報告書(2014)



JRC SCIENCE AND POLICY REPORTS

Interlaboratory comparison study of the Colony Forming Efficiency assay for assessing cytotoxicity of nanomaterials

4.4 swCNTs (code F)

NPs code F were obtained from the Technology Research Association for swCNTs (Japan) and supplied for this project by AIST (Japan). The synthesis and physicochemical characterisation was performed at AIST and is described in detail in Fujita et al. (2013).

Impurity-free NPs code F were synthesised by water-assisted chemical vapour deposition (CVD). A highly efficient synthesis of NPs code F with high purity was enabled by adding a small and controlled level of water to the growth ambient (Hata et al., 2004). This high efficiency resulted in a massive growth of vertically aligned swCNT (forest) from the catalyst surface. swCNT forests possess high-purity carbon, alignment and near-ideal specific surface area, and they can be patterned into arbitrary structures for applications ranging from supercapacitors to stretchable electronics.

NPs code F stock suspension was prepared in a 10 mg/mL BSA solution using an ultrasonic homogenizer for 30 min. After ultrasonic treatment, the dispersion was centrifuged at 3000 x g at 15° C for 15 min. The supernatant was filtered using a cell strainer with a 70 mm nylon mesh (Becton Dickinson & Company) and centrifuged at 22.000 x g at 10° C for 10 min. The precipitates were re-dispersed in a 10 mg/mL BSA solution using an ultrasonic bath operating for 5 min (Branson Ultrasonics Corp.). The mixtures were filtered using a cell strainer with a 100 mm nylon mesh (Becton Dickinson & Company).

Authors

Jessica Ponti, Agnieszka Kinsner-Ovaskainen, Hedvig Norlén, Sandrine Altmeyer, Cristina Andreoli, Alessia Bogni, Sylvie Chevillard, Isabella De Angelis, Seung-Tae Chung, Igchun Eom, Katsuhide Fujita, Douglas Gilliland, Maria Giuseppa Grollino, Mary Gulumian, Cordula Hirsch, Kayo Ichiraku, Takuya Igarashi, Jayoung Jeong, Eunhye Jo, Dang-Young Kim, Jean-Pierre Kaiser, Doris Lagache, Rita La Spina, Jong Kwon Lee, Jieun Lee, Annalisa Lovera, Xenia Mäder-Althaus, Fabrice Nesslany, Isaac Ojea Jimenez, Francesca Pacchierotti, Francesca Pianella, Vincent Paget, Tae Rim Kim, Joanna Roszak, Philipp Rosenkranz, Sophie Simar, Maciej Stępnik, Melissa Vetten, Nam Woong Song, Jun-Young Yang, François Rossi

<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC92910/interlab%20comparison%20study%20of%20the%20cfe%20assay%20for%20assessing%20cytotoxicity%20of%20nms-pubsuby%20jrc92910-20150224.pdf>

© European Union 2014

28/35

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 (産業技術総合研究所、東レ株式会社)

成果目標とサブテーマの構成

目標 CNT等のナノ材料の製品開発と**並行して**安全性や暴露量を把握できる簡便迅速な評価技術の開発と自主安全管理の支援

2.1.1.1 簡易で迅速な有害性評価手法の開発
安全性試験手順書

2.1.1.2 安価で簡便な暴露評価手法の開発
作業環境計測の手引き

2.1.1.3 国際動向の把握と国際標準化への取り組み

2.1.2 自主安全管理のための安全性情報の提供と技術普及活動
ケーススタディ報告書

29/35

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

研究成果

I. 総論(概要)

1. 序論
2. 有害性
3. 暴露

概論

II. 各論(詳細説明・データ)

1. 基本的情報
2. 有害性情報
 - (1) 環境中運命
 - (2) 環境中の生物への影響
 - (3) ヒト健康への影響
 - (4) 作業環境における許容暴露濃度
3. 暴露評価情報
 - (1) 計測法
 - (2) 飛散性

評価データ

III. TASCにおける自主安全管理手法<参考>

1. 作業環境中許容暴露濃度の設定
2. リスク管理
 - (1) 作業環境におけるリスクの判定
 - (2) リスク対策と自主安全管理
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
 - (1) 排出・暴露評価の手引き
 - (2) 安全性試験総合手順書
4. 国際標準化への対応

TASC管理例



1. スーパーグロース単層CNT版
2. eDIPS単層CNT版

・2.1.1で開発した評価技術、排出・暴露量計測結果、有害性試験等の結果に加え、TASCにおける安全管理手法を紹介した“**ケーススタディ報告書**”を作成し、CNT等のサンプル提供先に配布

・第II章 2.「**有害性情報**」の(1)~(3)は、化学品の譲渡・提供の際に添付する**安全データシート(SDS)**の「有害性情報」、「環境影響情報」の詳細情報に相当、事業者がSDSを作成する際にも重要な資料となった

・スーパーグロース単層CNT版は、事業者の**工場立地に係る貢献自治体の環境審議会に参考資料として提出され、認可に貢献**

30/35

■ケーススタディ報告書の記載例

II. 各論（総論に関する詳細説明およびデータ）（中略） 9

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. 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型肺上皮細胞A549細胞株を用いた *in vitro* 毒性評価 17

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 17

(4) 作業環境における許容暴露濃度 17

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	投与方法	投与後処理	投与量 (投与媒体)	結果
ラット単回 気管内投与 ^{1,34)}	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%Tween80含有PBS懸濁液)	・肺重量増加 (0.2 mg/kg 投与群) ・BALF 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：肺胞および間質マクロファージ集積、炎症細胞浸潤 (3ヶ月まで、0.2, 2.0 mg/kg 投与群)、肺胞マクロファージ泡沫化、肺胞及び気管支肺上皮の肥厚、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)
ラット反復 気管内投与 ⁰	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, 1.0 mg/kg (1%Tween80含有PBS懸濁液)	・肺重量増加 (0.2, 1 mg/kg 投与群) ・BALF 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：肺胞マクロファージ集積、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)、肺胞マクロファージ泡沫化、肺胞及び気管支肺上皮の肥厚、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)
ラット急性性 吸入毒性試験 ^{1,35)} (OECD TG-412)	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%Tween80含有PBS懸濁液)	・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：マクロ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、肺上皮の増生、線維化、細胞線維の増生等なし (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)

事業原簿 p.3-109~3-150 に、スーパーグロース単層CNT版(第2版)を転載

成果普及実績 (2.1.1の成果を含む。一部再掲)

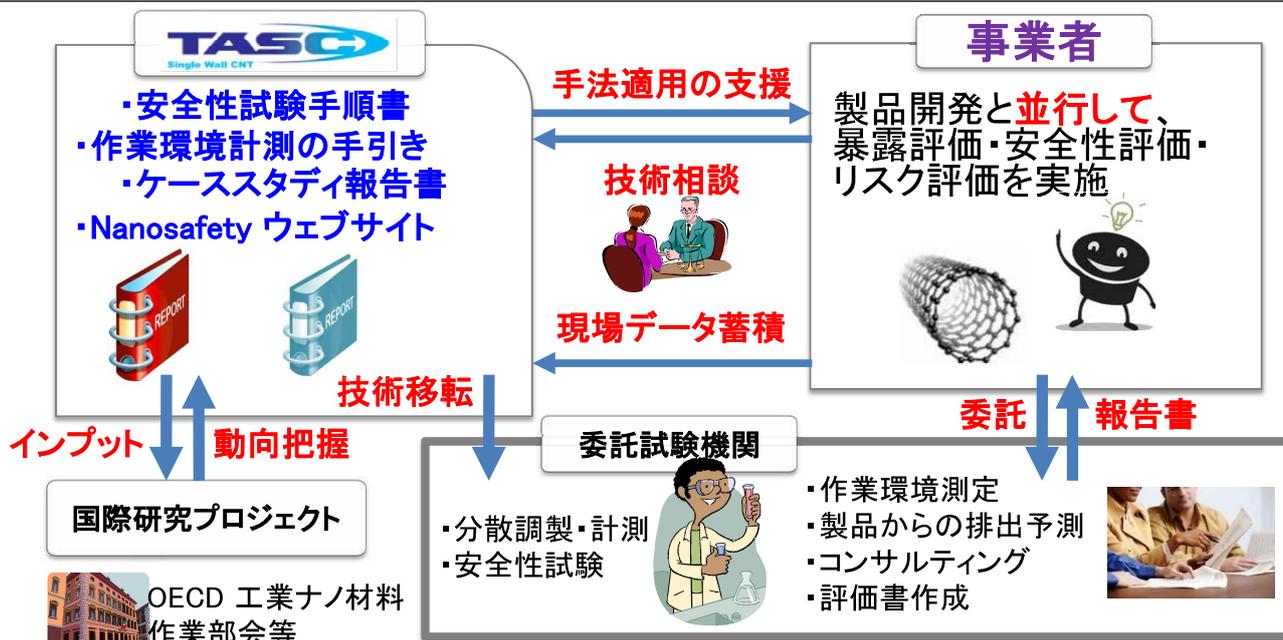
- ・安全性試験手順書 ダウンロード+冊子配布数>1500
培養細胞試験用のCNT分散液調整方法をOECD国際試験所間比較プロジェクトへ紹介
- ・作業環境計測の手引き ダウンロード+冊子配布数>1400
- ・プレス発表「カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成」(平成25年10月29日、化学工業日報他8紙に掲載)
- ・ケーススタディ報告書配布数 SG版:220、eDIPS版:80(ダウンロード計数せず)
CNT資料提供事業者に**安全性情報**として添付
スーパーグロース単層CNT版は、事業者の工場立地に係る自治体の環境審議会に参考資料として提出され、認可に貢献。
- ・技術相談36件、現場調査に伴う助言3件→**手引きに基づき日常管理を実施**
- ・活用実績
事業者から試験機関への分析依頼:3社16件
事業者による計測装置の購入及びレンタル:11台

今後の計画

ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

成果の実用化

- ・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の普及活動により、CNTの適切な安全管理と応用開発の促進を支援
- ・国際機関(ISO やOECD)からの情報収集および情報発信を継続



今後の技術開発

事業者の安全管理に関するニーズ調査の結果

製造工程及び製品における安全性研究へのニーズ
摩耗等で発生する微粉の生体影響
複合材料から飛び出してくるCNTがあるのかないのか、どのような形で出てくるのか。複合材料の廃棄指針。
CNT複合材料における皮内試験、急性全身毒性試験、細胞毒性試験、感作性試験、埋植性試験、復帰突然変異試験
CNTに残留する金属の安全性への影響。コーティングの摩耗に伴ってCNTの飛散がどれほどなのか。CNT濃度と飛散量について。
製造現場における簡易な作業方法。CNTの飛散に対する有機溶媒を使う際の指針。製品からの摩耗による飛散。最終処分方法。
e-DIPSの直径が変わり物性値が変われば安全性が変わるのか。移送搬送中の飛散対策。
分散液の取扱指針。乾いた時の飛散。摩耗層の影響
練り込んでしまえば露出したり単独で飛散する心配はないと考えている
クローズド化した系から本当に出ないのか
飛散した粉じんなどの環境測定が簡便にできる方法。材料の廃棄方法。

- ・CNT複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念
→CNT複合材料からの飛散物の測定・評価方法の開発
- ・CNTの物性の違いによる生体影響
→動物試験のための試験設計や準備方法の手順も加えた安全性試験手順の拡張
- ・実用化への期待が大きいナノ炭素材料のケーススタディ

参考資料 1 分科会議事録

研究評価委員会
「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」
研究開発項目①-1~3、②-1-1、②-3-1~3-3」(事後評価) 分科会
議事録

日 時：平成27年9月11日(金) 9:30~18:00

場 所：WTC コンファレンスセンター(港区浜松町世界貿易センタービル3階) Room A

出席者(敬称略、順不同)

<分科会委員>

分科会長	阿知波 洋次	首都大学東京 大学院 理工学研究科・理工学系 客員教授
分科会長代理	荻野 俊郎	横浜国立大学 大学院 工学研究院 知的構造の創生部門 教授
委員	吾郷 浩樹	九州大学 先端物質化学研究所 融合材料部門 准教授
委員	岩橋 均	岐阜大学 応用生物科学部 教授
委員	近藤 勝義	大阪大学 接合科学研究所 複合化機構学分野 教授
委員	角田 裕三	有限会社 スミタ化学技術研究所 代表取締役
委員	豊國 伸哉	名古屋大学 大学院 医学系研究科 病理病態学講座 生体反応病理学/分子病診断学 教授

<推進部署>

山崎 知巳	NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部	部長
井上 貴仁	NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部	主任研究員
賀川 昌俊(PM)	NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部	主査
小森 浩	NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部	主査
小久保 研	NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部	主査

<実施者※メインテーブル着席者のみ>

湯村 守雄(PL)	技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構 CNT 事業部	PJ 本部長
本田 一匡(SPL)	技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構 CNT 事業部	PJ 副本部長
島 賢治(SPL)	技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構 CNT 事業部	PJ 副本部長
長谷川 雅考(SPL)	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	PJ 本部長
上島 貢(TL)	技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構 CNT 事業部	
飯島 澄男	名城大学 教授	
篠原 久典	名古屋大学 教授	
中嶋 直敏	九州大学 教授	
遠藤 真	東レ株式会社 複合材料研究所	所長
本田 史郎	東レ株式会社 化成品研究所	所長
清家 聡	東レ株式会社 複合材料研究所	
上森 秀明	住友精密工業株式会社 研究部	部長
伊藤 洋平	住友精密工業株式会社 研究部	アシスタントマネージャ
梅野 正義	中部大学 研究推進機構	客員教授
曾我 哲夫	名古屋工業大学 大学院工学研究科未来材料創成工学専攻	教授

児島 清茂 日本ゼオン株式会社 特命 X1 プロジェクトグループ リーダー

<評価事務局等>

井関 隆之 NEDO 技術戦略研究センター 研究員
佐藤 嘉晃 NEDO 評価部 部長
徳岡 麻比古 NEDO 評価部 統括主幹
坂部 至 NEDO 評価部 主査

議事次第

(公開セッション)

1. 開会、資料の確認
2. 分科会の設置について
3. 分科会の公開について
4. 評価資料の構成について
5. プロジェクトの概要説明
6. プロジェクトの詳細説明
- 6.1 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

(非公開セッション)

- 6.2 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
- 6.3 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
- 6.4.1 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発 (その1)
- 6.4.2 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発 (その2)
- 6.5 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 (住友精密工業)
- 6.6 研究開発項目①-2 導電性高分子複合材料の開発
- 6.7 研究開発項目①-3 単層 CNT 透明導電膜の開発
7. 全体を通しての質疑

(公開セッション)

8. まとめ・講評
9. 今後の予定
10. 閉会

議事内容

(公開セッション)

1. 開会、資料の確認

- ・配布資料確認 (評価事務局)

2. 分科会の設置について

- ・研究評価委員会分科会の設置について、資料1に基づき事務局より説明。
- ・出席者の紹介 (評価事務局、推進部署)

3. 分科会の公開について

- ・阿知波 分科会長が議事進行
- ・事務局より資料2及び3に基づき説明し、議題6.「プロジェクトの詳細説明」を非公開とした。
また、事務局より資料3に基づき、分科会における秘密情報の守秘及び非公開資料の取扱いについての、捕捉説明があった。

4. 評価の実施方法及び評価報告書の構成

評価の手順及び評価報告書の構成について、事務局より資料4-1～4-5の要点をまとめたパワーポイント資料に基づき説明し、事務局案どおり了承された。

5. プロジェクトの概要説明

- ・説明
事業の位置付け・必要性、研究開発マネジメント、研究開発成果及び実用化、事業化の見通しについて推進部署(賀川PM：NEDO電子・材料・ナノテクノロジー部主査)及び実施者(湯村PL：技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)CNT事業部PJ本部長)より資料5に基づき説明が行われた。
- ・質疑応答

【阿知波分科会長】 この議題5では、概要の説明がありましたが、このあと技術的な詳細に関しては非公開セッションで、さらに詳しい説明がありますので、この部分では全体としての事業の位置付けや必要性、マネジメント、それから成果の全体的な概要等に関して、ご質疑を宜しくお願いします。

【豊國委員】 8月25日の現地調査会のときにも議論があったかと思うのですが、このタイトルの「低炭素社会を実現する」というところです。私はこちらの方面に関しては素人に近いと思うのですが、これは電気の使用量、エネルギーの使用量を減らすという解釈なのでしょうか。そこのところのコンセプトを少しご説明いただきたいと思います。

【湯村PL】 このCNTはいろいろな優れた特性を持っています。省電力、省エネという意味では、まずトランジスタではシリコンより使用電力が少ないものができています。いろいろな複合材をつくる上で、性能が向上することにより、それらの使用量を減らしたり、強度が増したりすることで、軽量化が進みます。それらが結果としてこういった低炭素社会をつくる上で非常に貢献をするというのがこのプロジェクトの大きなミッションであると考えています。

【豊國委員】 低炭素社会という言葉の定義になるかと思うのですが、これは二酸化炭素を出さないということで宜しいのですか。

【湯村PL】 低減するということです。

【豊國委員】 それをできるだけ低減する。エネルギーを効率よく使うという解釈ですね。

【湯村PL】 はい。このナノカーボンの素材を使うことによっていろいろな産業面での軽量化、電力使用量低減、省エネ化が進むものだと考えております。

【豊國委員】 有難うございます。

【阿知波分科会長】 他に如何でしょうか。

【近藤委員】 説明の中で想定していた計画よりも早くできたという報告があったと思います。他方、目標値に対しては恐らく大幅に性能が上がったという意味で、時間というよりも性能、質が向上したという良い面があったと思います。知りたいのは、どうしてそのようなことが達成できたかというのが一つです。もう一つは、残念ながら目標未達だったというようなコメントもグラフィエンの合成か何かのところの一つあったかと思ひます。それはそもそも最初の目標のハードルが非常に高すぎたのか、失礼ながら最初の目論見が甘かったのか、よくよく考えると理屈に合わないことをしようとしていたのか、その辺の要因解析の結果、良い面と悪い面についてのコメントをいただければと思ひます。

【賀川 PM】 成果の前倒しに関しては、初年度が 15 億円の予算になっています。当初の計画では、これは 5 年目まで 15 億円を投入する予定でしたが、補正の予算を入れて 2 年目、3 年目、大きく予算を投入しています。こういった関係から成果が非常に早く出たと考えています。あとグラフィエンですが、これは採択のときにショウノウを原料にしました。ショウノウは資料 16/51 頁の図に示してありますが、もともと 5 員環を持っており、これがどのように製膜に作用するか、実際に他のウレタン等の原料に比べて、実際に本当に優位性があるのだろうかということをトライアル的にやろうということで、こちらのテーマは入れました。ただトライアル的なものでしたので、ステージゲートを設けて、期日までにある条件で作製することで実施しましたが、このときまでには目標が達成できませんでした。目標達成というのは、ショウノウの優位性を示すということで、こういうかたちでは終わりましたが、装置を譲渡して、独自に開発を促し、その後も検討を続けていただきました。今日お話があると思ひますが、現時点ではかなりいい成果があると認識しています。以上で宜しいでしょうか。

【近藤委員】 最初のお話で、要は研究費を大幅投入すれば達成したというだけでは、多分無いと思ひます。もっと知恵があって、その実現したかったことに、結果的に現れたということですね。

【湯村 PL】 はい、マネジメントはそこがポイントになると思ひますが、非常に上手く行って成果が出そうなものに、その経過を見ながら、そのポイントで予算を重点的に投入するというのがマネジメントで非常に大事なところですね。今回はそういった意味で加速財源の投入はタイムリーに、そして適切に行われましたので、こういう進展ができたと思ひています。また研究開発の全部が必ずしも上手く行ってない。これは研究開発では当然だと思ひます。全てのテーマが全部できるというのは、研究開発においてはありえないと思ひています。このショウノウの研究に関しても、非常に難しいテーマを実施されたものです。これは中部大学で非常に熱心にやっていただきましたが、いろいろな課題を残したままですので、今後も中部大学で検討を続けられていくということで、これも必ず成果を上げていただけるものだと私は期待しています。

【角田委員】 資料 36/51 頁で、試料を提供したケースが全部で 112 件です。それで実際に評価した、つまり評価試料 B のほうは 93 件。ところが実際に助成とかそういうところに繋がったのが、最終的には今 15 件ということですか。

【湯村 PL】 助成以外に TASC 組合員でフォローした 13 件、新規が 14 件、これは実質的にまだ企業のほうで継続されています。助成には応募されておませんが、そのようなかたちで開発を継続されています。これは 112 件のほうから見れば、私は過去の幾つかのプロジェクトにもサンプル提供しましたが、今回はフォローをきっちりしたことと用途技術、利用技術を私どものプロジェクトの中で開発してその技術指導も進みましたので、これはかなり歩留まりが高いと思ひます。

【角田委員】 その歩留りをもっと上げたいということで、グリーンで書かれたところが、いわゆる当初の目的ではなくて未達だったということですね。この会社が提案されているこのテーマに関しては、この材料を使ってこういうふうになれば、TASC がアドバイスしたとか、そういう例はあるのでしょうか。

【湯村 PL】 それは全部ブルーのところに含まれています。このグリーンのところは、市場、コスト、安全性で

断念した部分、それから特殊プロセスのためちょっと難しいものです。情報が全く開示されないものもあります。この情報が開示されれば、ある程度我々の技術がどのように貢献できるか、判明する可能性があります。単層 CNT の用途として、そもそもこれは不適合なのではないかというのが 23 件あって、そういうものは我々のほうでフォローを含めてもできないかと思います。この情報開示されなかった部分と、コストや安全性の面で断念された会社については、これからフォローすれば、さらに継続を考えていただける可能性はあるとは思っています。

【角田委員】 そうですね。そういうところでまず非常に関心を持ったけれども、明らかにできないという問題と、こちらからきちっと、あるいは向こう側からの情報のキャッチボールができれば、もっと進むような感じがしています。

【湯村 PL】 そういう意味で、この技術普及のために TASC から 2 人の方に、精力的に企業とお話しをしていただきました。研究者のほうでも何度もお話しした結果、ここまで来ることができました。情報開示をしてくれないというところはなかなか手ごわくて、これは難しいと思っています。

【角田委員】 そうですね。有難うございます。

【荻野分科会長代理】 助成事業に発展したものが非常にたくさんあって、大変すばらしい成果だったと思います。お聞きしたいのは、やはりこういう事業を始めるにあたって、どういうところに応用、事業化ができるかということをいろいろ調査されたと思うのですが、そうした中でどのぐらいの割合でそれが実現しているか、資料 36/51 頁の青で囲ったところには当初想定しなかった思わぬ用途も何か出てきたのではないかと思います。それはどういうものがあつたか、その辺の割合、あるいは当初予測で思ったとおりに事業化に向かったか、あるいは当然進むと思っていたのに行かなかったもの、思わぬ提案があつて実現したもの、それらがどういふ割合で事業化されているか、お聞きしたいのですが。

【湯村 PL】 上手くいかなかったのは、グリーンの数値だと思っていたら良いのですが、思わぬ性能が出たというのは、この中にあります。それは今全部含めて、期待想定以上のものが出てきたのは、3 件ほどあります。これを当初の期待と比べて多いか少ないか考えたときに、このサンプルの前に別の事業で 200 件ぐらいサンプルを配ったことがあります。そちらのほうで事業化というのは 10% も見つかりませんでした。それから考えても、今回のサンプルが CNT の粉だけではなく、こういった複合材、分散液などに関して行ったおかげもあると思います。この 34 件、37 件を含めると 4 割近い。企業で 90 ですから、5 割弱ぐらいのところまでできているのは、結構歩留まりが高いと言いますか、予想より展開がしっかりと企業に使っていただけたと感じています。

【荻野分科会長代理】 そうしますとやはり委託事業の中でかなりの部分までやっておかないと、事業化には行かないということですか。

【湯村 PL】 はい、実はそうなのです。紹介しますと、実用化する上で、量産から構造制御、分散、複合化、部材、こういうプロセスを経ることがあります。このプロセスの中で単層 CNT は絶対に優位を有する素材、部材としてやらなければいけません。そして安全としてやらなければいけない。これがこのプロジェクトの CNT を実用化する上での私たちのコンセプトです。そのためにはこの CNT の素材メーカーがあつたとしても、その中間加工メーカー、部材メーカー、そして用途メーカーがあります。これらについて、私ども TASC の技術を中間加工メーカーに対して技術移転によって育成しないとイケない。そして用途企業にエンド部材を提供する。こういう流れを確立しないと新素材はユーザで最終製品にはならないと考えました。そのために中間加工メーカー、部材メーカーへの技術移転を積極的に行って、分散液を配布した会社に対しては、その分散液をどうやって作っているのかということで、私どもが使っている分散用の機材、そして分散用のノウハウ、NDA を結んだ上で、技術移転しました。その結果、中間加工メーカーからは非常にご協力をいただいて、先ほどご紹介したような助成事業につながったケース、継続して自社企業での開発に進められたケースがあります。

【荻野分科会長代理】 どうも有難うございました。ここが重要だと思いました。これを入れておくべきですね。

【湯村 PL】 後からこれは配布させていただきます。

【岩橋委員】 特許は出されているという話は出てきていましたが、ここで聞くことではないかもしれませんが、それならば後でも良いのですが、戦略というのはどうなっているのか。それと国際標準との絡みで国としてどういう戦略を立てているのか。これは国のプロジェクトですから、俺は国の何を担っているのだということを知りたいと思います。

【湯村 PL】 日本の産業の育成、日本の国力の強化、これが私たちの役割だと思っています。そこでそういう特許戦略と国際標準化戦略、どうバランスさせるかというのは非常に高度なマネジメントになると考えています。特許戦略に関しては、賀川 PM より説明がありましたように、このプロジェクトそのものが当初オープンイノベーション、いろいろな企業の方に使っていただく共通基盤技術を開発するというで出発しました。それならば全部公開にして特許を取らなくても良いのではないかと考えられますが、それでは逆に一部の企業に独占を許す、競争相手、特に国外の企業等に独占される可能性があります。そうならないように基本的な特許については取得をする。自社で実用化しないにもかかわらずその特許だけを取得して、他社の実用化を阻害するとか、そういうことが起こらないように、用途開発する企業が自社で開発しようとしたときに、大事な水路を確保するための特許は出願しました。そして国際標準化とのバランスですが、国際標準化については、ISO/TC229 で私どもはいま見直しをしていますが、最初に評価技術、CNT の品質をどのように評価するか、そういった評価技術のほうの標準化を進めました。そうするといろいろな国の CNT の品質を評価したときに、その方法で評価すると、評価の良い CNT、悪い CNT が自然に明らかになります。それが行き過ぎて、日本の CNT は良い、だから日本の CNT のグレード付けをしようとすると、各国の CNT メーカーから猛反対が出ます。ですから標準化を進めるのは、そういう評価方法のところを進めることで、結果的に日本の CNT の優位性が出てくると思います。今後の国際標準化をどうやって進めるかについては、さらに用途とか、ユーザのところでは標準化を進めたほうが日本の企業の利益になる部分については、積極的に標準化を進めていくべきだと考えています。

【岩橋委員】 ぜひこのグループで、そういうリーダーシップを取ってやっていただきたいと思います。有難うございます。

【角田委員】 私は長く民間企業と材料開発から製品開発までを一貫してやってまいりました。そういう意味で、まさに素材から部材、最終製品という流れは非常に理解しやすく、こういうスタンスで、特に川下のほうからの見方が非常に重要になってくると思います。私自身は、実はマルチウォールの CNT を中心に用途開発を始めてきて、マーケット、ターゲットを決めると比較的製品になりやすい。まだまだ小さいですけども、そういう意味で先ほどの実際に助成事業として動いている中で、樹脂とかゴムという複合材料と、もう一つは金属、特にアルミ、次は銅とか、そういうものとの複合材料があると思うのですが、もう一つ忘れてはならないのは、無機材料だと思います。当然のことながら無機材料の世界は、これからも非常に大事な大きな世界の産業をリードするような材料です。特に電池関係の分野ですが、こういうところのものが多分に先ほどのグリーンで書いてあるところの中にあつたのではないかと思います。やはり有機材料、金属材料、無機材料というこの中のお臍の部分に、私は MWCNT、SWCNT を含めたものがあるというスタンスで取り組んでおりますので、そういうところは実際にはありませんでしたでしょうか、あるいは水面下で、どこかの企業等がやっているということなのではないでしょうか。

【湯村 PL】 無機材料の中でセラミックスに CNT で導電性を与える用途はどうかといった場合、おもしろそうだと思いますし、これは行けるのかと思いましたが、意外と需要がありませんでした。セラミックス材料で、たとえば炭酸塩溶融型の燃料電池の電極に使えるというのがありますが、もともと導電性のあるセラミックスがありますので、そちらのほうがいかなる環境面で優れているということでした。今回、CNT と銅の複合材料の出現を見ると、いろいろなプロセス、作り方によって従来の無機材料、セラミックス材料を

超える材料ができるのではないかと、私も可能性を感じています。その辺は今回サンプルを配布した企業からみて、直ちにこれはというのは無かったのですが、何らかのプロセシ的なイノベーションなり、作り方、構造的なアドバンテージを持つものが出てくれば、これは非常に大きなマーケットが期待できるのではないかと考えています。

【豊國委員】 先ほどの岩橋委員の議論の続きでごく短い質問です。資料 8/51 頁の特許公開件数のところですが、CNT は最初日本がトップだったのに、だんだんと減ってきています。これは重要なものは押さえていると考えてよろしいのでしょうか。

【湯村 PL】 はい、私は 20 年以上 CNT の開発に携わっていますが、最初のころ CNT の特許は非常に取りやすかった。CNT という名前を入れて特許を出せば、ほぼ成立しました。最初の 10 年ぐらい、1990 年代はそうでしたが、90 年代後半から 2000 年にかけて特許が非常に取りにくくなりました。さらにまた競争相手もたくさん出てきました。そのころから特許を出す上で何が必要かという、いろいろな特許紛争で裁判になったときに勝てる特許でなければいけない。確実に市場を世の中で押さえられる特許にしなければいけない。そういう観点から見たときに、特許も網羅的に出すよりも、ポイント的に大事な特許、強い特許を出すことが戦略として非常に重要だということで、このプロジェクトが始まるころには、私たちが出す特許は、かなり強い特許で、しかも根幹を押さえる特許にしています。

【阿知波分科会長】 よろしいでしょうか。だいぶ時間が迫ってきてしまいましたので、技術的な問題に関しましては、このあとでまた説明がありますので、そのときに関連して質問していただければと思います。それではこの議題 5 に関しては、以上で終了したいと思います。

6. プロジェクトの詳細説明

6.1 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

・説明

ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立について実施者（本田 SPL：技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構（TASC）CNT 事業部 PJ 副本部長）より資料 6.1 に基づき説明が行われた。

・質疑応答

【阿知波分科会長】 それでは質疑を宜しく願いいたします。

【豊國委員】 安全性の件で、特に飛散性とか非常に細かなところまでやっていると思いますが、国家プロジェクトとしてやっている以上、国民のナノ材料への恐れを払拭する必要があると思います。それに関しては WHO の下部機関である IARC が昨年 10 月末に出した、MWCNT-7 が possibly carcinogenic である、即ち Group2B と決められたということを、今後手順書等にも記載していただく必要はあるのではないかと思います。発がん性があるから使ってはいけないということは全くないと思います。ただ、どういったものが危ないかということ、特に工場で働く方などに良く説明をして、それなりのプロテクションをすることが重要だと思います。ですから MWCNT-7 を今後使ってはいけないということは全くなくて、非常にケアをして使えば良いのではないかと私どもは考えています。今までの IARC などの文書を読んでみても良いと思いますが、やはり MWCNT の場合、重要なのは直線性、結晶性、それからその直径に尽きるかだと思います。そのような解析から、これはヒトですので動物よりも非常に寿命が長い、ということでやはり中皮腫の危険性を、その手順書に少しは入れていただいたほうが良いのではないかと考えています。使っている細胞についても、できましたら中皮細胞自身も使っていただいたら良いのではないかと考えていますが、如何でしょうか。

【本田 SPL】 コメント有難うございます。このケーススタディ報告書に IARC の結果を取り込んでいくこと

は、実は最新のバージョンではやっています。ここは不親切で申し訳なかったのですが、この事業の成果ということですので、この事業の終了時点で作成した第2版を出させていただきます。IARCの結果はその後ぐらいに出てきています。ですので、それは最新のバージョンでは取り込んで紹介していくようにしたいと思います。ご指摘いただいた、どのようなマルチウォールというかCNTの形状が危ないと思われるだろうか、ということに関しては、現在、その辺も少し記述しており、きちんとしていきたいと思っています。一つは繊維病原性仮説ということだと思いますし、その発展系と言いますか、具体例としてきちんと示されているのは豊國先生のご研究と思いますが、それも一部紹介させていただいております。ですので、どういうものに関してこういう事例が出てきたということは充実させていきたいと思っています。あとは、いわゆる中皮細胞を使うという点ですが、それは十分承知をしています。このプロジェクトの開発機関でもマクロファージを中心にやってきたわけですが、それは、とにかく肺への炎症を見ることを最初に主眼に置いたもので、いわゆる白血球のほうをやりました。確かにご指摘の中皮細胞も大事だと思います。やってみようかという話もあったのですが、残念ながら時間的に間に合わなかったということがありますので、今後の課題とさせていただきます。きちんとつくってきた分散調製方法は、中皮細胞の系にも使えますので、そういうものを取り入れて中皮細胞の評価系をつくっていくことは、それほどハードルは高くないのではないかと考えています。最終的に中皮腫が起きるかどうかが、発がん性についてどうかということ、詰めたほうが良いというご指摘かと思えます。それはもちろん非常に大事な点だと思います。われわれのプロジェクトでは、まずは簡便な評価系をつくることに注力してきましたので、あと動物試験も、そういう培養細胞系が動物試験と対応が取れているかということを確認するというところで進めました。恐らくその先に、その次のステップとして、はたして発がん性があるかどうかを突き詰めるというプロセスがあるのかもしれない。それなりの規模と時間がかかるような試験も考えなければいけないかもしれませんので、今後の課題ということにさせていただきます。そういうものを全然排除しているわけではありません。そういうことでは事業者の中で、実際に中皮腫が出るかどうかを確かめたいというご相談もありましたので、それに関しては中皮腫を検出しやすいように腹腔内投与試験もしたら良いということで、実際にその事業者は実施されたという例もあります。結果はあまりリマーカブルなものではなかったのですが、我々も中皮へCNTが移行していくというプロセスを見ようというアプローチも若干いたしました。それは今後の課題にさせていただきます。

【阿知波分科会長】 宜しいでしょうか。他に。

【近藤委員】 最後のほうのコメントで、確かに *in vitro* と *in vivo* の相関を見ることは最終目標で、できれば閾値をつくりたいということにチャレンジされていると思っているのですが、実は我々も同じように生体内に入れる材料のアレルギー反応を見るときに、やはり費用と時間がすごくかかります。ですからご提案のように *in vitro* で何か簡易な試験でスクリーニングできるという方法があれば一番良いと思います。今日のお話の中で、その指標の大小の比較は良いのだけれど、それが本当に使えること、一つのスクリーニングに使えることの検証が欠けているのではないかという気がしました。と申しますのは、例えば明らかにこの物質はNGである。先ほど豊國先生がおっしゃったようなIARCがGroup 2Bではなくて、Group 1で出しているような発がん性の恐れありの物質を、この試験で評価したら、それもスケールのナノスケールに合わせて、具体には確か結晶性シリカだと思うのですが、そういったもので評価するとこの試験で明らかに優位に数字が大きくなるというデータは取れないのでしょうか。

【本田 SPL】 発がんに至る過程は、非常に時間がかかるプロセスになります。今おっしゃった結晶性シリカは、また少し変わった挙動を示します。最初のうちは炎症反応みたいなものは殆ど出ない。でも確か半年ぐらい経つと突然反応が出てきて、そしてがんに至るというプロセスをたどる。そういう発がん性の有無をこの *vitro* 試験で見ようとするのは、残念ながらちょっと限界があると思っています。というのは、培養細胞試験系は、先ほども出てきましたが、数日間の試験で行います。これは、動物試験の初期の反応に主に対応

していると考えています。したがって非常に長期の反応を見ることに関して、この試験系では発がん性の有無を判断するところまで荷を負わせるのは、ちょっと荷が重いと思います。あくまでこの方法はスクリーニングとして使う。しかも炎症がどれだけ起きるだろうかというそのポテンシャルを相対的に調べる。背景データとして、一部の多層ナノチューブとか単層ナノチューブについては動物試験を実施して、そういうものとの比較データとして動物試験と培養細胞試験の初期の結果は持っていますので、見比べることによって新しい材料の反応が相対的にどうなのか、強いのか、弱いのか、同程度なのか、そういうことで最初のスクリーニングに使うことかと考えています。ティアード (Tiered) アプローチと言いますが、そういう使い方をさせていただくのがこの方法のコンセプトです。そうご理解いただければと思います。したがって発がん性を見る云々というのは、非常に難しい話になってくるので、はっきり申し上げて、それを培養細胞系でというのはなかなか難しいと思います。

【近藤委員】 分かりました。そのときに閾値というのはどうされるのですか。相対的に見るというときに、一つ参考閾値がほしいと思うのです。

【本田 SPL】 参考閾値としては、前のプロジェクトで、これをきちんと決めているわけですが、最初 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ です。ですからこれより厳しい管理をすべきか、あるいは緩くていいということは多分ないと思うのですが、どの程度で良いか、そういう使い分けに使っていただこうと考えています。

【阿知波分科会長】 他に如何でしょうか。

【岩橋委員】 今のことと絡んでくるのかもしれませんが、毒性試験をやったときに、殆どの場合毒性がありましただけで終わってしまっていて、そのメカニズムなどが全然分からずに予測で終わってしまっていることが多い。特に産総研でできることは、キャラクターゼーションをきちんとすることだと思うのですが、そういった将来的な方向性として、今回は良いと思うのですが、そういう責任を果たしていくことがあるのかどうか。何を言いたいかという、ちゃんとしたキャラクターゼーションをした上で、メカニズムを解明するのだという気概を産総研に求めたいということがあるので、それに対して応えてほしいというのが一つです。それから、全くそれとは関係ないのですが、実際に現場で計測しているときに、アンダーセンのような粒子を粒径で分けるような装置を使って確認しているかどうか、現場を見ているかどうかということを教えてください。

【本田 SPL】 後のほうからお答えしますと、それは見えています。実際にサンプリングを行って粒径分布を電顕などで観察して見えています。この現場ではどのくらいのものが、どの程度飛んでいるかを押さえた上で、あれは一緒くたに出てきてしまうわけですが、ただしそれは正確な試験と相関していますので、日常的にはその相対的な変化で、プロセスが何かおかしくなっているか、日常と変わらないか、管理に使ってこういう考え方でやっています。それは最初にはきちんと見えています。メカニズムの解析に関しては、ご指摘の通りで、期待していただいて有り難いと思います。いまは試験評価方法を作成して、事例が積み重なってきているところです。ただし先ほど申しましたが、マルチウォールとシングルウォールに関して調べていると、特に遺伝子発現のところは違うので、それがはたしてマルチとシングルの、いわゆる生体反応発現が違うのかということに関して、このプロジェクトを離れた課題としてやってもらったら良いかなと考えています。せっかく担当者が来ているのでよろしいですか。藤田さん一言どうですか。

【藤田 (TASC)】 実施者の産総研、藤田です。本田から回答したことについては概ね正しいと思っています。最後のところで、マルチウォールの話が出ましたが、私たちは単層 CNT だけではなくて、三井の製品も含めた数種類のマルチウォールの CNT に対しての細胞試験、また一部ですが動物試験を実施しています。こうした中で単層 CNT、あるいは多層 CNT の中で現象の違いなどを見ながら、今後のプロジェクトの中で結果を出してメカニズムの解明をしていきたいと考えています。

【岩橋委員】 追加でお聞きしますが、今回は完全にヒトの暴露しか想定されていないと思うのですが、環境に出たときの環境に対する影響、環境生物に対する影響、あとリサイクルの問題、そういった将来的なところの

視点はまだ次のポイントなのでしょうか。

【本田 SPL】 一つは、計測が非常に難しいということがあります。作業環境でも、実は感度的に割とギリギリのところまで測っています。現時点ではナノ材料が環境に出て行って、そこそこの濃度があるという事象はありません。環境に出て行ったときの影響を調べるときに、計測をしなければいけないのですが、そこがないということなので、これは先の課題と申し上げたいと思います。ただし、OECDのほうで、いわゆる一般の化学物質に対して環境影響、生態影響を見るという試験方法が幾つかガイドライン化されていて、それはミジンコ、メダカなどに対して撒いてみるという話ですが、それは一応ここの試験でも行いました。結果はOECDに提出して、今年の6月でしたか、いわゆるドシエと称するナノ材料に関するいろいろな有害性情報をとりまとめた文書に収載されています。今申し上げた結果は、ケーススタディ報告書でも一部紹介させていただきます。資料30/35頁の「環境中運命」、「環境中の生物への影響」、これは文献のデータが多いのですが、あと一部、我々がやった試験の結果もここに紹介させていただきます。

【阿知波分科会長】 宜しいのでしょうか。時間も迫ってきていますが、先ほど来何度か出ているマルチウォール、あるいは他のナノ炭素まで含むかどうかというのは、このプロジェクトとして微妙なところがあります。現実には殆ど単層CNTのプロジェクトということになっており、その辺を含めて、場合によっては全体議論のところ、ナノ炭素の中にどこまでプロジェクトの評価として含める話なのかということをもう少し話しても良いかなという印象を持ちましたが、他に何か短い質問があれば。

【荻野分科会長代理】 一言でお聞きしますと、今回スーパーグロースとeDIPSが主に使われていると思います。それに対する安全指針を出しておられるのですが、これは単層ナノチューブぐらいまでは大体カバーできていると考えて宜しいのでしょうか。

【本田 SPL】 ここでは単層ナノチューブを中心に作りましたが、先行するプロジェクトでマルチウォールなどをやっています。その結果はここで紹介させていただきますが、そういうことでCNTに関しては、大体評価はカバーしたと考えています。

【荻野分科会長代理】 ここであえてスーパーグロースとeDIPSと分けておられるので、かなり違うのかと考えてしまうわけですが、それでお聞きしました。

【本田 SPL】 製造方法とか用途によって使われる事業者が違うのかなと思いついて、それで別のバージョンとして作りました。おっしゃられれば確かにそうですが、基本的な生体反応などは、似ていると言えば似ています。乱暴な言い方をすると、そんなひどい炎症が起きるものがないという点では似ています。

【阿知波分科会長】 最後に細かい話ですが1点だけ、メタリックとセミコンダクティングで炎症に差があるという話がありましたが、これは長さ方向だとか太さ方向は完全にリファインされて同じ条件下で……。

【本田 SPL】 完全にそろえることはできないのですが、それは大体同じぐらいになるように。あとそれは結果としてどういうもので評価したというキャラクターゼーションはきちんとして、その結果は残すようにしています。ご指摘のようにメカニズムがどうなのかということの前に、本当に半導体が高いのかというところ、特に生体に対して本当に影響を与えるとしたら、中長期的な影響をきちんと見なければいけないと思いますので、その辺まで観察期間を延ばした動物試験で、今影響を確認しているところです。

【阿知波分科会長】 最後の話は、多分発がん性の話と同じカテゴリーに入ってくるので、非常に時間がかかる話と受け止めています。時間が少し過ぎておりますので、大切な問題ではありますが、何かどうしてもというご質問があれば。宜しいですか。宜しければこのセッションはこれで終了したいと思います。どうも有難うございました。

(非公開セッション)

- 6.3 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【非公開】
- 6.4.1 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その1）【非公開】
- 6.4.2 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発（その2）【非公開】
- 6.5 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【非公開】
- 6.6 研究開発項目①-2 導電性高分子複合材料の開発【非公開】
- 6.7 研究開発項目①-3 単層 CNT 透明導電膜の開発【非公開】
- 7. 全体を通しての質疑【非公開】

（公開セッション）

8. まとめ・講評

【阿知波分科会長】 議題8「まとめ・講評」です。豊國委員から順番に講評を宜しくお願いいたします。

【豊國委員】 今日一日、大変勉強させていただきました。この事業自体の成果については、素人に近い私が聞いても非常に素晴らしくて、今後の日本の産業全体に大きな良い影響を与えていくのではないかと思います。今後とも、ぜひ頑張っていたきたいと思います。2000年を過ぎてからずっと問題になっている安全性にもかなり力を注いで、一定の成果を上げていると思います。特に事業者に対して情報を冊子で公開していることは、大変評価できると思います。発がん性や毒性がわからないまま社会に新しい物質が出て行っている中で、自主的にきちんと勉強していく態度は非常に重要だと思います。しかし最終的には法令や規制の問題になってきます。食品、医薬品の安全性に関する国の研究機関の方々や、あるいは化学としてこういうことをやっている方々と、チームとして緊密な連携を取りながら進めていくことが重要ではないかと思います。安全性の基準についても、グローバルにきちんとリーダーシップを取ることが重要だと思います。EU、OECD等、いろいろな会合があると思いますが、ぜひリーダーシップを取って、日本の官庁とも十分に連携を取って、日本の産業の発展に今後も頑張っていたきたいと思います。プロジェクト全体としても非常に上手く進行していると思います。

【角田委員】 先ほど講評めいたことを言ったので、あらためて言うこともないのですが、公開ということで申し上げます。私自身も材料屋の人間ですが、樹脂、ゴム、金属、無機材料という既存の素晴らしい材料の欠点を補えるカーボンナノチューブが、やっと日本の土俵に上がってきました。かなり量産もできそうです。スーパーグロス、eDIPS、半導体と金属を分けたもの、それから今日は議論になっていませんが、長尺のドロアブルなカーボンナノチューブも日本が先頭を走っています。グラフェンもここまで成果が出てきて、鬼に金棒の土台はできました。あとは着実に、製品のためにどういう材料を作り上げていくかについて、ぜひ国を挙げて取り組んでいただきたいと思います。先ほど私は苦言を申し上げましたが、そのためにはもっとPRが要ります。少し言葉は良くないかもしれませんが、上から目線で、プレス発表をしたから来るだろうというのではなくて、日本には素晴らしい中堅企業があり、職人の技を持った方がたくさんいて、日本の企業を支えているので、そういう人たちの力も巻き込む仕掛けをぜひ作っていただきたいと願っております。

【湯村 PL】 コメントして宜しいですか。昨日九州でナノカーボン実用化検討会を開きました。メンバーは必ずしも大企業だけではなくて、中堅企業の方にもたくさん参加していただいています。残念ながら私はこの会議があるので参加できませんでしたが、角田委員のおっしゃることにまったく同感です。私たちもそういうかたちで進めております。今後ともぜひ宜しくお願いいたします。

【角田委員】 私も行ってきました。

【近藤委員】 大変お疲れ様でした。それぞれの発表者の方が自信を持って説明されているのに加えて、質疑応答も非常に明確に対応していただきました。これは素晴らしい成果であることの裏づけだと理解しております。先ほども少し申し上げましたが、この優れた成果をうまく融合して、出口志向型のプロジェクトチームとして、一つでも多くの成果を早く出すという意識をさらに持って対応していただきたいと思います。それと関連して、アウトプットが出てくると海外を含めて追いかけられる側になるので、キャッチアップされないためにさらなるスピードアップを図ることと、もちろん知財戦略を上手く考えて、早くものにすることに一層の努力をお願いしたいと思います。

【岩橋委員】 CNTをはじめ、ナノ材料に関しては7~8年前から関係しています。有名になるのは毒性評価の人だけで、材料として本当に使えるのかという疑問を持ってやっていた経験がありますが、そろそろ見えてきて、この間の現地調査会でも申したように、スーパーグロースはあれだけの量ができるようになったのはすごい進歩だと思います。これからは材料を開発する人、利用する人がもっと有名になる時代になって欲しいと希望します。安全性に関しては、私自身はそんなに心配していませんが、そこまでやったかという感じを持たなかったところがあるので、特に批判的な人に「そこまでやったのか」と言わせるぐらいの検討をしても良いような気がします。戦略を練って、その中心になって、産総研として、NEDOとして、日本として世界と戦って欲しいと思います。

【吾郷委員】 私は先週韓国の国際会議に呼ばれて、そこで延世大学の先生とお話ししました。彼が言うには、韓国のファンディングエージェンシーはかなりせっかちで、もうグラフェンの次を求めていて、グラフェンは古いと言いつつあるようです。それに対してこのプロジェクトは長い間ナノチューブをやられて、とても良い成果を得ています。これは素晴らしいことで、それだけ長い期間をかけないと実用化は難しいと思います。そのおかげでナノチューブの合成技術、分離技術をはじめ、世界的な素晴らしい成果が得られていて大変良いと思いますし、グラフェンも日本を代表する成果が得られていて素晴らしいと思います。もちろん企業の方もたくさん入っていますが、お話を聞いていると、まだ継続した研究が必要だと思われます。NEDOをはじめ、それを支えて実用化あるいは事業化に結びつけていただけたらと思います。最後に評価に関するコメントです。皆さん数値目標を出して、〇が並んで良くできました、ハッピーエンドで終わりましたという感じですが、本当は、この目標設定は上手く行かなかった、これは上手く行ったというものもあるべきだと思います。今日は素晴らしい成果を見せていただき、ありがとうございました。

【荻野分科会長代理】 講評というほどではありませんが、まず、このプロジェクトは非常に成功したと思います。大変素晴らしい成果がたくさん上がったと思います。その理由ですが、普通は技術を出す側はこういう素晴らしいものがあると見せるだけで、受け取る側はこれだけでは事業化まで見通せないことから、その間のギャップがいつも言われます。しかし、このプロジェクトはそこを非常に丁寧に埋めている感じがします。午前中に出されたスライドでもありましたが、一つは技術を出す側がどうしたら使えるかというところまで良くフォローしたことが、今回の成果に繋がったのではないかと思います。もう一つは、安全性に関して目をつぶらなかつたことです。今日もその部分だけは午前中に公開でやっています。プロジェクトリーダーも言われましたが、負の部分から目をそらさずに行ったことが、事業に繋げようというところが出てきた一つの理由だと確かに感じます。さらに付け加えると、カーボンナノチューブの中で一番目立つところだけやろうと思わなかつたことが良かったと思います。1本で超高速トランジスタをつくるというように、あまり現実的でないところに目がいきがちですが、あるときは主役になろうと思わずスーパーグロースのように材料を供給する側に回るなど、現実的に実用化を進めてきたことも成功した一つの理由だと思います。大変素晴

らしい成果だったと思います。どうも有難うございました。

【阿知波分科会長】 最後に私から講評して、この部分を終わりたいと思います。私自身は一委員のときも含めて、ずいぶん昔からナノカーボンの評価に携わってきましたが、事後評価の結果については他の委員もおっしゃるように、目標設定はクリアだし、それに対する成果の出し方、見せ方、現実の問題、全てクリアではないかと思っています。委員の先生方はみんな優しいので、概ね褒めることしか言いませんでしたが、評価そのものは〇が圧倒的に多くなっています。◎が始まったのが2年前で、その意味では製造、分離、その他の部分は、中間評価で思いもかけず成果が出た部分があったという印象がありました。要するに、ときめくような結果が示されましたが、今回はそのまま順調に伸びたという気が若干します。最後に個人的な評価になりますが、私自身は基礎的な研究をずっと続けてまいりました。いつも言っているので聞き飽きたかもしれませんが、ナノチューブの本質は1本1本の非常にファインなキャラクターにあります。カイラリティー (Chirality) コントロール、長さ方向の制御、それからいくつか基礎的な部分があると思うので、このプロジェクトではなくても産総研の内部、あるいは今後 NEDO が立ち上げるであろうプロジェクト等で、その部分にも目を向けて、本当のカーボンナノチューブの良さを出す世界をぜひ実現して下さい。このチームならできるのではないかという気がします。宜しくをお願いします。

プロジェクト推進部署の部長及びプロジェクトリーダーから一言ずつお願いしたいと思います。

【山崎部長】 担当部部長の山崎です。委員の皆様におかれましては、本日一日に亘り、大変貴重なご意見、ご助言をいただきまして有難うございます。これまで NEDO はナノ炭素材料のプロジェクトを 17 年間サポートしていますが、湯村 PL からもお話があったように、ようやく成果が世の中に出始めた段階です。委員の皆様のコメントを伺っていても、これまで忍耐強く関係の皆様が取り組んできた成果だと思っています。今日はカーボンナノチューブの生みの親である飯島先生もいらしていますが、生まれてから 25 年です。ただ一方で、炭素繊維は生まれてから実用化まで 50 年ということで、まだ道半ばですので、息長く見ていかねばいけないのではないかと私自身は思っております。これまで湯村 PL のご指導、実施者の熱心な取り組みによって、一定の成果が出ていますが、日本発の材料を日本の産業の強みとして、追隨を許さない確固としたものにすべく、これからも NEDO としてサポートしていきたいと思っています。最後に委員長からお話のあった1本1本の質を上げるということと、何名かの委員からコメントをいただいた安全性については、後継プロジェクトでもしっかりやっていきたいと思っております。今日は経産省からも来ていただいておりますが、息の長い支援が必要であることをぜひご理解いただいて、われわれとともにサポートしていただければと期待しております。本日はどうも有難うございました。

【湯村 PL】 まず委員の先生方にお礼を申し上げます。長い時間本当にお疲れ様でした。朝の9時半からこの時間まで、これだけ長い会議にもかかわらず、ずっと熱心に聞いていただきまして本当にありがとうございます。今日はいろいろお褒めいただいた中でも厳しい指摘がございました。これは終わりましたが、NEDO の後継プロジェクトもございます。私どもはご指摘を真剣に受け止めて、日本生まれのナノカーボン、カーボンナノチューブ、グラフェンの産業を是非作っていききたいと思っております。今後ともご指導ご鞭撻、宜しくお願いいたします。本日は有難うございました。

9. 今後の予定

10. 閉会

配布資料

資料 1	研究評価委員会分科会の設置について
資料 2	研究評価委員会分科会の公開について
資料 3	研究評価委員会分科会における秘密情報の守秘と非公開資料の取り扱いについて
資料 4-1	NEDO における研究評価について
資料 4-2	評価項目・評価基準
資料 4-3	評点法の実施について
資料 4-4	評価コメント及び評点票
資料 4-5	評価報告書の構成について
資料 5	プロジェクトの概要説明資料【公開】
資料 6	プロジェクトの詳細説明資料
資料 6-1	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【公開】
資料 6-2	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【非公開】
資料 6-3	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【非公開】
資料 6-4-1	研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発(その 1)【非公開】
資料 6-4-2	研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発(その 2)【非公開】
資料 6-5	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【非公開】
資料 6-6	研究開発項目①-2 導電性高分子複合材料の開発【非公開】
資料 6-7	研究開発項目①-3 単層 CNT 透明導電膜の開発【非公開】
資料 7-1	事業原簿【公開】
資料 7-2	事業原簿【非公開】
資料 8	今後の予定
参考資料 1	NEDO 技術委員・技術委員会等規程
参考資料 2	技術評価実施規程

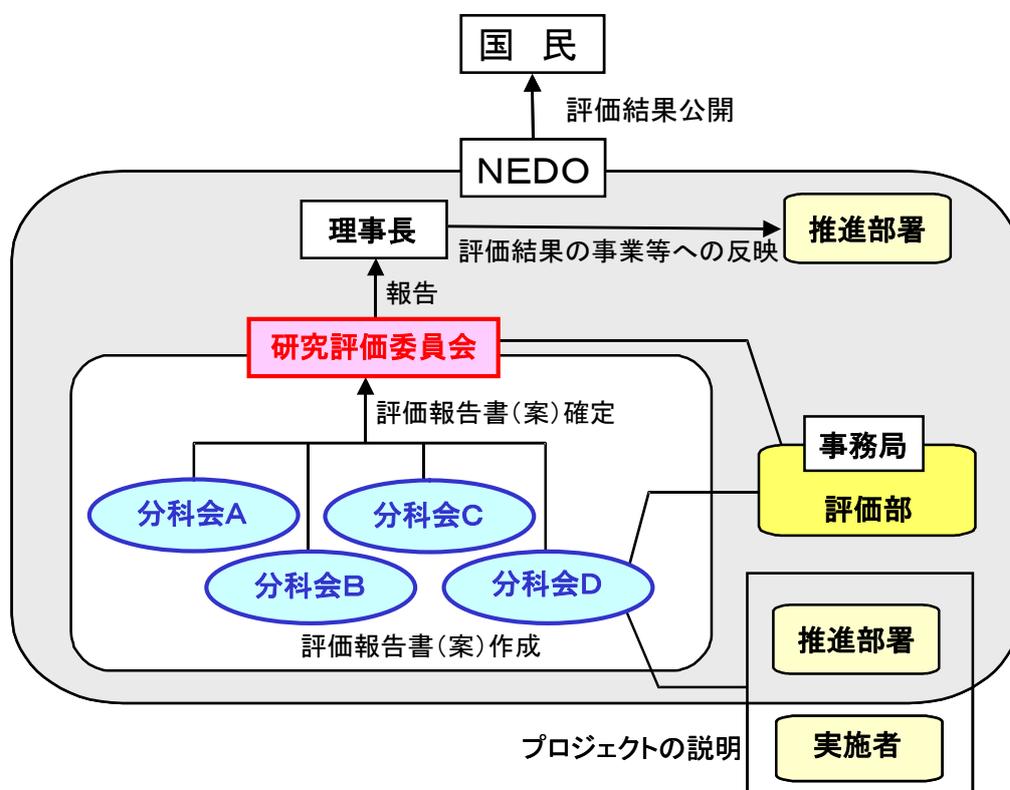
以上

参考資料 2 評価の実施方法

本評価は、「技術評価実施規程」（平成 15 年 10 月制定）に基づいて実施する。

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）における研究評価の手順は、以下のように被評価プロジェクトごとに分科会を設置し、同分科会にて研究評価を行い、評価報告書（案）を策定の上、研究評価委員会において確定している。

- ・ 「NEDO 技術委員・技術委員会等規程」に基づき研究評価委員会を設置
- ・ 研究評価委員会はその下に分科会を設置



1. 評価の目的

評価の目的は「技術評価実施規程」において

- 業務の高度化等の自己改革を促進する
 - 社会に対する説明責任を履行するとともに、経済・社会ニーズを取り込む
 - 評価結果を資源配分に反映させ、資源の重点化及び業務の効率化を促進する
- としている。

本評価においては、この趣旨を踏まえ、本事業の意義、研究開発目標・計画の妥当性、計画を比較した達成度、成果の意義、成果の実用化の可能性等について検討・評価した。

2. 評価者

技術評価実施規程に基づき、事業の目的や態様に即した外部の専門家、有識者からなる委員会方式により評価を行う。分科会委員選定に当たっては以下の事項に配慮して行う。

- 科学技術全般に知見のある専門家、有識者
- 当該研究開発の分野の知見を有する専門家
- 研究開発マネジメントの専門家、経済学、環境問題、国際標準、その他社会的ニーズ関連の専門家、有識者
- 産業界の専門家、有識者

また、評価に対する中立性確保の観点から事業の推進側関係者を選任対象から除外し、また、事前評価の妥当性を判断するとの側面にかんがみ、事前評価に関与していない者を主体とする。

これらに基づき、委員を分科会委員名簿の通り選任した。

なお、本分科会の事務局については、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構評価部が担当した。

3. 評価対象

「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（研究開発項目①-1～3、②-1-1、②-3-1～3-3）」を評価対象とした。

なお、分科会においては、当該事業の推進部署から提出された事業原簿、プロジェクトの内容、成果に関する資料をもって評価した。

4. 評価方法

分科会においては、当該事業の推進部署及び実施者からのヒアリングと、それを踏まえた分科会委員による評価コメント作成、評点法による評価及び実施者側等との議論等により評価作業を進めた。

なお、評価の透明性確保の観点から、知的財産保護の上で支障が生じると認められる場合等を除き、原則として分科会は公開とし、実施者と意見を交換する形で審議を行うこととした。

5. 評価項目・評価基準

分科会においては、次に掲げる「評価項目・評価基準」で評価を行った。これは、NEDOが定める「標準的評価項目・評価基準」をもとに、当該事業の特性を踏まえ、評価事務局がカスタマイズしたものである。

評価対象プロジェクトについて、主に事業の目的、計画、運営、達成度、成果の意義、実用化に向けての取り組みや見通し等を評価した。

「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
(研究開発項目①-1～3、②-1-1、②-3-1～3-3)」(事後評価)に係る
評価項目・評価基準

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ 特定の施策(プログラム)、制度の下で実施する事業の場合、当該施策・制度の目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断できる具体的かつ明確な開発目標を設定しているか。

(2) 研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算(各個別研究テーマごとの配分を含む)となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 適切な研究開発実施体制になっており、指揮命令系統及び責任体制が明確になっているか。
- ・ 研究管理法人を経由する場合、研究管理法人が真に必要な役割を担っているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 知的財産取扱(実施者間の情報管理、秘密保持、出願・活用ルール含む)に関する考え方は整備され、適切に運用されているか。

(4) 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化・事業化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化・事業化シナリオに基づき、成果の活用・実用化の担い手、ユーザーが関与する体制を構築しているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダーが選任されている場合、成果の実用化・事業化シナリオに基づき、適切な研究開発のマネジメントが行われているか。
- ・ 成果の実用化・事業化につなげる知財戦略(オープン/クローズ戦略等) や標準化戦略が明確になっており、かつ妥当なものか。

(5) 情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向等に機敏かつ適切に対応しているか。

3. 研究開発成果について

(1) 目標の達成度と成果の意義

- ・ 成果は目標を達成しているか。
- ・ 成果は将来的に市場の拡大あるいは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。
- ・ 目標未達成の場合、達成できなかった原因が明らかで、かつ目標達成までの課題を把握し、この課題解決の方針が明確になっているなど、成果として評価できるか。
- ・ 設定された目標以外に技術的成果があれば付加的に評価する。
- ・ 世界初、世界最高水準、新たな技術領域の開拓、又は汎用性のある成果については、将来の産業につながる観点から特に顕著な成果が上がっている場合は、海外ベンチマークと比較の上で付加的に評価する。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 大学又は公的研究機関で企業の開発を支援する取り組みを行った場合には、具体的に企業の取り組みに貢献しているか。

(2) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱(特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等)は事業戦略、又は実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(3) 成果の普及

- ・ 論文等の対外的な発表は、将来の産業につながる観点から戦略的に行われているか。
- ・ 成果の活用・実用化の担い手・ユーザー等に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

4. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて

本項目における「実用化・事業化」の考え方

実用化とは当該研究開発に係る材料・技術等を応用し、企業における製品化(E S等顧客への提供等)が開始されることであり、事業化とは当該研究開発に係る商品、製品等の販売や利用により企業活動(売り上げ等)に貢献することを言う。

(1) 成果の実用化・事業化の見通し

- ・ 産業技術としての見極め(適用可能性の明確化)ができているか。
- ・ 実用化に向けて課題が明確になっているか。課題解決の方針が明確になっているか。
- ・ 成果は市場やユーザーのニーズに合致しているか。
- ・ 実用化に向けて、競合技術と比較し性能面、コスト面を含み優位性は確保される見通しはあるか。
- ・ 量産化技術が確立される見通しはあるか。
- ・ 事業化した場合に対象となる市場規模や成長性等により経済効果等が見込めるものとなっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)がある場合には付加的に評価する。

(2) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み

- ・ プロジェクト終了後において実用化・事業化に向けて取り組む者が明確になっているか。また、取り組み計画、事業化までのマイルストーン、事業化する製品・サービス等の具体的な見通し等は立っているか。

はじめに

本「標準的評価項目・評価基準」は、「技術評価実施規程」に定める技術評価の目的^{*}を踏まえ、NEDOとして評価を行う上での標準的な評価項目及び評価基準として用いる。

本文中の「実用化・事業化」に係る考え方及び評価の視点に関しては、対象となるプロジェクトの特性を踏まえ必要に応じ評価事務局がカスタマイズする。

※「技術評価実施規程」第5条(技術評価の目的) ①業務の高度化等自己改革の促進、②社会への説明責任、経済・社会ニーズの取り込み、③評価結果の資源配分反映による、資源の重点化及び業務の効率化促進

なお「評価項目」、「評価基準」、「評価の視点」は、以下のとおり。

- ◆評価項目：「1. . . .」
- ◆評価基準：上記、各項目中の「(1) . . .」
- ◆評価の視点：上記、各基準中の「・」

評価項目・基準・視点

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ 特定の施策（プログラム）、制度の下で実施する事業の場合、当該施策・制度の目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断できる具体的かつ明確な開発目標を設定しているか。

(2) 研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマごとの配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 適切な研究開発実施体制になっており、指揮命令系統及び責任体制が明確になっているか。
- ・ 研究管理法を經由する場合、研究管理法が真に必要な役割を担っているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 知的財産取扱（実施者間の情報管理、秘密保持、出願・活用ルール含む）に関する考え方は整備され、適切に運用されているか。

(4) 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性

（基礎的・基盤的研究開発及び知的基盤・標準整備等研究開発の場合は、「事業化」を除く）

- ・ 成果の実用化・事業化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化・事業化シナリオに基づき、成果の活用・実用化の担い手、ユーザーが関与する体制を構築しているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダーが選任されている場合、成果の実用化・事業化シナリオに基づき、適切な研究開発のマネジメントが行われているか。
- ・ 成果の実用化・事業化につなげる知財戦略(オープン/クローズ戦略等) や標準化戦略が明確になっており、かつ妥当なものか。

(5) 情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向等に機敏かつ適切に対応しているか。

3. 研究開発成果について

(1) 目標の達成度と成果の意義

- ・ 成果は目標を達成しているか。
- ・ 成果は将来的に市場の拡大あるいは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。
- ・ 目標未達成の場合、達成できなかった原因が明らかで、かつ目標達成までの課題を把握し、この課題解決の方針が明確になっているなど、成果として評価できるか。
- ・ 設定された目標以外に技術的成果があれば付加的に評価する。
- ・ 世界初、世界最高水準、新たな技術領域の開拓、又は汎用性のある成果については、将来の産業につながる観点から特に顕著な成果が上がっている場合は、海外ベンチマークと比較の上で付加的に評価する。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 大学又は公的研究機関で企業の開発を支援する取り組みを行った場合には、具体的に企業の取り組みに貢献しているか。

(2) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、又は実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(3) 成果の普及

- ・ 論文等の対外的な発表は、将来の産業につながる観点から戦略的に行われているか。
- ・ 成果の活用・実用化の担い手・ユーザー等に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

(4) 成果の最終目標の達成可能性(中間評価のみ設定)

- ・ 最終目標を達成できる見込みか。
- ・ 最終目標に向け、課題とその解決の道筋が明確に示され、かつ妥当なものか。

4. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて

本項目における「実用化・事業化」の考え方

当該研究開発に係る試作品、サービス等の社会的利用(顧客への提供等)が開始されることであり、さらに、当該研究開発に係る商品、製品、サービス等の販売や利用により、企業活動(売り上げ等)に貢献することを言う。

なお、評価の対象となるプロジェクトは、その意図する効果の範囲や時間軸に多様性を有することから、上記「実用化・事業化」の考え方はこうした各プロジェクトの性格を踏まえ必要に応じカスタマイズして用いる。

(1)成果の実用化・事業化の見通し

- ・ 産業技術としての見極め(適用可能性の明確化)ができているか。
- ・ 実用化に向けて課題が明確になっているか。課題解決の方針が明確になっているか。
- ・ 成果は市場やユーザーのニーズに合致しているか。
- ・ 実用化に向けて、競合技術と比較し性能面、コスト面を含み優位性は確保される見通しはあるか。
- ・ 量産化技術が確立される見通しはあるか。
- ・ 事業化した場合に対象となる市場規模や成長性等により経済効果等が見込めるものとなっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)がある場合には付加的に評価する。

(2)実用化・事業化に向けた具体的取り組み

- ・ プロジェクト終了後において実用化・事業化に向けて取り組む者が明確になっているか。また、取り組み計画、事業化までのマイルストーン、事業化する製品・サービス等の具体的な見通し等は立っているか。

◆プロジェクトの性格が「基礎的・基盤的研究開発」である場合は以下を適用

4. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

(1)成果の実用化の見通し

- ・ 実用化イメージに基づき、課題及びマイルストーンが明確になっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)がある場合には付加的に評価する。

(2) 実用化に向けた具体的取り組み

- ・ 成果の実用化に向けて、誰がどのように引き続き研究開発に取り組むのか明確になっているか。

◆プロジェクトの性格が「知的基盤・標準整備等の研究開発」である場合は以下を適用

4. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

(1) 成果の実用化の見通し

- ・ 整備した知的基盤についての利用は実際にあるか、その見通しが得られているか。
- ・ 公共財として知的基盤を供給、維持するための体制は整備されているか、その見込みはあるか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ J I S 化、標準整備に向けた見通しが得られているか。注) 国内標準に限る
- ・ 一般向け広報は積極的になされているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)がある場合には付加的に評価する。

(2) 実用化に向けた具体的取り組み

- ・ 成果の実用化に向けて、誰がどのように引き続き研究開発に取り組むのか明確になっているか。

本研究評価委員会報告は、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）評価部が委員会の事務局として編集しています。

NEDO 評価部

部長 徳岡 麻比古

統括主幹 保坂 尚子

担当 坂部 至

* 研究評価委員会に関する情報は NEDO のホームページに掲載しています。

(http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu_index.html)

〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番地

ミュージア川崎セントラルタワー20F

TEL 044-520-5161 FAX 044-520-5162